

К. Н Е Н И Ц Е С К У

ОБЩАЯ
ХИМИЯ

К. НЕНИЦЕСКУ

ОБЩАЯ
ХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

CHIMIE GENERALĂ

de
ACAD. PROF. DR. ING. COSTIN D. NENIȚESCU

EDIȚIA A DOUA

EDITURA TEHNICĂ

București — 1963

К. Н Е Н И Ц Е С К У

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ПЕРЕВОД С РУМЫНСКОГО

КАНД. ХИМ. НАУК Д. Г. БАТЫРА,
КАНД. ХИМ. НАУК И. М. РЕЙБЕЛЯ,
КАНД. ТЕХН. НАУК Х. Ш. ХАРИТОНА и А. И. МАРИНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

ДЕЙСТВ. ЧЛЕНА АН МОЛДАВСКОЙ ССР А. В. АБЛОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1968

Данный учебник по общей и неорганической химии написан крупнейшим румынским ученым К. Неницеску, известным советскому читателю по учебнику «Органическая химия», выпущенному в русском переводе Издательством иностранной литературы в 1962—1963 гг.

Книга состоит из трех частей: «Основы физической химии», «Элементы и их соединения», «Атомное ядро». Материал отлично систематизирован, написан ясно, доходчиво. Освещены последние научные достижения в современной теории химической связи, химии комплексных соединений, химии редких газов и т. д. Удачное рассмотрение проблем — от простого к сложному, от известного к неизвестному — способствует успешному усвоению материала.

Книга рассчитана на химиков — инженеров и технологов химических предприятий, работников научно-исследовательских институтов, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Теплый прием, оказанный моей книге по органической химии в СССР, дает мне смелость предложить советским читателям книгу, являющуюся введением в неорганическую и физическую химию, под названием «Общая химия».

Настоящая книга предназначена в основном для студентов, изучающих химию, химическую технологию и родственные области знаний, каковыми являются некоторые разделы физики, биологии, медицины и др. Книга рассчитана на читателя, обладающего минимумом знаний, полученных в средней школе.

Достигнутые за последние годы замечательные успехи в химии были бы невозможны без тесного содружества с физикой. Действительно, начинающий изучение химии может уяснить материал только одновременно с освоением определенных сведений из основных глав физики, особенно касающихся строения вещества, термодинамики, кинетики и механизма химических реакций. Основной трудностью в разработке подобной книги является отбор материала, отделение второстепенного от главного. Автор старался представить важнейшие факты неорганической и физической химии по возможности самым простым способом, так, чтобы читатель получил ясное представление в целом. С другой стороны, хотя это собственно и не является обязательным для книги такого рода, в ней представлены в элементарной форме некоторые вопросы химической технологии и биохимии.

Автор хочет выразить свою благодарность Отделению общей и технической химии АН СССР за инициативу по напечатанию книги и проф. А. В. Аблову за тяжелый труд по осуществлению перевода книги. Автор благодарит также издательство «Мир» за особую заботу, проявленную при напечатании книги.

Бухарест
май 1967 г.

К. Д. Неницеску

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУМЫНСКОМУ ИЗДАНИЮ

Выдающиеся успехи, достигнутые в химии за последние годы, привели к накоплению огромного и все возрастающего количества данных и теорий в самых различных областях этой науки. В связи с беспримерным развитием химической промышленности в нашей стране за время власти народной демократии и первоочередной экономической ролью, которую призвана сыграть в будущем эта промышленность, требуются высококвалифицированные специалисты, знакомые с последними научными достижениями. С другой стороны, хорошо известна та огромная роль, которую сыграла химия в развитии таких отраслей, как строительная промышленность и переработка горнорудных богатств, а также медицины, сельского хозяйства и т. д. Автор заведомо старался, ограничиваясь определенным объемом книги, дать *введение в химию*, предназначенное служить для первого ознакомления с этой наукой на современном уровне и в доступном изложении.

Основное затруднение при написании книги заключалось в выборе материала и отделении главного от второстепенного. Как и в первом издании, появившемся в 1949 г., здесь принято, что даже в самом элементарном изложении химия не может быть отделена от физики. В отличие от первого издания главы с содержанием, близким к физической химии, помещены отдельно в первой части книги; во второй части дается описание элементов и их соединений; проблемы, связанные со свойствами и превращениями атомных ядер, рассмотрены в третьей части книги.

Особое внимание было уделено представлению электронных оболочек атомов и взаимосвязи между ними и химическими и физическими свойствами веществ. Большое внимание уделено также строению молекул и кристаллов и химии комплексных соединений.

Для того чтобы дать читателю возможность проверить правильность понимания глав по физической химии, в конце этих глав даются упражнения.

Автор выражает глубокую признательность товарищам В. Иоан, Ю. Погани и Д. Сэндулеску за плодотворное обсуждение и неоценимую помощь при редактировании этой книги.

Бухарест
1 января 1963 г.

К. Д. Неницеску

ВВЕДЕНИЕ

Окружающий мир представляется нам в бесконечном многообразии форм и явлений и познается посредством наших чувств. Познание мира облегчается и дополняется наблюдениями и измерениями. Полученные таким единственно возможным путем знания отражают существующий независимо от человека внешний мир. Достоверное доказательство реальности мира заключается в том, что на основании накопленных знаний человек в состоянии воздействовать на природу, изменяя ее самым различным, заранее предначертанным образом.

Науки о природе. Научное исследование может развиваться успешно только в том случае, если из многочисленных явлений природы внимание уделяется лишь очень немногим. Было бы, конечно, весьма желательно, если бы один и тот же ум мог охватить всю науку о природе. Но в настоящее время это совершенно невозможно, так как в связи с огромным числом накопленных наблюдений в каждой области знания для их классификации и объяснения при многообразии методов работы требуется узкая специализация.

В настоящее время существуют три *основные науки о природе* — *физика*, *химия* и *биология*, прошедшие длительный путь развития. Физика изучает строение вещества, различные формы движения материи (формы энергии) и их взаимные превращения. Формы движения, изучаемые физикой (механическая, тепловая, электромагнитная и другие формы энергии), тождественны формам движения, изучаемым другими науками (химия, биология). Химия также занимается изучением строения вещества, но в этом случае внимание направляется на характерные свойства бесконечного числа возможных видов веществ. Химия изучает свойства веществ и их взаимные превращения. Предметом изучения биологии является живая материя.

Нельзя четко провести границу между этими основными областями науки о природе. Для характеристики веществ, установления их строения и изучения их превращений в химии широко используются методы, заимствованные из физики. Во многих отношениях граница между этими двумя науками произвольна. Поэтому с целью более подробного исследования с точки зрения физики проблем, выдвигаемых химией, была создана пограничная дисциплина — *физическая химия*. В биологии тоже пользуются химическими и физическими методами. Другая пограничная дисциплина — *биохимия* — занимается химическими явлениями, в которых участвует живая материя. Такое взаимное проникновение различных областей естественных наук является важным источником прогресса.

Научный метод. Рассматривая природу во всех ее проявлениях, в течение многих поколений ученые накопили большое число фактов и наблюдений, которые составляют неизменную сокровищницу естественных наук.

В одних случаях роль человека ограничивается наблюдением *явлений* без возможности воздействовать на их развитие. В других случаях для приобретения новых знаний ученый прибегает к *эксперименту*; он создает как можно более простые условия, стараясь исключить побочные, несущественные явления. Первый метод применяется в астрономии, геологии и часто в био-

логии, второй — в физике, химии и биохимии. Экспериментальный метод благодаря своей действенности все более и более распространяется на те области, которые ранее были доступны лишь простому наблюдению. С помощью эксперимента человеку удается вызывать явления, которые сами по себе никогда не происходят в природе, но которые, безусловно, также «естественны», как и те, которые происходят самопроизвольно.

Наблюдение имеет научную ценность только тогда, когда оно приводит к обобщениям, справедливым не только для частного случая. Правильность обобщений должна распространяться в прошлое, будущее и на любое место на Земле. Изучение многих тысяч случаев на протяжении веков привело к твердой уверенности в том, что за каждым природным явлением обязательно следует другое и каждому явлению предшествуют другие, совершенно определенные явления, что в одинаковых условиях явления всегда воспроизводятся или, иначе говоря, одинаковые причины порождают одинаковые следствия. Зависимость подобного рода между двумя или несколькими явлениями называется *законом природы*. Если известен закон природы, в соответствии с которым происходит явление, то можно точно предвидеть, как оно будет развиваться. Это придает законам природы характер объективной достоверности и собственную логику независимо от наблюдателя.

Не все научные наблюдения в равной степени точны. В общем чем более сложно исследуемое явление (т. е. зависит от большого числа предшествующих явлений), тем менее точно его наблюдение, имеющее в основном качественный характер. Более общие и в то же время более простые явления, изучаемые физикой, можно наблюдать с наибольшей точностью. Их законы выражаются в количественной математической форме. Несмотря на большую сложность, химические явления также часто поддаются количественной интерпретации. Одна из основных целей химического исследования — повышение точности наблюдений и измерений с целью придания законам количественного характера. Такая же тенденция наблюдается и в биологии, несмотря на то что изучаемые этой наукой явления несравненно более сложны, чем химические и физические явления. Тот факт, что методы и результаты физики действительны в химии и биологии, служит доказательством единства естественных наук.

Если бы научный труд ограничивался наблюдением многочисленных явлений природы и установлением их законов, ученые вскоре оказались бы перед огромным количеством разрозненных фактов и были бы лишены возможности охватить их с единой точки зрения. Поэтому необходимы мероприятия по классификации и координации фактов в широком масштабе. С другой стороны, многие явления природы вследствие малых размеров объектов или из-за сложности изучаемых форм движения недоступны нашему непосредственному наблюдению и измерениям. Так обстоит дело, например, в отношении атомов, электронов и движения электронов. Во многих случаях реальность некоторых явлений можно обосновать только логически и на основании математических выводов, которые сводят большое число наблюдений в единую и общую систему. Подобное обобщение называется *теорией*. Создание теории с целью осмысливания наблюдаемых фактов — одна из существенных операций научного метода. Именно таким путем естественные науки стали в высокой степени абстрактными.

Помимо систематизации и «объяснения» наблюдаемых фактов, теории играют еще и другую роль в науке: они позволяют предвидеть новые явления, реальность которых можно проверить с помощью новых наблюдений или экспериментов. Таким образом, теория направляет эксперимент, способствуя эффективному развитию науки; без теории невозможен прогресс науки.

Наблюдения, относящиеся к явлениям и законам явлений, — неоспоримое достижение науки. Иначе обстоит дело с теоретическими представлениями о природе. История науки показывает, что по мере расширения поля иссле-

дования и увеличения точности наблюдений старые теории оказываются неполными, недостаточными или даже ошибочными. Так, газовый закон Бойля — Мариотта, несмотря на его точность в определенных условиях, — лишь частный случай более общего закона Ван-дер-Ваальса. Теория химического строения XIX в. описывает правильно, но не точно определенные свойства веществ. Она была не отброшена, а усовершенствована на основе современной электронной теории. Основанная на некоторых экспериментах, проведенных в неадекватных условиях, при использовании значительно меньшей энергии, чем необходимо для расщепления атомов, классическая атомная теория утверждала неделимость атомов. Несомненно, современные научные теории также будут претерпевать изменения и в них будут вноситься дополнения, когда эти теории не сумеют охватить в будущем все экспериментальные данные, полученные при дальнейших исследованиях.

Таким образом, наше представление о природе все больше расширяется и углубляется по мере приобретения новых знаний. Несмотря на этот кажущийся недостаток (как иногда полагают некоторые исследователи, мало осведомленные о механизме явления), научный метод представляет одно из наиболее сильных средств. Слепое бесцельное экспериментирование может лишь случайно привести к открытию новых фактов, представляющих научную ценность. Случайные открытия редки. Обычно исследователь выдвигает *гипотезу*, т. е. объяснение или интерпретацию недостаточно понятного явления. Затем он делает новые наблюдения или проводит новые опыты, которые подтверждают или отвергают его гипотезу. «Гипотеза — это моя правая рука», говорил великий астроном Кеплер. Естественно, если гипотеза не подтверждается, ее оставляют и заменяют другой; если же она подтверждается новыми наблюдениями, то приобретает значение истины. В начале нашего века еще говорили об «атомной гипотезе»; теперь реальность атомов уже не вызывает сомнения. Значение гипотезы или теории оценивается числом открытых благодаря ей новых фактов. Правильно было бы сказать: «ничто не является более практичным, чем теория». Ученый не должен отстаивать бесплодную теорию, он должен пытаться заменить ее более плодотворной, ведущей к новым наблюдениям или опытам. Таким путем он углубляет свои знания и увеличивает возможности воздействовать на природу.

Химическая технология. Различные области деятельности, имеющие химическую основу, например металлургия, керамическое и стекольное производства, выделение природных красителей и крашение тканей, пивоваренное производство, нисходят к далеким временам. Те или иные технологические процессы, неизменно передававшиеся из поколения в поколение, разрабатывались в первую очередь на основе ремесленных навыков и изобретательности их исполнителей. Прогресс происходил медленно и был обусловлен больше случайностями. Часто во многих профессиях на пути усовершенствования стояло укоренившееся стремление хранить в тайне применявшиеся методы.

Наука и технология имеют общие цели — с их помощью должны решаться проблемы, выдвинутые производством. Однако на протяжении веков они дифференцировались, достигнув высокой степени индивидуализации и специализации.

Бурное развитие современной химической промышленности стало возможным лишь благодаря проникновению научного метода в производство. Рост производства и качественное и количественное усовершенствование химической продукции зависят от точности анализа исходного сырья и конечных продуктов, глубокого знания и рационального направления проводимых процессов, контроля производства с помощью физических и химических методов и аппаратуры (которая иногда имеет очень большие размеры), применяемых для осуществления химических реакций в промышленных условиях.

Так возникла *химическая технология*, имеющая исключительно важное значение для народного хозяйства. Технология базируется на тех же явлениях, законах и теориях и использует те же методы, что и естественные науки. Как и последние, технология должна развиваться на возможно более высоком научном уровне. Все экспериментальные и теоретические достижения естественных наук рано или поздно находят применение в промышленности. По мере усовершенствования технологии сокращается отрезок времени между научным открытием и его внедрением в промышленность.

В свою очередь естественные науки получают значительные преимущества в результате развития технологии. Многие научные проблемы, которые привели к фундаментальным открытиям, были выдвинуты промышленностью. С другой стороны, многие научные исследования были бы неосуществимы, если бы промышленность не поставляла вещества, конструкционные материалы и необходимые приборы.

Таким образом, естественные науки тесно связаны с производством и благодаря этой взаимосвязи могут развиваться лишь одновременно, параллельно. Они в равной степени полезны обществу, так как служат одной цели — увеличению выпуска продукции и улучшению ее качества.

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ

С древнейших времен человек наблюдал в природе химические явления и пытался использовать их для улучшения условий своего существования. Скисание молока, брожение сладкого сока плодов, действие ядовитых растений давно привлекли внимание человека. Однако важнейшее химическое открытие доисторического периода — это использование огня. Неизвестны ни место, ни время, когда человек научился зажигать дерево и поддерживать горение. Неизвестно также, сколько времени прошло с тех пор, как человек начал использовать огонь для приготовления пищи, в гончарном производстве и для обработки металлов. К началу исторической эпохи химические и физические знания в этих направлениях находились на высоком уровне. Египтяне получали краски и косметические средства из минеральных веществ, умели добывать золото, бронзу и железо, красить ткани и изготавливать стекло и фарфор.

Ни один из народов Древнего Востока (китайцы, египтяне, вавилоняне, финикийцы) не поднялся до философского размышления о природе, свободного от мифологических представлений. Этому высшему достижению человеческой мысли мы обязаны грекам, которые в своем богатом наследии оставили нам философию природы, на которой впоследствии было воздвигнуто здание современной науки.

Греческие натурфилософы. Наибольшее затруднение, которое испытывал человек в его стремлении понять устройство материального мира, заключалось, несомненно, в бесконечном многообразии окружающего мира. Повсюду он видел самые разнообразные картины — облака, реки, землю, камни, деревья, цветы, животных. По-видимому, первый вопрос, который мог возникнуть в то время, относился к классификации столь разнообразных и многочисленных проявлений материи. Вначале ответ на этот вопрос был предельно простым. Первый философ ионийской школы Фалес Милетский (около 600 до н. э.) учил, что первичной материей, из которой возникают все объекты окружающего мира, является вода; впоследствии Анаксимен предложил считать первичной материей воздух, а Гераклит — огонь.

Эти воззрения завершились теорией Эмпедокла из Агригента в Сицилии (490—430 до н. э.), который учил, что материальный мир состоит из четырех элементов: земли, воды, воздуха и огня, которые не могут превращаться друг в друга и входят в состав всех объектов в различных соотношениях. Качественные различия между объектами в природе обусловлены неодинаковым соотношением входящих в них элементов.

Преобладающей идеей этой теории элементов была классификация веществ по плотности, начиная от наиболее плотной формы (земли) до наименее плотной (огня). (Огонь считался самой разреженной формой вещества. На различие между веществом и энергией стали обращать внимание лишь недавно; до XVIII в. теплоту, свет и электричество рассматривали как материальные среды, еще более летучие, чем газы.) Понятие элемента у греков включало представление не только о составной части, но и о качестве, свойствах. Последнее очень трудно понять современному человеку. Элементами считали свойства: холодный и влажный (вода), сухой (земля), теплый (огонь).

Греческая теория элементов сохранилась с небольшими изменениями до конца XVIII в.

Особенно интересным из-за своего сходства с современной теорией является учение об атомах Левкиппа (около 450 до н. э.) и его ученика Демокрита из Абдеры (около 460—370 до н. э.). Согласно учению одной из греческих философских школ, различные объекты сохраняют свои свойства при их делении на части: наименьшая часть листа тоже зеленая, мельчайшая капля меда тоже сладкая. Следовательно, материи присущи ее свойства. Другого мнения придерживались атомисты*. Объекты состоят из атомов — мельчайших частиц, неделимых и неизменных, образованных из одного и того же первичного вещества, но отличающихся по размерам, форме и движению. Объекты имеют различные свойства, поскольку входящие в их состав атомы смешаны и расположены по-разному. У философов-атомистов встречается и другая очень важная современная идея о сохранении материи, конкретизированная в знаменитом высказывании Демокрита: «Ничто не образуется из ничего, ничто не исчезает в ничто». Несмотря на близость к современной теории, это учение не оказало никакого влияния на практическую химию, поскольку ей не хватало экспериментальной, количественной основы. С помощью атомистической теории нельзя было ни объяснить частные явления, ни предвидеть их. Однако с развитием этой теории человек получил представление о мире, совершенно отличном от пестрого мира чувств, лишенном звука, цвета, вкуса и запаха, в котором господствуют лишь число и соотношение частиц.

Значительное влияние на более позднюю греческую культуру и особенно на философов-схоластов средних веков оказал Аристотель (384—322 до н. э.), работы которого охватывали все области науки того времени. Этот философ учил, что весь мир заполняет материальное вещество — *эфир*, который определяет порядок и непрерывность мира. Эфиру родственна *пневма*, или дыхание жизни, причина жизненных функций животных и растений. Четыре элемента Эмпедокла, по его мнению, происходят из единой первичной материи и входят в состав всех объектов в различных соотношениях. Из воды и земли в недрах земного шара в течение длительного периода времени образуются все соли, камни, руды и металлы. Эмпедокл считал, что только золото не содержит земли. Все другие металлы — серебро, медь, железо, олово и свинец — содержат большее или меньшее количество земли и поэтому не стойки к действию огня. Металлы родственны и могут превращаться друг в друга. Так, медь, сплавленная с определенной землей (безусловно, речь идет о сульфиде цинка), превращается в новый металл, желтый, как и золото (латунь). Эти идеи имеют немало общего со взглядами поздних греческих алхимиков, однако алхимики не вдохновлялись непосредственно ими. Вероятно, они были общим достоянием всей древней культуры. В своих произведениях алхимики признавали не греческих философов, а совсем другие авторитеты.

Алхимия. Впервые слово «химия» появляется в декрете императора Диоклетиана в 296 г. н. э., в котором приказывалось сжечь египетские книги о *хемеиа*, т. е. искусстве «получения» (подделки) золота и серебра. Происхождение этого слова неизвестно. Согласно широко распространенному мнению, оно произошло от названия Египта (*хемия*), о чем упоминается в поэме Плутарха («De Isis et Osiris», около 100 г. н. э.). Следовательно, слово «хемеиа» могло означать «египетское искусство». Но поскольку это слово встречается

* Из произведений натурфилософов сохранились лишь отрывки и цитаты. Атомистическое учение известно главным образом из дидактической поэмы римского писателя Тита Лукреция Кара (96—55 до н. э.) «De rerum natura», в которой изложено учение Эпикура (342—271), сторонника этого учения. Несмотря на то что атомистическая теория не признавалась Платоном и Аристотелем, она продолжала существовать и в начале XVII в. была возрождена Гассенди (1592—1655). Лишь в начале XIX в. атомную теорию стали использовать и в естественных науках.

и у некоторых греческих авторов, живших в Египте, например у Зосимоса, возможно, оно произошло от греческого слова «*хима*» — литой металл. Термин «химия» пришел к нам от арабов, которые превратили его в «*алхимию*».

Алхимики утверждали, что их вдохновляют легендарные или божественные личности, такие, как Гермес Трисмегистос, отождествляемый с египетским богом Тотх. От имени Гермес происходит слово «герметичный».

Различают три периода алхимии: греческую александрийскую, арабскую и латинскую из средневековой Западной Европы. Учение алхимиков было смесью путаных умозрений на философской, мифологической и религиозной основе о природе и возникновении из элементов различных минералов, металлов и солей. Алхимия базировалась на двух априорных постулатах: единстве материи и существовании таинственного фактора (вещества) — *философского камня*, способного превращать такие обычные металлы, как свинец и олово, в золото и серебро. Обычные металлы считались «больными», поскольку они легко теряют блеск, превращаясь при нагревании в золу (окиси). Как полагали, философский камень был средством против этого «заболевания». Отсюда, учитывая принцип единства материи, было логично полагать, что это вещество будет также *эликсиром жизни* — совершенным лекарством от всех болезней для человека.

Все вещества в природе образуются в результате соединения *серы* с *ртутью*. Последние не надо смешивать с обыкновенными веществами с таким же названием. У алхимиков речь идет о «философских принципах» с двумя противоположными действиями: сера образуется из воздуха и огня, ртуть — из воды и земли. Язык алхимиков был туманным и многословным, вещества и операции были скрыты за непонятными символическими названиями и иносказаниями.

От алхимиков современная наука унаследовала исключительно ценный метод работы — *эксперимент*. В поисках философского камня алхимики открыли целый ряд веществ (например, азотную кислоту, спирт и многие соли) и создали некоторые химические приборы. Лаборатории алхимиков — это первые помещения, которые были специально предназначены для проведения в них исследований. В произведениях Зосимоса, наиболее известного из греческих алхимиков в Александрии, жившего около 300 г. н. э., описаны и приведены наброски перегонных аппаратов, частично заимствованные из более древних книг Марии Египтянки.

Завоевав Египет в 641 г., арабы познакомились с остатками античной культуры, откуда наряду с другими традициями они переняли и алхимические навыки. Наиболее известными арабскими учеными были *Ал-Рази*, которого европейцы называли *Разес* (жил в Персии, 866—925), *Ибн-Сина*, носивший также имя *Авиценна* (980—1037), и *Ибн-ал-Хайтам* (965—1039). Все они были врачами, но занимались и химией; Ибн-ал-Хайтам занимался также оптикой. Произведения *Джафар-ибн-Хаияна*, известного под именем *Гебера* — предполагаемого современника багдадского халифа Харун-ал-Рашида (786—809), были широко известны в Европе. Однако вполне вероятно, что эти произведения были отредактированы в IX в. и приписаны знаменитому ученому древности, как это часто практиковалось в то время. В Европе алхимия распространили арабы из Испании.

Среди средневековых авторов, писавших на латинском языке (XII—XIV вв.), наиболее известны *Альберт Великий*, *Роджер Бэкон* и *Раймунд Луллий*. Все они были в первую очередь религиозными писателями и лишь от случая к случаю занимались естественными науками и алхимией. Бэкон (1214—1294) предвидел развитие науки и техники в будущем и ясно представлял себе огромные возможности экспериментального метода.

Помимо работ этих писателей, в конце средних веков развивалась и практическая алхимия, результаты которой обычно не разглашались. Этим объясняется появление многочисленных шарлатанов, спекулировавших на наивно-

сти великих мира того времени. Начиная с XV в. наиболее просвещенные ученые отошли от алхимии, но окончательно она исчезла лишь в XIX в.

Ятрохимическая эпоха. Реформа алхимии была начата в XV в. Парацельсом (его настоящее имя было Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, 1493—1541). Проблемы, относящиеся к взаимному превращению металлов, отодвигаются на второй план и все внимание с тех пор сосредоточивается на применении химии в медицине (греч. *ятрос* — врач).

Основной целью химии становится поиск лекарственных средств. Изменение точки зрения было в общем благотворным, а следствием отказа от сохранения секрета и расширения экспериментальных работ явилось накопление фактического материала. Основными представителями нового течения были Либавий, открывший тетрахлорид олова, Базиль Валентин, описавший соединения сурьмы, и Ван Гельмонт (1577—1644). Последний внес большой вклад в познание природы веществ, сделав различия между воздухом, парами и газами. У Ван Гельмонта мы находим следующие идеи: металл при растворении в кислоте, хотя и переходит в жидкое состояние, не теряет полностью своих свойств, так же как соль не исчезает при растворении в воде. Произведения ятрохимиков оставались туманными и непонятными, как и у алхимиков.

Наряду с этим направлением мышления в эпоху Возрождения возрос интерес к проблемам химической технологии. В своих произведениях, появившихся в середине XIV в., итальянец Ванноччо Бирингуччо и немец Георг Агрикола обобщили накопленный обширный технический опыт по металлургии, производству стекла и пороха, перегонке и т. д.

В значительной мере свободным от алхимических идей был Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1670), выдающийся химик-практик, известный своим искусством экспериментатора. Среди многого другого он открыл реакцию между хлоридом натрия (поваренной солью) и серной кислотой, в результате которой образуются соляная кислота и сульфат натрия (глауберова соль).

Роберт Бойль (1627—1691) впервые сознательно применил научный метод в химии. Плодотворность его идей, опередивших уровень знаний того времени, была доказана лишь спустя много лет. В своей книге «*The sceptical Chemist*», появившейся в Оксфорде в 1661 г., Бойль без всякого предвзятого мнения подвергает критическому анализу концепцию о четырех классических элементах и трех алхимических принципах (ртуть, сера, соль). Он приходит к понятию об элементе, правильному даже и в настоящее время: «Понимаю под элементами определенные первичные тела (сегодня мы сказали бы «вещества»), простые и не смешанные (читайте: не соединенные). Поскольку элементы не сделаны один из другого или даже из других тел, они являются составными частями всех тел, которые называются смешанными (читайте: соединенными) и на которые они могут разлагаться». Впервые химики заговорили на ясном языке, понятном для каждого. В том же произведении Бойля имеются характерные для его передовых идей слова: «До сих пор химики руководствовались ограниченными, лишенными высоких целей воззрениями. Они видели свое призвание в приготовлении лекарств, а также в получении и превращении металлов. Я пытался трактовать химию с совершенно другой точки зрения — не как врач или алхимик, а как философ. Здесь я начертил план химической философии, который надеюсь дополнить опытами и наблюдениями. Если бы люди заботились в основном о процветании истинной науки, а не о своих собственных интересах, то они легко убедились бы в том, что осуществление экспериментов и новые наблюдения приносят человечеству больше пользы, чем теории, создаваемые без цели доказать соответствующие явления».

Теория флогистона. Бойль наблюдал, что горение не может происходить в вакууме и что металлы становятся тяжелее, когда они превращаются в «известки» (окиси) при прокаливании на воздухе (окислении). Спустя примерно 100 лет

аналогичные наблюдения привели Лавуазье к современной теории окисления и к реформе в химии. Тем более непонятным кажется тот большой успех, которым пользовалась теория флогистона, выдвинутая в 1700 г. Шталем (1660—1734).

В то время все еще признавалось учение о четырех элементах древних и трех принципах алхимиков. Металлы и серу рассматривали как сложные вещества. Теория флогистона стремится объяснить горение. Согласно этой теории, во время горения металла выделяется таинственное вещество флогистон и от металла остается только зола, или «известь» (окись металла). То же самое происходит при медленном горении, дыхании и гниении. При нагревании с углем металл восстанавливается, как это было давно известно из металлургической практики. Отсюда был сделан вывод, что уголь содержит много

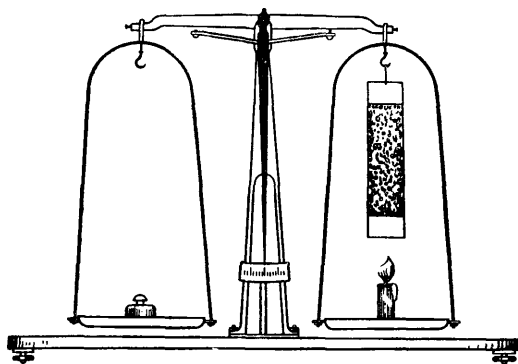


Рис. 1. Опыт, доказывающий, что при горении свечи вещество не теряется, а, наоборот, общая масса увеличивается.

флогистона. Когда впоследствии водород был выделен в больших количествах и стали известны восстановительные свойства этого газа, его считали чистым флогистоном. Для объяснения, почему окись металла тяжелее самого металла, из которого она образуется, было сделано предположение, что флогистон обладает «отрицательным весом»; при потере флогистона тело становится тяжелее.

Опыт. Окись тяжелее металла, из которого она образуется. К магниту, подвешенному к коромыслу весов, подносят железные опилки. Уравновешивают весы и затем поджигают железные опилки, нагревая пламенем газовой горелки. Весы наклоняются в сторону, где находились железные опилки.

Опыт. Двуокись углерода и вода, образующиеся при горении свечи, тяжелее, чем вещество свечи. На чашку весов помещают свечу, а над ней — ламповое стекло, заполненное кусками едкого натра. Затем уравновешивают весы и зажигают свечу. Весы наклоняются в сторону свечи (рис. 1).

Теория флогистона была названа «творческой ошибкой»; это характерный пример длительного сохранения не критически воспринятых идей. Многочисленные сторонники этой теории сделали на протяжении XVIII в. важные открытия, особенно в области химии газов. Были впервые получены и выделены в чистом виде водород, азот, кислород, хлор и двуокись углерода. Наиболее выдающимися исследователями той эпохи были Блэк, Кавендиш, Пристли, Шееле. Несмотря на то что эти ученые были убежденными сторонниками теории флогистона, благодаря накопленному ими богатому экспериментальному материалу они способствовали окончательному отказу от этой теории.

Джозеф Блэк (1728—1799), профессор Эдинбургского университета, занимался карбонатами магния и кальция, из которых при нагревании или под действием кислот он получил двуокись углерода, названную им «связанным воздухом», а позднее переименованную в «связывающийся воздух». Он объяснил процесс получения едких щелочей (гидроокисей щелочных металлов) из поташа и соды нагреванием с гашеной известью, установив таким образом состав известняка.

Генри Кавендиш (1731—1810) посвятил свою жизнь научным исследованиям, в частности химии газов. Он занимался усовершенствованием методов работы с ними и определением их плотности. Кавендиш получил водород при взаимодействии металлов и кислот (этот элемент был обнаружен ранее Парацельсом, Ван Гельмонтом и Бойлем). Он первым осуществил синтез воды из кислорода и водорода, установил состав воздуха (не опубликовав результатов своего открытия) и получил соединение из азота и кислорода воздуха при разряде с образованием электрической искры.

Джозеф Пристли родился в 1733 г. в Филдхеде близ Лидса (Англия). Самоучка в науке, он изучал также богословие и был проповедником. Пристли, обладавший резким и непримиримым характером, закончил свою беспокойную жизнь фермером в Америке в 1804 г. Он усовершенствовал метод (открытый Стефеном Галлесом в 1727 г.) собирания газов в сосуде, заполненном водой и опрокинутом в ванну с водой («пневматическая ванна»), заменив воду ртутью. Этот метод используется и в настоящее время. Это позволило ему изучить некоторые растворимые в воде газы — хлористый водород, аммиак, двуокись серы, а также окись углерода и закись азота. Наиболее важным вкладом в науку было открытие кислорода (1774), который Пристли получил нагреванием окиси ртути.

Карл Вильгельм Шееле (1742—1786), по происхождению немец, родился в Штральзунде (Померания). Был учеником аптекаря в Готенбурге, затем управляющим аптекой в Чёпинге (Швеция). С помощью довольно примитивных средств он осуществил ряд выдающихся открытий в неорганической, органической и физической химии, заняв, таким образом, место среди величайших экспериментаторов всех времен. К числу открытий им веществ относят азотистую кислоту, фтористоводородную кислоту, получение фосфора из костей, кислород (получен в 1772 г., опубликовано лишь в 1777 г.), хлор, двуокись марганца, мышьяковую кислоту, арсенид меди (зелень Шееле). Им было получено большое число органических кислот: молочная, винная, лимонная, мочеваая, бензойная, галловая, цианистоводородная, а также глицерин. В физической химии мы обязаны ему открытием адсорбции газов на древесном угле. Он отметил также действие света на хлорид серебра, каталитическое действие кислот в некоторых органических реакциях.

Эпоха атомной теории. Явление горения было правильно объяснено Лавуазье, что стало основой современной химии. Большая часть данных, на которых Лавуазье основал свою новую концепцию, была известна и до него. Новое, что внес Лавуазье, — это теоретические воззрения. Он дал уже известным фактам совсем иное объяснение, отличавшееся от взглядов его предшественников. Лавуазье проявил себя гениальным творцом и в области эксперимента. Используя в широком масштабе количественный метод, ему удалось подкрепить новую теорию экспериментальными и неопровержимыми логическими доказательствами.

Антуан Лоран Лавуазье родился в Париже в 1743 г. в семье адвоката. Он изучал естественные науки; его профессором химии был Руэль. Умер во время французской революции в 1794 г. Помимо химических исследований, он развернул широкую деятельность в области физики, физиологии, агрохимии, химической технологии, техники, механики, политической экономии, финансов и политики. Его труды по химии опубликованы в многочисленных статьях, представленных Академии наук, и в книге «Элементарный курс химии», опубликованной в 1789 г. Лавуазье вместе с другими авторами является создателем современной систематической номенклатуры в химии.

Нагревая в запаянной реторте ртуть с воздухом или сжигая фосфор под колоколом, Лавуазье наблюдал, что эти простые вещества соединяются лишь с частью воздуха (приблизительно $\frac{1}{5}$), образуя соответствующие окиси. Увеличение веса сгоревшего простого вещества соответствует весу, потерянному воздухом. Общий вес запаянной реторты, в которой протекала реакция, не изменяется (закон сохранения вещества или массы *; во время горения ничто

* Закон сохранения вещества был сформулирован М. В. Ломоносовым еще в 1748 г. *Михаил Васильевич Ломоносов* (1711—1765), сын холмогорского крестьянина-помора, учился в Московской славяно-греко-латинской академии, а затем в университете при Петербургской Академии наук. После поездки в Германию он был назначен адъюнктом физического класса, а в 1745 г. — профессором химии (академиком) Петербургской Академии наук. Ломоносов был сторонником экспериментального метода. Он доказал, что металлы не изменяют свой вес при нагревании в отсутствие воздуха и что вес закрытого сосуда, содержащего окисляемый металл и воздух, не изменяется после нагревания. Ломоносов — один из основоположников современного естествознания, выдающийся поэт, заложивший основы современного русского литературного языка.

не теряется). Оставшаяся несвязанная часть воздуха (азот) в описанных выше опытах не поддерживает ни горения свечи, ни дыхания. При дальнейшем нагревании образовавшейся окиси ртути выделяется газ (кислород), в котором горение происходит интенсивнее, чем в воздухе. Это доказывает, что в первом опыте ртуть соединилась именно с той частью воздуха, которая поддерживает горение и дыхание. Следовательно, воздух представляет собой смесь двух газов. При смешивании выделившегося из окиси ртути кислорода с оставшимся от окисления ртути азотом получается воздух с его первоначальными свойствами. При нагревании окиси ртути с углем выделяется газ (двуокись углерода), который тоже не поддерживает горение и дыхание, но который в отличие от азота приводит к помутнению известковой воды. Этот газ тождествен с тем, который образуется при сжигании угля или алмаза в закрытом сосуде, если их поджечь с помощью лупы, и выделяется при обливании мела серной кислотой. Таким образом, окись ртути отдает углероду кислород, первоначально поглощенный ртутью из воздуха.

Горение водорода, так же как и других веществ, представляет собой процесс окисления: из 15 частей водорода (по весу) и 85 частей кислорода Лавуазье получил 100 частей воды. Такое же соотношение водорода и воды получают и при разложении воды, если ее пары пропускают через раскаленную докрасна железную трубку, в которой кислород поглощается, образуя окись железа Fe_3O_4 . (Точные значения — 11 частей водорода и 89 частей кислорода.)

Новая концепция Лавуазье состоит в объяснении роли кислорода в реакциях окисления, в практическом применении понятия «элемент», в количественном определении массы реагирующих веществ и в отказе от туманных представлений, подобных теории флогистона.

Благодаря работам Лавуазье стали возможны открытие законов химических соединений, возрождение атомной теории на количественной основе (конкретизированной в понятии «атомный вес») и создание понятия «молекула», осуществленные в быстрой последовательности на протяжении 20 лет после смерти Лавуазье. В XIX в. на этой прочной теоретической основе было построено величественное здание современной химии, в течение одного столетия получены результаты несравненно более значительные, чем за все предыдущие двадцать столетий. Здесь мы не будем продолжать изложение этих данных и теорий в хронологическом порядке, поскольку они являются собственно предметом этой книги.

В заключение этого краткого исторического обзора мы должны, однако, добавить, что в последние годы XIX в. был открыт ряд новых явлений, которые коренным образом изменили существовавшие взгляды на материю и потребовали важного пересмотра понятий «элемент» и «атом». Речь идет об открытии электрона (Дж. Дж. Томсон, 1897), радиоактивности (А. А. Беккерель, 1896), радия (П. и М. Кюри, 1898) и теории квантов (М. Планк, 1900). С этих открытий началась новая эра, когда (не оставляя старых проблем) наука стала заниматься строением атомов, кульминационным моментом чего явились освобождение содержащейся в них энергии и получение новых элементов. Характерным для нового направления оказалось по возможности более широкое использование физических методов и теорий.

Ч А С Т Ь I

ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



1. ВЕЩЕСТВА. АТОМЫ. ЭЛЕМЕНТЫ

Вещества. Как уже было сказано, химия занимается определенными вещественными видами, называемыми *веществами*.

Каждое вещество характеризуется двумя существенными свойствами — *однородностью* и *постоянным* или неизменным *составом*. Слово «однородный» означает, что рассматриваемое вещество имеет одинаковые свойства во всей своей массе. Такие объекты, как древесина, бетон и сталь, являются *неоднородными*, поскольку невооруженным глазом, с помощью микроскопа или другими средствами можно обнаружить, что они состоят из нескольких компонентов. Их принято называть *материалами*.

Одной однородности недостаточно для определения вещества. Например, сплавы однородны, но они не являются веществами, так как металлы, из которых их получают, могут входить в их состав в различных соотношениях. Бензин, хотя представляет собой однородную жидкость, можно разделить перегонкой или каким-либо методом на большое число веществ, каждое из которых характеризуется разными свойствами. Такие вещества называют *смесями*.

Дистиллированная вода, поваренная соль, медь, сера, сахар, двуокись углерода и т. д. — *вещества*, поскольку их состав всегда один и тот же и не может быть изменен без изменения самого вещества.

Химию можно определить как *науку о веществах*. Эта наука занимается изучением следующих вопросов: 1) *определение состава веществ*, т. е. природы составляющих эти вещества простых частиц; 2) *установление строения веществ*, т. е. взаимного расположения этих частиц; 3) *изучение физических свойств веществ*, т. е. свойств, поддающихся измерению и выражаемых числовыми значениями, по которым каждое вещество отличается от всех остальных веществ; 4) *изучение химических свойств* или *реакций веществ*, т. е. их превращений в другие вещества.

Выделение и очистка веществ. Одна из первых и наиболее важных операций, которые химик должен выполнять в своих работах, — это *отделение веществ* от других веществ, в смеси с которыми оно обычно находится, независимо от того, встречается ли эта смесь в природе или готовится искусственно. Иными словами, прежде всего химик должен приступить к *выделению* и *очистке* веществ, с которыми он работает.

Часто говорят о «чистых веществах», однако это выражение имеет тот же смысл, ибо само слово «вещество» предполагает его чистоту, т. е. отсутствие других веществ.

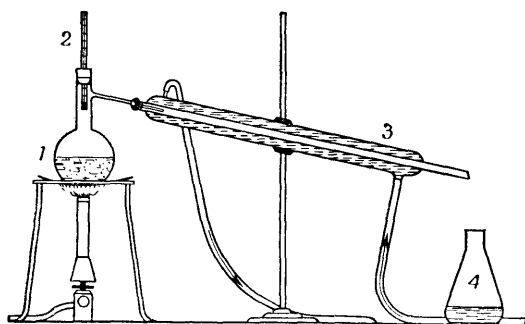
Основными методами очистки веществ являются кристаллизация, перегонка и адсорбция из раствора на пористом материале с последующей десорбцией растворителем (хроматография). К другим, более редко применяемым методам относятся седиментация, центрифугирование, магнитное разделение, диффузия через пористые перегородки (в случае определенных газообразных веществ), перемещение в электрическом поле, когда растворенное вещество несет электрические заряды (электрофорез), и т. д.

Очистка кристаллизацией основана на свойствах кристаллов не включать посторонние вещества. Так, лед, образующийся при частичном замерзании

соленой воды (например, морской воды) или разбавленного спиртового раствора (например, вина), как и обычный лед, оказывается чистой водой в твердом состоянии. При нагревании вещества с растворителем или при нагревании другого вещества до плавления присутствующие примеси соответственно не растворяются и не плавятся и остаются в растворе и в охлажденном расплаве после осаждения кристаллов (так что их можно удалить *фильтрацией* или *декантацией*).

Отделение перегонкой основано на том, что те вещества смеси, которые кипят при более низкой температуре, превращаются в пары раньше остальных.

Опыт. Перегонка воды, раствора поваренной соли и бензина. В приборе для перегонки (рис. 2), состоящем из колбы с боковым отводом (колба Вюрца), термометра, холодильника и приемника для дистиллата, нагревают чистую воду. Вскоре термометр, погруженный в пары воды, показывает 100° при атмосферном давлении (760 мм рт. ст.) и остается при этой температуре до тех пор, пока не перегонится последняя капля жидкости.



Р и с. 2. Прибор для перегонки.
1 — колба Вюрца; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — приемник для дистиллата.

В другом аналогичном опыте в воде, подвергаемой перегонке, предварительно растворяют некоторое количество поваренной соли. Температура паров воды, как и в первом опыте, равна 100° . Если термометр погрузить в жидкость, то в начале перегонки температура будет немного выше 100° — в зависимости от количества растворенной соли. Затем температура постепенно повышается, пока не начинается выделение соли. В этот момент температура равна 108° (температура кипения насыщенного раствора поваренной соли); она больше не изменяется, пока не перегонится вся вода из колбы. В колбе остается добавленная в воду соль. В этом же приборе перегоняют бензин (термометр в парах). Вначале температура кипения равна приблизительно 30° , затем постепенно повышается до 200° по мере перегонки компонентов бензина, кипящих при все более высоких температурах.

Чистота вещества оценивается по его физическим свойствам, которые в случае отсутствия примесей имеют постоянные значения и поэтому называются *физическими константами*. Обычно измеряют температуру плавления, температуру кипения, плотность, показатель преломления или спектры поглощения света при различных длинах волн. Каждое вещество имеет характерные, не изменяющиеся физические свойства. Операции очистки повторяют до тех пор, пока физические константы вещества не перестанут изменяться. Иногда применяют последовательно несколько методов очистки.

Некоторые физические константы веществ принимают в качестве отправных точек при различных физических измерениях. Так, по температурной шкале Цельсия (шведский физик, 1701—1744), принятой почти во всех странах, температура плавления чистого льда равна 0° , а температура кипения воды — 100° (при давлении 760 мм рт. ст.). Значения температуры, расположенные между этими двумя точками, определяют интерполяцией: шкалу ртутного термометра делят на 100 равных частей, называемых градусами. Температуру выше 100° или ниже 0° определяют экстраполяцией; шкалу термометра делят на части, равные делениям между 0 и 100° . Температура по шкале Цельсия обозначается $t^\circ\text{C}$.

Физические константы других веществ характеризуются температурами, намного отличающимися от приведенных выше констант воды, например:

| Вещество | Т. кип., °С | Вещество | Т. пл., °С |
|-------------------|-------------|----------|------------|
| Гелий | —268,98 | Ртуть | —38,87 |
| Водород | —252,78 | Сурьма | 630,50 |
| Кислород | —183,00 | Золото | 1063,00 |
| Двуокись углерода | —78,51 | | |
| Сера | 444,60 | | |

Кроме ртутного термометра и термометров, заполненных другими жидкостями, для измерения температуры применяют *термопары*, с помощью которых измеряется э. д. с., возникающая при нагревании точки контакта двух металлов, и *термометры сопротивления*, основанные на изменении электрического сопротивления металлической проволоки с температурой.

Смесь, соединение. Вещества, из которых состоит смесь, сохраняют неизменными свои физические и химические свойства.

Опыты. *Смесь твердых веществ.* Два тонкоизмельченных чистых вещества — железные опилки и серный цвет — хорошо перемешивают в ступке до получения серого порошка, в котором невооруженным глазом уже не различаются частицы серы и железа. Однако с помощью лупы эти два компонента можно ясно видеть.

Магнит, приближаемый к смеси, притягивает только железо, отделяя его таким образом от серы.

Эту смесь помещают в пробирку и приливают к ней сероуглерод, который растворяет только серу. Фильтрованием раствор серы отделяют от порошка железа, который остается на фильтре. После испарения сероуглерода получают красивые кристаллы серы.

Другую часть той же смеси помещают в пробирку и обрабатывают соляной кислотой. Выделяется горючий газ (водород), который можно поджечь у отверстия пробирки. Спустя длительное время все железо растворяется в соляной кислоте. Серу отделяют фильтрованием.

Особый тип смесей представляют собой *растворы*, например раствор поваренной соли в воде. Каждый раствор состоит из *растворителя* и *растворенного вещества*. Растворы применяются для различных практических целей; они важны главным образом потому, что многие химические реакции протекают в растворе.

Химические *соединения* отличаются от смесей. При соединении двух веществ их свойства исчезают и образуются новые вещества со свойствами, отличающимися от первоначальных.

Опыты. а) *Соединение железа с серой.* Приготавливают смесь железа с серой, как указано выше, но на этот раз смешивают 16 г серы и 28 г железа. Небольшую часть этой смеси нагревают в пробирке. Смесь сначала раскаляется в месте нагревания, затем по всей массе. После охлаждения пробирку разбивают и получают вещество черно-коричневого цвета, которое больше не притягивается магнитом и из которого сероуглерод уже не растворяет серу. Вместо исчезнувших свойств двух компонентов смеси — железа и серы — появляются новые свойства. При действии соляной кислоты выделяется газ с неприятным запахом (сероводород). Следовательно, из железа и серы образовалось соединение с новыми свойствами — сульфид железа(II).

Часто образование химических соединений сопровождается выделением энергии.

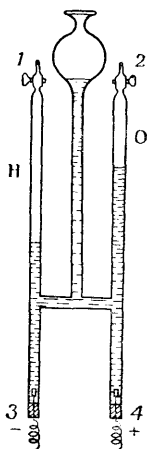
б) На кирпиче поджигают тонкоизмельченную смесь 32 г серы и 65 г цинковой пыли. Реакция сопровождается ослепительной вспышкой и выделением большого количества тепла.

в) Поджигают магниевую полоску или проволоку. Происходит яркая вспышка, и из блестящего металлического магния образуется белый порошок окиси магния.

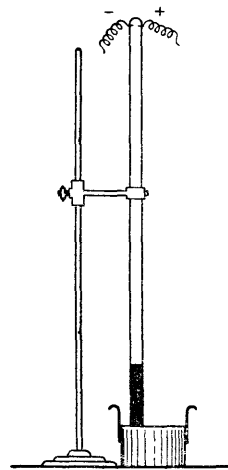
Вещества, исчезающие в ходе превращения или *химической реакции*, называются *реагирующими веществами*, или *реагентами*; новые вещества, образующиеся при реакции, называются *продуктами реакции*.

Разложение и синтез. Вещества претерпевают химические превращения двух общих типов — *разложение* и *синтез*. Разложение приводит к более простым веществам, а синтез, наоборот, — это реакции, в результате которых из простых веществ образуются другие, более сложные вещества.

Опыты. *Разложение окиси ртути при нагревании.* В пробирке из тугоплавкого стекла нагревают небольшое количество красной окиси ртути. Цвет этого вещества становится более темным, а в холодных частях пробирки образуется зеркальная поверхность,



Р и с. 3. Прибор для электролиза воды.



Р и с. 4. Синтез воды в эвдиометре.

состоящая из мелких капель ртути. Одновременно выделяется газообразный кислород, который обнаруживается с помощью тлеющей лучинки: при внесении в пробирку она вспыхивает.

Электролиз воды. Прибор, показанный на рис. 3 (вольтметр Гофманна), заполняют водой, слегка подкисленной серной кислотой для увеличения электропроводности, и платиновые электроды 3 и 4 присоединяют к источнику постоянного тока, например к аккумулятору. Спустя некоторое время в пробирке, соответствующей отрицательному электроду, собирается газ, объем которого вдвое больше, чем объем газа в пробирке, соответствующей положительному электроду. Открывают кран 1 и подносят к его отверстию пламя; при этом происходит воспламенение выделившегося газа. Этот газ — водород. Открывают кран 2 и тоже подносят к нему тлеющую лучинку, которая сразу же вспыхивает. Этот газ — кислород.

Этот опыт показывает, что вода разлагается под действием электрического тока на водород и кислород. Водород, полученный при разложении воды, занимает вдвое больший объем, чем образовавшийся одновременно с ним кислород. По сравнению с водой водород и кислород — более простые вещества.

Из водорода и кислорода, наоборот, можно получить воду.

Опыты. *Синтез воды из водорода и кислорода.* Прибор, называемый эвдиометром (рис. 4), состоит из градуированной толстостенной трубки, в которую входят две платиновые впаянные проволоки. Трубку заполняют ртутью и опрокидывают в сосуд, тоже заполненный ртутью. В эвдиометр вводят один объем кислорода и два объема водорода. При появлении между двумя платиновыми проволоками электрической искры происходит взрыв и водород соединяется с кислородом. После реакции ртуть заполняет почти весь эвдиометр, поскольку жидкая вода занимает во много раз меньший объем, чем оба газа.

Атомы. Для объяснения того факта, что веса веществ, участвующих в химических реакциях, находятся всегда в определенном точном отношении (см. «Законы химических соединений» стр. 28), в начале XIX в. была высказана гипотеза, что вещества состоят из мельчайших частиц, которые не поддаются непосредственному наблюдению. Эти частицы были названы *атомами*, т. е.

тем же словом, которое много веков тому назад применялось одной из греческих философских школ.

В результате многочисленных последующих исследований с помощью как химических, так и физических методов (в особенности рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрии) был сделан вывод, что атомы действительно существуют. Итак, атомная гипотеза стала *атомной теорией*, основной теорией химии и физики. Сегодня известны с большой точностью массы, размеры и многие другие свойства атомов. Атомы исключительно малы. Если стеклянный шар диаметром около 2 см мысленно увеличить до размеров земного шара, то составляющие его атомы стали бы величиной с ягоду черешни или с яблоко.

Неожиданным и важным результатом недавнего исследования атомов явилось то, что они оказались не самыми мелкими из существующих материальных частиц — вопреки прежним взглядам атомы делимы. Атомы состоят из *ядра* и одного или нескольких *электронов*. Атомные ядра в свою очередь состоят из *протонов* и *нейтронов*. Кроме этих, известны и другие *элементарные частицы*, изучение которых является задачей физики. Химия занимается атомами, их свойствами и соединениями. Естественно, для изучения свойств атомов химик должен знать их строение, что является предметом изучения физики. Таким образом, эти две науки взаимно проникают в широких пограничных областях. В следующих разделах более подробно рассмотрены использованные выше термины.

Химические элементы. Существуют два вида веществ: одни из них, состоящие из однородных атомов, называются *простыми веществами*, а другие, состоящие из различных атомов, — *химическими соединениями (сложными веществами)*. Отсюда следует, что существует большое количество видов атомов, или химических элементов.

Более старое определение элемента, возникшее тогда, когда атомная теория еще не была общепринята, было основано на способности веществ к разложению. Элементами назывались все вещества, которые не могли быть разложены на другие, более простые вещества. Считалось, что элемент не может быть получен путем соединения двух или больше веществ, т. е. синтезом, а образуется только при разложении. В настоящее время известно, что атомы могут быть разложены на более простые элементарные частицы, но, понятно, лишь при использовании энергий, в миллионы раз превышающих те, которые доступны в настоящее время в химии. Следовательно, старое определение уже не соответствует фактам, известным в настоящее время. Считалось также, что элементы неизменны и не способны к взаимному превращению. Но и это неверно, что было доказано современной физикой также при использовании больших энергий.

Недостатком старого определения элемента является еще и то, что оно основано на отрицании. Действительно, неудача одного или многих опытов, проведенных с целью разложения вещества на более простые вещества, еще не доказывает невозможности добиться этого результата в других экспериментальных условиях. В начальный период развития химии некоторые соединения считали элементами, поскольку их еще не удавалось разложить. Все эти затруднения, относящиеся к характеристикам элементов, были устранены в результате широкого применения физических методов, в особенности изучения рентгеновских спектров.

В настоящее время известны 104 элемента. Большинство из них встречается в природе, однако некоторые были получены только искусственным путем.

Выше химия была определена как наука о веществах. Это определение можно уточнить: *химия — наука о химических элементах и их соединениях*.

Атомы каждого элемента характеризуются двумя существенными величинами: *атомным (порядковым) номером*, обозначаемым символом Z (см. стр. 61), и *атомной массой*, называемой по традиции атомным весом. Атомный номер равен числу положительных зарядов ядра соответствующего атома. Таким образом, элементы имеют атомные номера от 1 до 104. Элементом с атомным номером $Z = 1$ является водород. Методы, с помощью которых определяются атомные номера и массы, будут описаны в следующих главах.

Таблица 1

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

| Название | Символ | Атомный номер | Атомная масса а | Название | Символ | Атомный номер | Атомная масса а |
|------------|--------|---------------|-----------------|-------------|--------|---------------|-----------------|
| Азот | N | 7 | 14,0067 | Менделевий | Md | 101 | [256] |
| Актиний | Ac | 89 | [227] | Молибден | Mo | 42 | 95,94 |
| Алюминий | Al | 13 | 26,9815 | Мышьяк | As | 33 | 74,9216 |
| Америций | Am | 95 | [243] | Натрий | Na | 11 | 22,9898 |
| Аргон | Ar | 18 | 39,948 | Неодим | Nd | 60 | 144,24 |
| Астат | At | 85 | [210] | Неон | Ne | 10 | 20,183 |
| Барий | Ba | 56 | 137,34 | Нептуний | Np | 93 | [237] |
| Бериллий | Be | 4 | 9,0122 | Никель | Ni | 28 | 58,71 |
| Берклий | Bk | 97 | [247] | Ниобий | Nb | 41 | 92,906 |
| Бор | B | 5 | 10,811 | Нобелий | No | 102 | [256] |
| Бром | Br | 35 | 79,904 | Олово | Sn | 50 | 118,69 |
| Ванадий | V | 23 | 50,942 | Осмий | Os | 76 | 190,2 |
| Висмут | Bi | 83 | 208,980 | Палладий | Pd | 46 | 106,4 |
| Водород | H | 1 | 1,00797 | Платина | Pt | 78 | 195,09 |
| Вольфрам | W | 74 | 183,85 | Плутоний | Pu | 94 | [242] |
| Гадолиний | Gd | 64 | 157,25 | Полоний | Po | 84 | [210] |
| Галлий | Ga | 31 | 69,72 | Празеодим | Pr | 59 | 140,907 |
| Гафний | Hf | 72 | 178,49 | Прометий | Pm | 61 | [145] |
| Гелий | He | 2 | 4,0026 | Протактиний | Pa | 91 | [231] |
| Германий | Ge | 32 | 72,59 | Радий | Ra | 88 | [226] |
| Гольмий | Ho | 67 | 164,930 | Радон | Rn | 86 | [222] |
| Диспрозий | Dy | 66 | 162,50 | Рений | Re | 75 | 186,2 |
| Европий | Eu | 63 | 151,96 | Родий | Rh | 45 | 102,905 |
| Железо | Fe | 26 | 55,847 | Ртуть | Hg | 80 | 200,59 |
| Золото | Au | 79 | 196,967 | Рубидий | Rb | 37 | 85,47 |
| Индий | In | 49 | 114,82 | Рутений | Ru | 44 | 101,07 |
| Иод | I | 53 | 126,9044 | Самарий | Sm | 62 | 150,35 |
| Иридий | Ir | 77 | 192,2 | Свинец | Pb | 82 | 207,19 |
| Иттербий | Yb | 70 | 173,04 | Селен | Se | 34 | 78,96 |
| Иттрий | Y | 39 | 88,905 | Сера | S | 16 | 32,064 |
| Кадмий | Cd | 48 | 112,40 | Серебро | Ag | 47 | 107,868 |
| Калий | K | 19 | 39,102 | Скандий | Sc | 21 | 44,956 |
| Калифорний | Cf | 98 | [249] | Стронций | Sr | 38 | 87,62 |
| Кальций | Ca | 20 | 40,08 | Сурьма | Sb | 51 | 121,75 |
| Кислород | O | 8 | 15,9994 | Таллий | Tl | 81 | 204,37 |
| Кобальт | Co | 27 | 58,9332 | Тантал | Ta | 73 | 180,948 |
| Кремний | Si | 14 | 28,086 | Теллур | Te | 52 | 127,60 |
| Криптон | Kr | 36 | 83,80 | Тербий | Tb | 65 | 158,924 |
| Ксенон | Xe | 54 | 131,30 | Технеций | Tc | 43 | [99] |
| Курчатовий | Ku | 104 | [260] | Титан | Ti | 22 | 47,90 |
| Кюрий | Cm | 96 | [247] | Торий | Th | 90 | 232,038 |
| Лантан | La | 57 | 138,91 | Тулий | Tm | 69 | 168,934 |
| Литий | Li | 3 | 6,939 | Углерод | C | 6 | 12,01115 |
| Лоуренсий | Lr | 103 | [257] | Уран | U | 92 | 238,03 |
| Лютеций | Lu | 71 | 174,97 | Фермий | Fm | 100 | [253] |
| Магний | Mg | 12 | 24,312 | Фосфор | P | 15 | 30,9738 |
| Марганец | Mn | 25 | 54,9380 | Франций | Fr | 87 | [223] |
| Медь | Cu | 29 | 63,546 | Фтор | F | 9 | 18,9984 |

Продолжение табл. 1

| Название | Символ | Атомный номер | Атомная масса a | Название | Символ | Атомный номер | Атомная масса a |
|----------|--------|---------------|-------------------|------------|--------|---------------|-------------------|
| Хлор | Cl | 17 | 35,453 | Цинк | Zn | 30 | 65,37 |
| Хром | Cr | 24 | 51,996 | Цирконий | Zr | 40 | 91,22 |
| Цезий | Cs | 55 | 132,905 | Эйнштейний | Es | 99 | [254] |
| Церий | Ce | 58 | 140,12 | Эрбий | Er | 68 | 167,26 |

^a Основана на $^{12}\text{C} = 12,0000$ (см. стр. 50); в скобках указаны атомные массы наиболее долгоживущих изотопов (см. раздел «Атомные ядра», стр. 65).

Каждый элемент обозначается символом, состоящим из первой буквы или двух букв его названия. Так, водород обозначается H, кислород O и т. д. Символы используются также при написании формул химических соединений. В табл. 1 приведены элементы и их основные константы.

Распространенность элементов в природе. Химику доступны лишь те элементы, которые находятся в газообразном слое, окружающем планету (атмосфера), в морях и океанах (гидросфера) и в земной коре на глубине до 6—7 км (литосфера). Можно предположить, что до глубины приблизительно 16 км ниже уровня моря состав земной коры не изменяется. Содержание различных элементов во внешних слоях земного шара до этой глубины приблизительно следующее:

| Элемент | Содержание, вес. % | Элемент | Содержание, вес. % |
|----------|--------------------|----------|--------------------|
| Кислород | 50 | Титан | 0,58 |
| Кремний | 25 | Хлор | 0,19 |
| Алюминий | 7,5 | Фосфор | 0,12 |
| Железо | 4,7 | Углерод | 0,09 |
| Кальций | 3,4 | Марганец | 0,08 |
| Натрий | 2,6 | Сера | 0,05 |
| Калий | 2,4 | Барий | 0,05 |
| Магний | 1,9 | Хром | 0,04 |
| Водород | 0,9 | Азот | 0,03 |

Как можно видеть, первые десять элементов, указанные в этой таблице, составляют 99% вещества земной коры. Содержание остальных восьми элементов составляет лишь около 1%.

С практической точки зрения значение различных элементов не находится ни в какой связи с их распространенностью в земной коре и доступностью. Наиболее распространенный из элементов кислород, несомненно, является и одним из важнейших. Однако кремний, который составляет четвертую часть земной коры, бесспорно, имеет более ограниченное значение. С другой стороны, углерод и азот, элементы неопределимого значения, входящие в состав всех живых организмов, содержатся в земной коре лишь в незначительных количествах.

Средняя плотность земной коры равна 2,5, а плотность всей планеты — 5,53. Отсюда следует, что легкие элементы сосредоточены вблизи поверхности, в то время как внутренняя часть планеты состоит из тяжелых элементов. Многие из метеоритов, упавшие на Землю, состоят из сплава железа с никелем. Поскольку метеориты являются осколками разрушенных планет, вероятно, эти два элемента составляют значительную часть ядра Земли. Состав небесных тел установлен на основании спектральных данных. Так, было найдено, что на Солнце и звездах находятся те же элементы, что и на Земле.

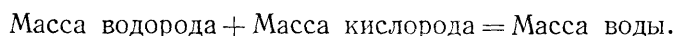
2. ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. МОЛЕКУЛЫ

Элементы соединяются между собой (и соответственно содержатся в химических соединениях) в определенных весовых отношениях. Законы химических соединений имеют не только большое практическое, но и теоретическое значение, поскольку они привели к разработке атомной теории.

Законы химических соединений. 1. Закон сохранения массы. Опыты, проведенные М. В. Ломоносовым и Лавуазье и подтвержденные затем другими исследователями, с самыми чувствительными весами показали, что при соединении двух или нескольких веществ не происходит никакого изменения их общей массы*.

При любом химическом процессе масса соединяющихся веществ остается постоянной.

Такое обобщение является первым шагом в попытке количественного описания любого химического процесса. Это дало возможность составить химические уравнения, например уравнение реакции, ведущей к образованию воды из простых веществ:



Закон сохранения массы установлен путем обобщения опыта, а не теоретически. Как показал Эйнштейн, этот закон имеет свои ограничения. Однако отклонения находятся намного ниже предела чувствительности весов, так что в химии этот закон всегда справедлив.

2. Закон постоянства состава. Два элемента могут соединяться либо в любых отношениях от 0 до 100% (как, например, образуется сплав серебра и золота), либо только в определенных отношениях. Опыт показывает, что реальной является последняя возможность.

В опыте на стр. 23 указывалось, что 16 г серы соединяются примерно с 28 г железа, образуя 44 г сульфида железа(II). Если смесь содержит 17 г серы и 28 г железа, то в реакцию вступает все железо и остается 1 г непрореагировавшей серы. Непрореагировавшее железо остается, если исходная смесь содержит избыток этого элемента по сравнению с указанным отношением. Таким образом, 16 г серы соединяются только с 28 г железа, 32 г серы — с 56 г железа, т. е. 16 г серы соединяются с 28 г железа. Следовательно, реакция происходит при постоянном отношении 16 : 28, или 4 : 7.

* Необходимо делать различие между *массой* и *весом*. Масса тела является постоянной, независимой от местонахождения тела на Земле (или в космосе). Вес — это сила, с которой тело в вакууме давит на свою опору. Вес отличается от массы фактором ускорения (сила равна произведению массы и ускорения). Масса определяется путем измерения веса, пропорционального ей.

Вес — результат действия силы земного притяжения. Он изменяется в зависимости от места на Земле, где производится определение, а именно с широтой и высотой над уровнем земли, что можно заметить по изменению силы земного притяжения, измеренной маятником в разных местах. Локальное изменение веса компенсируется в том случае, когда вес определяется обычным способом — рычажными весами, поскольку при этом изменение силы притяжения влияет в одинаковой мере как на взвешиваемое тело, так и на гири. В других способах взвешивания, например при использовании пружинных весов, локальное изменение веса не компенсируется.

Обычно в химии, пользуясь способом взвешивания, говорят (ошибочно) о весе веществ вместо их массы.

Установленные при реакции серы с железом факты действительно и для реакций всех других элементов, что было обобщено в виде следующего закона: *элементы соединяются в постоянных отношениях (массы)* (Пруст *, 1799).

Рассмотрим теперь важное следствие закона постоянства состава. Путем анализа большого числа соединений, содержащих водород, найдено, что этот элемент всегда присутствует в этих соединениях в меньшем отношении, чем элемент, с которым он соединяется. Так, анализ показывает, что в воде 1 г водорода соединен с 8 г кислорода, в аммиаке—с 4,67 г азота, в сероводороде и хлористом водороде водород относится к сере и хлору как 1 : 16 и 1 : 35,5 соответственно.

Количество элемента в граммах, соединяющееся с 1 г водорода, называется *химическим эквивалентом* или просто *эквивалентом* соответствующего элемента.

Многие элементы не соединяются с водородом, но соединяются с кислородом. В этом случае эквивалентом называется количество соответствующего элемента в граммах, которое соединяется с 8 г кислорода. Так, 28 г железа соединяются с 8 г кислорода, образуя окись железа(II). Следовательно, химический эквивалент железа равен 28 **.

Однако выше мы видели, что 28 г железа соединяются с 16 г серы. Таким образом, косвенным путем мы находим, что эквивалент серы в данном случае равен 16.

Следовательно, *один эквивалент выражает то количество элемента в граммах, которое соединяется с 1 г водорода или 8 г кислорода **** или которое замещает эти количества водорода или кислорода в их соединениях.

3. *Закон кратных отношений* (Джон Дальтон ****, 1803). Кроме сульфида железа, в котором отношение сера: железо равно 16 : 28, существуют и другие соединения серы с железом. В природе встречается минерал пирит, кристаллизующийся в блестящих золотистых кубиках. Анализ показывает, что в этом соединении отношение сера: железо равно 32 : 28, т. е. вдвое больше, чем в сульфиде железа(II). Наконец, известно и третье соединение серы с железом — сульфид железа(III), в котором эти два элемента соединяются в отношении 24 : 28, т. е. содержание серы в 1,5 раза больше, чем в сульфиде железа(II). Количество серы в этих трех соединениях находится в отношении 16 : 32 : 24, или 2 : 4 : 3.

Другим примером двух элементов, образующих между собой несколько соединений, являются кислород и азот:

| | |
|------------------------------|-------------------------|
| Кислород : Азот = (1·8) : 14 | Окись азота(I) |
| (2·8) : 14 | Окись азота(II) |
| (3·8) : 14 | Окись азота(III) |
| (4·8) : 14 | Окись азота(IV) (димер) |
| (5·8) : 14 | Окись азота(V) |

* *Луи Жозеф Пруст* (1754—1826)—французский ученый, ученик Руэля. Он жил в Испании (1791—1808), затем во Франции, где продолжал свои исследования. Основное его открытие — закон постоянства состава. Экспериментальные работы Пруста имели прямую связь с работами крупнейшего теоретика того времени *Клода Луи Бертолле* (1748—1822). В противоположность Прусту Бертолле считал, что элементы соединяются в любых отношениях в зависимости от массы.

** Приблизительно; точное значение 27,92.

*** Округленные цифры.

**** *Джон Дальтон* (1766—1844)—учитель, позже секретарь и затем президент Манчестерского литературного и философского общества, в здании которого он устроил свою лабораторию. Основными его занятиями были метеорология, анализ воздуха и изучение газовых смесей. В связи с открытием закона парциальных давлений газов он опубликовал в 1805 г. первую таблицу «атомных» весов (на самом деле эквивалентных весов). Полностью атомная теория, закон постоянства состава и закон кратных отношений были опубликованы в 1808 г.

Как можно видеть, в различных окисях азота количества кислорода, соединенные с одинаковым количеством азота, находятся в отношении $1 : 2 : 3 : 4 : 5$ [в одном из этих соединений — окиси азота (III) — эквивалент азота по отношению к кислороду равен эквиваленту по отношению к водороду, а именно 4,67; см. выше]. Другими словами, когда два элемента, a и b , могут соединяться с образованием нескольких соединений, количества a , соединяющиеся с одинаковым количеством b , находятся в этих соединениях в отношении небольших целых чисел.

Общий закон выражается так: *различные количества одного и того же элемента, образующие с одинаковым количеством второго элемента несколько соединений, находятся между собой в отношении небольших целых чисел.*

Понятие «эквивалент», вытекающее из закона кратных отношений, имеет большое практическое значение, поскольку служит, как будет показано ниже, для определения атомного веса. Химические эквиваленты являются не чем иным, как выражением результатов элементарного количественного анализа в другой форме. В элементарном анализе результат выражается в граммах каждого элемента, содержащегося в 100 г соединения. Эквивалент выражает это отношение применительно к 1 г водорода или 8 г кислорода.

Атомная теория как следствие закона постоянства состава и закона кратных отношений. Тот факт, что элементы содержатся в химических соединениях в постоянных весовых отношениях, привел Дальтона в 1805 г. к формулированию атомной теории. Действительно, простейшее объяснение, почему в сульфиде железа(II) 4 г серы соединены с 7 г железа, состоит в том, что число атомов серы в 4 г серы равно числу атомов железа в 7 г железа. В ходе реакции каждый атом серы соединяется с одним атомом железа.

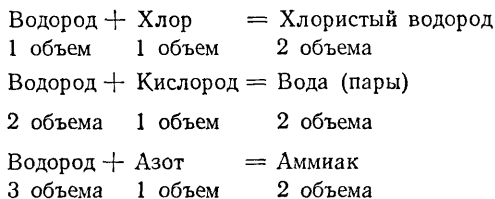
Больше того, если приведенное объяснение точно, то отношение веса атома серы к весу атома железа должно быть равно $4 : 7$. Следовательно, на основании закона постоянства состава и закона кратных отношений можно определить относительные веса атомов. Как было показано выше, 1 г водорода соединяется с 8 г кислорода, 16 г серы, 4,67 г азота, 35,5 г хлора и т. д. При анализе большого числа соединений найдено, что водород содержится во всех своих соединениях в меньшем количестве, чем любой из других элементов. Это означает, что атом водорода — легчайший из всех атомов. На этом основании Дальтон составил таблицу относительных весов атомов известных в то время элементов по сравнению с весом атома водорода, принятым за единицу.

Полученные таким путем числа действительно представляли бы собой атомные веса элементов, если бы атомы соединялись только в отношении $1 : 1$. Как указывалось выше, два элемента — A и B — могут образовывать друг с другом и другие соединения, например: A_1B_2 , A_1B_3 , A_1B_4 , A_2B_3 , A_2B_4 , A_2B_5 , A_3B_4 и т. д. Иными словами, элемент может иметь несколько химических эквивалентов. (Только водород, по определению, имеет эквивалент 1.) Путем химического анализа можно определить только химические эквиваленты элементов.

Атомный вес равен одному из эквивалентов элемента или небольшому, целому кратному одному из эквивалентов. (Давно утвердившееся понятие «атомный вес» в действительности означает атомную массу.)

Чтобы из различных эквивалентов элемента и их кратных выбрать значения, соответствующие атомному весу, необходимы и другие данные, которые могут быть получены не путем химического анализа, а только физическими методами. Существует большое число физических методов, которые можно использовать для этой цели (см. главу «Атомные веса»). Первый путь был найден химиками прошлого века в ходе физического и химического исследования газов. Поскольку газообразное состояние вещества характеризуется большим по сравнению с жидким и твердым состоянием разрежением, оно лучше подходит для количественного исследования. Это привело к открытию молекул или точнее к методу определения *молекулярного веса*.

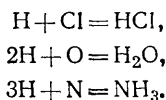
Четвертый закон химических соединений: закон объемных отношений газов. Выше было показано (см. опыт на стр. 24), что при электролизе воды объем образовавшегося водорода вдвое больше, чем объем кислорода (объемы обоих газов измеряли при одинаковых давлениях и температурах). Такое же отношение объемов наблюдается и при синтезе воды из водорода и кислорода. Образовавшаяся вода занимает в парообразном состоянии 2 объема. При термическом разложении аммиака из 2 объемов аммиака образуются 1 объем азота и 3 объема водорода. При синтезе хлористого водорода из водорода и хлора используют по 1 объему каждого из этих газов; в результате получается 2 объема хлористого водорода. Таким образом, можно написать следующие равенства:



Следовательно, *объемы двух соединяющихся газов относятся между собой и к объему полученного соединения как небольшие целые числа* (Гей-Люссак *, 1808).

Таким образом, газообразные элементы соединяются не только в определенных весовых отношениях, как и все другие элементы, но и в определенных объемных отношениях (эти объемы измеряются при одинаковых давлениях и температурах).

Теория Авогадро. Тот факт, что 1 объем водорода соединяется с 1 объемом хлора, можно объяснить, если, помимо рассуждений, которые привели к атомной теории, использовать гипотезу, согласно которой *равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число атомов*. В этом случае все три рассмотренные выше реакции можно записать следующим образом:



Однако такое толкование согласуется с фактами лишь применительно к объемам соединяющихся газов, но не к объемам газов, образующихся при реакции. Действительно, если 1 объем водорода, хлора, кислорода, азота и т. д. (при одинаковых температуре и давлении) содержит одинаковое число n атомов, то при соединении n , $2n$ и $3n$ атомов водорода с атомами хлора, кислорода и азота должно получиться n «сложных атомов» (по современной терминологии n молекул) хлористого водорода, воды и аммиака соответственно. Они должны занимать объемы, равные объемам, занимаемым водородом и хлором, кислородом или азотом до реакции. В действительности хлористый водород, вода и аммиак, образовавшиеся при реакции, занимают 2 объема, и, следовательно, каждый из них содержит $2n$ молекул.

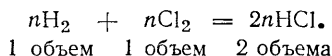
Это несоответствие отпадает, если допустить, как предложил Авогадро ** в 1811 г., что элементарные водород, хлор, кислород и азот в обычном газо-

* *Жозеф Луи Гей-Люссак* (1778—1850) — один из самых выдающихся химиков XIX в. — родился в Сен-Леонаре во Франции. Он был учеником Бертолле. При открытии закона объемных отношений сотрудничал с выдающимся ученым и исследователем *Александром фон Гумбольдтом* (1769—1859). Гей-Люссак был профессором химии в Политехнической школе и физики в Сорбонне; занимался фундаментальными исследованиями в области физической, неорганической и органической химии. В целях научных исследований в 1804 г. он поднялся на аэростате, достигнув очень большой для того времени высоты над уровнем моря — 7016 м.

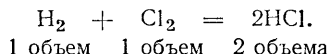
** *Амедео Авогадро* (1776—1856), профессор теоретической физики в Турине. Его метод определения молекулярных весов был опубликован в 1811 г.

образом состояния находятся в виде молекул, состоящих из двух атомов: H_2 , Cl_2 , O_2 и N_2 . Поэтому, согласно Авогадро, равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

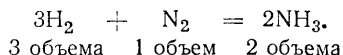
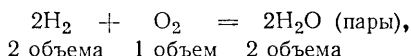
Таким образом, приведенные выше реакции можно записать в следующем виде:



Сокращая на n , получим обычное химическое уравнение:



Аналогично можно написать и две другие реакции между газами:



Как можно видеть, теория Авогадро дает удовлетворительное объяснение экспериментальным данным, выраженным законом постоянных объемных отношений газов. Кроме того, Авогадро в своей теории установил, что молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода и имеет формулу H_2O , а молекула аммиака — из трех атомов водорода и одного атома азота и имеет формулу NH_3 и т. д.

Следует отметить, что закон объемных отношений газов был бы справедлив также для газообразных элементов, молекулы которых состояли бы из четырех и восьми атомов или в общем случае из нескольких пар атомов. Однако это маловероятно. Путем анализа равных объемов большого числа газообразных соединений водорода находят, что ни одно из этих соединений не содержит водорода меньше (по весу), чем половина веса равного объема водорода. Результаты таких анализов приведены в табл. 2. За единицу объема

Таблица 2

| Соединение | Формула, полученная из закона Авогадро | Число объемов | Вес одного объема соединения, г | Количество водорода, содержащегося в 1 объеме соединения, г |
|-------------------|--|---------------|---------------------------------|---|
| Водород | H_2 | 1 | 1 | 1 |
| Хлористый водород | HCl | 1 | 18,25 | 0,5 |
| Бромистый водород | HBr | 1 | 40,5 | 0,5 |
| Вода (пары) | H_2O | 1 | 9 | 1 |
| Сероводород | H_2S | 1 | 17 | 1 |
| Аммиак | NH_3 | 1 | 8,5 | 1,5 |
| Метан | CH_4 | 1 | 8 | 2 |

принят объем, занимаемый 1 г водорода (объемы водорода и соединений измерены при одинаковых температуре и давлении).

Как мы видим, ни одно из этих соединений не содержит меньше $1/2$ объема, т. е. $1/2$ молекулы водорода. Следовательно, вероятнее всего, что молекула водорода состоит из двух атомов. Если бы молекула водорода состояла из четырех атомов, то должны были бы существовать соединения, содержащие на 1 объем $1/4$ веса одного объема водорода. Подобные соединения не были найдены.

Аналогично можно доказать двухатомность молекул других газообразных элементов — кислорода, хлора и т. д.

Выраженный выше в качественной форме закон Авогадро имеет и количественное выражение и является важнейшим методом определения молекулярного веса газов и косвенно атомного веса. Для изложения этого важного вопроса прежде всего необходимо получить более ясное представление о свойствах газов.

Упражнения

1. Медь образует с кислородом две окиси — красную и черную. Согласно анализу, красная окись содержит 88,82% меди и 11,18% кислорода, а черная — 79,90% меди и 20,10% кислорода. Вычислите эквивалент меди в этих двух окисях, принимая эквивалент кислорода равным 8.

2. 5 л аммиака пропускают над соответствующим катализатором; при этом он разлагается на азот и водород. Каков общий объем полученных газов, если температура и давление поддерживаются постоянными? (См. закон объемных отношений газов.)

3. Из 9,9004 г висмута получают 11,0372 г окиси висмута. Вычислите эквивалент висмута, принимая эквивалент кислорода равным 8.

4. Гидрид металла содержит 13,59% (по весу) водорода. Вычислите эквивалент металла принимая эквивалент водорода равным 1,008.

5. 1 г неизвестного металла М соединяется с серой, образуя 1,505 г сульфида. Вычислите эквивалент металла М, зная, что 1 г серы соединяется с 6,732 г серебра, эквивалент которого равен 107,9 (сначала вычисляют эквивалент серы).

(Ответы см. на стр. 789.)

3. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Агрегатные состояния вещества. Известно, что вещества при соответствующем давлении могут существовать в трех состояниях: твердом при низкой температуре, жидком при умеренной температуре и газообразном при высокой температуре.

Некоторые вещества переходят в твердое состояние лишь при пониженных температурах. Так, гелий, представляющий собой при обыкновенной температуре газ, затвердевает лишь при температурах ниже -268° (и давлении выше $2,5 \text{ атм}$). Наоборот, температуру других веществ необходимо много повысить, чтобы обнаружить переход в жидкое состояние. Графит, одна из модификаций углерода, плавится около 3500° ; кипит он примерно при этой же температуре. Однако превращения твердое вещество — жидкость — газ можно осуществить для всех веществ, если подобрать соответствующие температуры и давления. К законам, которым подчиняются эти превращения, мы будем возвращаться еще не раз.

Газы характеризуются своим стремлением равномерно заполнять все занимаемое ими пространство. Форма и объем газа определяются лишь формой и объемом сосуда, в который он заключен. Следовательно, объем газа сильно изменяется в зависимости от давления.

Жидкости, как и газы, не имеют постоянной формы. Однако в отличие от газов они не могут равномерно заполнять весь занимаемый объем. Объем жидкостей мало изменяется с давлением, т. е. они мало сжимаемы. Жидкости обладают характерным свойством образовывать поверхность раздела как между ними и их парами, так и с другими жидкостями. Газы не образуют поверхностей раздела с другими газами, ибо все газы смешиваются в любых отношениях.

Опыт. В стеклянный цилиндр с пробкой наливают ртуть, воду, касторовое масло и легкий бензин и перемешивают их. Все четыре жидкости разделяются, образуя между собой поверхности раздела.

Нагретые жидкости при определенной постоянной температуре (и данном давлении) переходят в парообразное состояние — они испаряются. Эта температура называется *температурой кипения*. При той же температуре (и постоянном давлении) охлажденные пары превращаются в жидкость, конденсируются. Следовательно, при температуре кипения вещество одновременно может существовать в двух состояниях — жидком и парообразном.

Температура кипения значительно изменяется в зависимости от давления; она повышается с ростом давления и, наоборот, понижается с уменьшением давления.

Твердые вещества имеют свойственную им форму и постоянный объем (при постоянной температуре). Различают две формы твердых веществ — кристаллическую и аморфную. Подавляющее большинство твердых веществ кристаллические, причем кристаллы иногда нельзя видеть невооруженным глазом; кусок льда, кусок стали — кристаллические вещества. Кристаллы каждого вещества имеют характерную форму.

Кристаллические вещества превращаются в жидкости, когда их нагревают до определенной постоянной температуры, называемой *температу-*

рой плавления. Образовавшаяся жидкость при охлаждении до той же температуры затвердевает. Температура плавления лишь незначительно изменяется с давлением.

Свойства аморфных веществ, например стекла и смолы, близки к свойствам жидкостей. Они ведут себя как жидкости с очень большим внутренним трением (вязкостью). Течение аморфных веществ сразу не замечается, так как оно происходит медленно. Если стеклянную палочку положить горизонтально обоими концами на две подставки и на середину подставки подвесить гирю, то спустя длительное время палочка деформируется в соответствии с направлением течения. Смола также течет, если ее оставить в виде мелких кусков в воронке на несколько месяцев. При нагревании аморфное вещество постепенно размягчается, пока не станет жидким, но оно не имеет постоянной температуры плавления. На этом свойстве основано стеклодувное дело.

Плотность газов намного меньше, чем у жидкостей. 1 л воздуха весит приблизительно 1,29 г, 1 л воды — 1000 г. Между плотностями в жидком и твердом состоянии обнаруживаются лишь небольшие различия. Следовательно, в газообразном состоянии молекулы вещества находятся на значительно больших расстояниях друг от друга, чем в жидком и твердом состоянии.

Законы идеальных газов. 1. *Закон Бойля — Мариотта.* При постоянной температуре объем газа обратно пропорционален давлению (Бойль, 1662; Мариотт, 1679). Другими словами, *произведение давления и объема газа постоянно:*

$$p_0 v_0 = p_1 v_1 = p_2 v_2 \text{ или } p v = \text{const.} \quad (1)$$

В этом выражении p_0 — давление, соответствующее объему v_0 ; p_1 — давление, соответствующее объему v_1 для той же массы газа при постоянной температуре, и т. д.

2. *Закон Гей-Люссака (1802).* Объем данного количества газа с повышением температуры на 1° при постоянном давлении возрастает на $1/273$ объема при 0° . Обозначив v_0 объем газа при 0° и v объем газа при температуре t , получим

$$v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right). \quad (2)$$

Аналогично если при постоянном объеме повысить температуру на 1° , то давление данного объема газа возрастает на $1/273$ давления при 0° :

$$p = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right). \quad (3)$$

Отношение $1/273$ является постоянной, не зависящей от природы газа (при указанных ниже условиях). Точное значение постоянной равно $1/273,16$.

Из уравнения (2) видно, что при нагревании газа, имеющего объем v_0 при 0° , до 273° (при постоянном давлении) его объем становится равным $2v_0$. Наоборот, при понижении температуры до -273° объем газа $v = 0$, т. е. становится равным нулю (рис. 5). Аналогично приходим к выводу, что давление газа, нагретого до 273° при постоянном объеме, вдвое больше, чем при 0° , между тем как при -273° давление должно быть равно нулю.

На основании этих выводов создана температурная шкала, названная *абсолютной температурной шкалой*. На этой шкале нулевая точка (так называемый *абсолютный нуль*), равная $-273,16^\circ \text{C}$, обозначается 0°K *. Поэтому связь между абсолютной температурой, обозначаемой T , и температурой

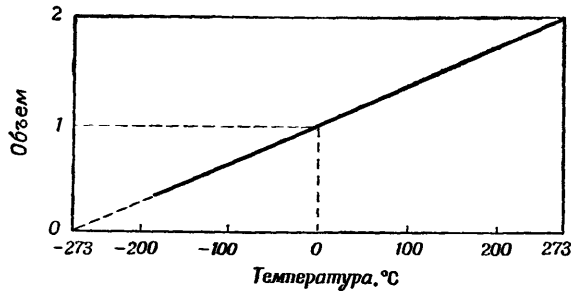
* В честь У. Томсона (1824—1907), профессора физики в Глазго (Англия). За научные заслуги в 1892 г. получил титул лорда Кельвина. Ввел шкалу абсолютной температуры.

в градусах Цельсия, обозначаемой t , выражается следующим образом:

$$T = 273,16^\circ + t^\circ. \quad (4)$$

Один абсолютный градус равен одному градусу Цельсия.

В действительности объем и давление газов не становятся равными нулю при охлаждении, поскольку, прежде чем достигнуть температуры абсолютного нуля, газы превращаются в жидкости, которые уже не подчиняются закону Гей-Люссака. Тем не менее точка абсолютного нуля имеет определенный физический смысл, что было доказано термодинамическим путем. О кинетическом смысле этой температуры речь будет идти ниже.



Р и с. 5. Изменение объема идеального газа в зависимости от температуры.

Уравнение (2) позволяет записать закон Гей-Люссака в следующем виде:

$$v = v_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right).$$

После подстановки значения абсолютной температуры из уравнения (4) получим

$$v = \frac{v_0}{T_0} T, \quad (5)$$

где T_0 — температура, равная 273°K . Поскольку v_0 и T_0 постоянны (при постоянном давлении), закон Гей-Люссака можно сформулировать так: *объем данной массы газа при постоянном давлении прямо пропорционален абсолютной температуре.*

Законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака можно объединить в общее выражение, представляющее соотношение между объемом, давлением и температурой данной массы газа. Допустим, что начальный объем массы газа равен v_0 , давление — p_0 и абсолютная температура — T_0 . При изменении давления до p объем становится равным v , а температура — T . Соотношение между этими величинами можно установить следующим образом. Поддерживая начальное давление газа p_0 постоянным, изменяют температуру от T_0 до T ; объем, занимаемый газом в этом состоянии, будет равен v' . При постоянном давлении можно применить закон Гей-Люссака [уравнение (5)]:

$$v' = \frac{v_0}{T_0} T.$$

Если поддерживать постоянную температуру T , но изменить давление от p_0 до p , то объем станет равным v . Поскольку температура постоянна, можно применить закон Бойля — Мариотта:

$$pv = p_0 v'.$$

Подставляя значение v' , получаем

$$pv = \frac{p_0 v_0}{T_0} T. \quad (6)$$

Для определенной массы газа объем v_0 при 0° (T_0) и соответствующем давлении p_0 является постоянным. Следовательно, можно написать уравнение

$$\frac{pv}{T} = \text{const.} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что три величины, характеризующие определенную массу газа, — давление, температура и объем — взаимосвязаны. Если две из них известны, можно точно определить третью.

3. Закон Авогадро. Молекулярный вес (или точнее молекулярная масса) представляет собой сумму масс атомов, входящих в состав молекулы. *Модем* (или *грамм-молекулой*) называется число граммов вещества, равное его молекулярному весу. Молекулярный вес водорода равен (приблизительно) 2, 1 моль водорода равен 2 г водорода. Величиной, аналогичной молю, является *грамм-атом* — число граммов элемента, равное его атомному весу. Моль является единицей массы (молярной массой), используемой обычно для количественного описания химических явлений.

Молярным объемом V называется объем, занимаемый 1 модем вещества. Молярные объемы газов подчиняются важному общему закону: *молярные объемы всех газов при постоянных температуре и давлении равны и не зависят от химической природы газов*. При нормальных условиях (т. е. при температуре 0° и давлении 1 атм = 760 мм рт. ст.) молярный объем газа равен

$$V_0 = 22,4 \text{ л.} \quad (8)$$

Согласно закону Авогадро (стр. 31), равные объемы газов независимо от их химической природы содержат одинаковое число молекул. Следовательно, 22,4 л газа (при 0° и 1 атм) содержат постоянное число молекул. То же число молекул содержится, естественно, и в 1 моле жидкого или твердого вещества (см. число Авогадро, стр. 38).

Идеальные газы. Приведенные выше газовые законы строго применимы лишь при низких давлениях и температурах, значительно превышающих температуру кипения газа. Даже при давлении 1 атм молярный объем различных газов не совсем постоянен, что можно видеть из следующих экспериментальных данных:

| | | | |
|----------|------------------------|--------|------------------------|
| Водород | 22 429 см ³ | Азот | 22 405 см ³ |
| Кислород | 22 394 см ³ | Аммиак | 22 077 см ³ |

Молярный объем идеальных газов определяют, экстраполируя до $p = 0$ молярные объемы, измеренные при нескольких давлениях. Таким путем было найдено, что $V = 22\,415 \text{ см}^3$. *Идеальными газами* называются газы, строго подчиняющиеся газовым законам. Каждый реальный газ ведет себя как идеальный газ при достаточно высокой температуре и достаточно низком давлении. Поэтому правильнее говорить не об идеальных газах, а об *идеальном состоянии газов*.

4. Уравнение состояния идеальных газов. Полученное выше уравнение (7) можно записать также в следующем виде:

$$pV = RT, \quad (9)$$

где V — молярный объем, занимаемый идеальным газом при абсолютной температуре T и давлении p (атм). Следовательно, константа пропорциональности R является универсальной газовой постоянной*, не зависящей от

* Обозначение выбрано в честь Анри Виктора Реньо (1810—1878) — французского физика и химика, ассистента и затем преемника Гей-Люссака в Политехнической школе в Париже.

химической природы газа. Числовое значение константы R из уравнения (9) определяют, подставляя в выражение $p_0 v_0 / T_0$ из уравнения (6) вместо v_0 значение V_0 (молярный объем при 0° и 1 атм). Таким образом, получаем

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{град}.$$

В приведенном виде уравнение справедливо для 1 моля газа. Для n молей газа уравнение состояния принимает следующий вид:

$$pV = nRT. \quad (10)$$

Постоянная R имеет размерность энергии. Согласно определению, давление — это сила, действующая на единицу площади, а температура является безразмерной величиной. Отсюда следует:

$$R = \frac{[\text{Давление}] [\text{Объем}]}{[\text{Температура}]} = \frac{[\text{Сила}] [\text{Объем}]}{[\text{Площадь}]} = [\text{Сила}] [\text{Длина}] = [\text{Энергия}].$$

Литр-атмосфера, как и килограмметр, является единицей энергии. Единицей энергии в системе СГС является эрг, а единицей давления — $\text{дин}/\text{см}^2$. Для перевода постоянной в абсолютные единицы необходимо учитывать, что 1 атм (т. е. давление столба ртути высотой 76 см и сечением 1 см^2) равна

$$76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ дин}/\text{см}^2,$$

где $13,596$ — плотность ртути; $980,6$ — ускорение силы тяжести. В абсолютных единицах универсальная газовая постоянная

$$R = 0,08206 \cdot 1000 \cdot 1,01325 \cdot 10^6 = 8,315 \cdot 10^7 \text{ эрг} / \text{моль} \cdot \text{град}.$$

Общепринятой в химии единицей измерения энергии является калория. Поскольку 1 кал равна $4,185 \cdot 10^7 \text{ эрг}$, получаем, что

$$R = \frac{8,315 \cdot 10^7}{4,185 \cdot 10^7} = 1,985 \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{град}$$

или

$$R \approx 2 \text{ кал} / \text{моль} \cdot \text{град}.$$

Таким образом, уравнение состояния идеальных газов принимает вид

$$pV = 2T. \quad (11)$$

Постоянная R представляет собой механическую работу, произведенную 1 молем идеального газа при повышении температуры на 1° .

Соотношение между массой и объемом для жидкостей и твердых веществ изменяется в зависимости от природы вещества и не может быть выражено общим уравнением. Поэтому были составлены таблицы с указанием плотности веществ, в особенности жидких, при различных температурах. Обычно давление не указывают (подразумевается атмосферное давление), поскольку объем жидкостей и твердых веществ лишь мало изменяется с давлением. Другими словами, *сжимаемость* жидкостей и твердых веществ в отличие от сжимаемости газов мала.

Число Авогадро. Из приведенного факта следует, что 1 моль любого идеального газа независимо от его природы при 0° и 1 атм занимает объем $22,4 \text{ л}$ и что равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул. Это значит, что число молекул в 1 моле газа при 0° и 1 атм постоянно. Эта очень важная константа, названная *числом Авогадро*, обозначается N :

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

Естественно, N не изменяется при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое. Следовательно, число Авогадро представляет собой число молекул, содержащихся в 1 моле вещества, или число атомов, содержащихся в 1 *g-атоме* вещества.

Для определения числа Авогадро, называемого иногда также числом Лошмидта (по фамилии физика, который впервые измерил его в 1865 г.), можно использовать различные методы, в основу которых положены: 1) кинетическая теория газов (внутреннее трение, теплопроводность); 2) скорость седиментации взвешенных коллоидных частиц в жидкости; 3) законы излучения абсолютно черного тела; 4) соотношение, установленное между элементарным электрическим зарядом и числом Фарадея; 5) рассеяние света в атмосфере — явление, благодаря которому небо имеет голубой цвет; 6) некоторые спектральные линии; 7) различные радиоактивные явления; 8) межатомное расстояние в кристаллах, измеренное с помощью дифракции рентгеновских лучей; 9) поверхностное натяжение мыльного раствора.

Все эти методы, основанные на столь разных принципах, в пределах экспериментальных ошибок, свойственных каждому методу, приводят к одному и тому же значению N .

Определение молекулярного веса газов и паров. Уравнение состояния идеальных газов лежит в основе важных методов определения молекулярного веса веществ в газообразном состоянии.

Если n обозначить число молей газа, соответствующих m граммам исследуемого вещества, а M — молекулярный вес вещества, то

$$n = \frac{m}{M}. \quad (12)$$

Подставляя это выражение в уравнение состояния, записанное в общем виде [уравнение (10)], получаем

$$pv = \frac{RTm}{M}. \quad (13)$$

Преобразование относительно M приводит к уравнению

$$M = \frac{RTm}{pv}. \quad (14)$$

Если принять во внимание, что соотношение между массой и объемом равно плотности* ($m/v = d$), то можно записать так:

$$M = \frac{RTd}{p}. \quad (15)$$

Поскольку постоянная R (в литр-атмосферах) известна, для определения молекулярного веса веществ в газообразном состоянии необходимо экспериментально определить либо объем v (в литрах) массы m вещества (в граммах) при абсолютной температуре T и давлении p (в атмосферах) [в этом случае применяется уравнение (14)], либо массу m взвешенного вещества и плотность d газа при абсолютной температуре T . Если известна плотность d^0 газа при 0°C (273°K) и давлении $p = 1 \text{ атм}$, то уравнение (15) принимает следующий вид:

$$M = 22,4d^0. \quad (16)$$

Метод определения молекулярного веса, основанный на законе Авогадро и соответственно на уравнении состояния газов, применяется не только к газам, но также к жидким и твердым веществам, если в условиях измерения они

* Плотность (см. сноску на стр. 28) представляет собой массу (в граммах) единицы объема (1 см^3) вещества. Следовательно, размерность плотности Масса \times Объем $^{-1}$. Поскольку плотность веществ d изменяется с температурой, необходимо указывать температуру, при которой она измеряется. Например, указывают d^{20} , если температура измерения равна 20° . Поскольку плотность твердых и жидких веществ мало изменяется с давлением, последнее не надо указывать, если только оно не очень сильно отличается от атмосферного давления. Для газов необходимо указывать и давление. Обычно указывается плотность газов при так называемых нормальных условиях, т. е. при 0° и $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Не следует смешивать плотность с удельным весом, размерность которого Вес \times Объем $^{-1}$, т. е. Сила \times Объем $^{-1}$.

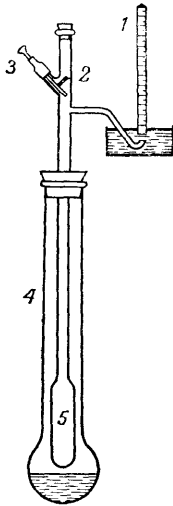
Из практических соображений, связанных с методами измерений, плотность веществ часто относят к плотности воды при 4° , принятой за единицу. Если температура измерения 20° , то записывают так: d_{20}^0 .

могут превращаться в пары. Поскольку уравнение состояния справедливо только для идеальных газов, определяемые этим путем молекулярные веса будут отличаться от реальных тем в большей степени, чем больше отклоняется поведение газа от законов идеальных газов в условиях измерения. Полученные значения обычно достаточно точны для решения практических проблем, например для определения атомных весов (см. стр. 47).

Существует много методов определения молекулярного веса с помощью закона Авогадро.

Метод Реньо (1847) используется для определения молекулярного веса трудно сжижаемых газов (так называемых постоянных газов), к которым относятся водород, кислород, азот, хлористый водород и т. д. Стеклообразную колбу, снабженную двумя кранами, взвешивают сначала пустую (откачивают воздух), затем — наполненную соответствующим газом при атмосферном давлении и определенной температуре и, наконец, — наполненную водой. По последнему взвешиванию устанавливают емкость колбы, пользуясь для этого таблицей плотности воды при различных температурах.

Метод Дюма (1827) используется для определения молекулярного веса жидкостей с умеренными температурами кипения. Тонкостенную колбу, горло которой сужают в пламени до диаметра капиллярной трубки, сначала взвешивают, наполненную воздухом. Затем колбу слабо нагревают пламенем и капиллярную трубку погружают в исследуемую жидкость так, чтобы при охлаждении небольшое количество жидкости проникло в колбу. После этого колбу помещают в баню с известной температурой; при этом капиллярная трубка должна быть выше уровня бани. Жидкость в колбе кипит: большая часть паров выходит из колбы через капиллярную трубку, увлекая из нее весь воздух. Когда жидкость



Р и с. 6. Прибор В. Майера для определения молекулярного веса.

1 — калиброванная пробирка; 2 — ампула с навеской;
3 — устройство для сбрасывания ампулы; 4 — паровая баня; 5 — испарительная трубка.

из колбы полностью испаряется, капиллярную трубку запаивают на небольшом пламени, затем вынимают колбу из бани, охлаждают, высушивают и взвешивают. Таким образом определяют плотность паров при температуре бани по сравнению с плотностью воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении. Плотность воздуха при различных температурах хорошо известна и приведена в таблицах.

Метод Виктора Майера (1878) используется для определения молекулярного веса жидких и твердых веществ, которые могут превращаться в парообразное состояние без разложения. Прибор состоит из испарительной трубки, нагреваемой на паровой бане и сообщаемой с градуированной пробиркой, наполненной водой и опрокинутой в сосуд с этой же жидкостью. С помощью специального устройства ампула, в которой находится навеска m , падает в испарительную трубку. Температура паровой бани должна быть достаточно высокой, чтобы вещество могло немедленно испариться. Пары вещества вытесняют равный объем v воздуха, который собирают и измеряют в калиброванной пробирке. Знать температуру паров в испарительной трубке не обязательно, так как объем воздуха, измеряемый в калиброванной пробирке, равен тому объему, который имели бы пары вещества, если бы оно испарилось при температуре воздуха в этой пробирке. Следовательно, достаточно измерить температуру воздуха в комнате. Требуемая величина — это давление p , равное атмосферному давлению, из которого вычитают давление в миллиметрах водяного столба, оставшееся в пробирке, и давление паров воды при соответствующей температуре.

Кинетическая теория газов. Температура и давление газов обусловлены непрерывным движением их молекул. Кинетическая теория газов позволяет установить, исходя из чисто механических предположений, поведение газов и газовые законы и вычислить их теплоемкости. Эта теория, предложенная Бернулли * (1788), была развита позже другими исследователями, в частности-

* Даниил Бернулли (1700—1792), швейцарский ученый; был профессором математики в Петербурге, затем профессором философии в Базеле.

Клаузиусом * (1875), Максвеллом ** (1860) и Больцманом *** (1870).

Полная энергия, которая заключена в веществе, состоит из внутриатомной энергии; энергии, обусловленной движением атомов внутри молекул, и энергии, обусловленной движением молекул (поступательное и вращательное движение).

Энергия, заключенная в атомах, проявляется в ядерных (например, в радиоактивности) и в некоторых спектральных явлениях. Энергию, заключенную внутри молекул, можно наблюдать при диссоциации молекул на атомы и на более простые молекулы или при образовании молекулы из этих компонентов, т. е. при химических превращениях. Об этих двух формах энергии речь будет идти ниже.

Нас здесь интересует лишь энергия хаотического движения молекул. Эта форма энергии является кинетической энергией молекул и составляет часть внутренней энергии тела (см. главу 12). Повысить температуру тела — это значит увеличить энергию движения (кинетическую энергию) его молекул. Температура тела является статистическим суммарным эффектом движения всех молекул, составляющих тело. При абсолютном нуле исчезают и поступательное, и вращательное движение молекул (однако в соответствии с квантовомеханической теорией даже при этой температуре молекулы еще обладают колебательной энергией). В газах расстояния между отдельными молекулами очень велики по сравнению с размерами самих молекул. Размером молекул можно пренебречь по сравнению с объемом газа. Следовательно, каждая молекула может двигаться в большом пространстве. В идеальных газах (см. выше) молекулы не оказывают никакого влияния друг на друга. Поскольку в условиях, отличающихся от условий для идеальных газов, т. е. при больших давлениях (и в большей степени, в жидкостях), молекулы находятся ближе друг к другу, наблюдаются эффекты, обусловленные силами притяжения между молекулами (вандерваальсовыми силами). Кроме того, в этих случаях уже нельзя пренебрегать размером молекулы по сравнению с общим объемом газа. Поэтому в таких условиях газы не подчиняются законам идеальных газов.

Прямолинейное поступательное и вращательное движение молекул газа совершенно не упорядочено. Молекулы непрерывно сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, находясь в состоянии «идеального беспорядка». При столкновениях друг с другом молекулы подчиняются законам упругого удара. Это означает, что столкновения между молекулами происходят без потери энергии. В частности, энергия каждой молекулы может возрастать или уменьшаться, достигая либо очень больших, либо очень малых значений в зависимости от характера столкновений. При этом изменяется также и направление движения. Однако при постоянной температуре суммарная энергия всех молекул остается постоянной. Спустя некоторое время числа молекул, движущихся большими и малыми скоростями, становятся одинаковыми, хотя не одни и те же молекулы обладают большими и малыми скоростями. В расчетах можно принять, что все молекулы имеют одинаковые значения энергии и скорости, равные средним энергии и скорости всех молекул. Вычисление вероятностей показывает, что большинство молекул, действительно, имеют скорости, близкие к этой средней скорости, и только небольшая часть молекул имеет очень большие или очень малые скорости.

Способ распределения различных вероятных скоростей между молекулами газа выражается законом распределения скоростей Максвелла (рис. 7).

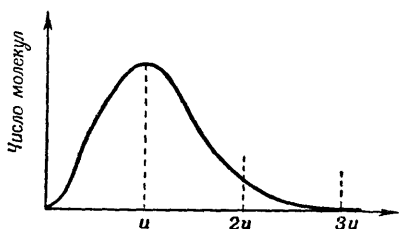
* *Рудольф Клаузиус* (1822—1888), немецкий физик; был профессором в Цюрихе, Юрибурге и Бонне.

** *Джеймс Кларк Максвелл* (1831—1879), ученик Фарадея; был профессором физики в Абердине, Лондоне и Кембридже, создатель электромагнитной теории света.

*** *Людвиг Больцман* (1844—1906), родился в Вене; был профессором физики в Граце, Мюнхене, Лейпциге и Вене.

Здесь на оси абсцисс отложены скорости, а на оси ординат — функция, представляющая долю общего числа молекул, обладающих определенной скоростью. Огромное большинство молекул имеет наиболее вероятную среднюю скорость u . Тот факт, что обе ветви кривой несимметричны, показывает, что доля молекул с большими скоростями превышает долю молекул с малыми скоростями. Число молекул со скоростью $2u$, т. е. с удвоенной наиболее вероятной скоростью, во много раз меньше, чем число молекул со скоростью u , примерно в 5 раз.. Число молекул с большими скоростями уменьшается еще быстрее, однако не достигает нуля даже для наибольших скоростей.

Давление газа на стенки сосуда, в котором он содержится, обусловлено столкновениями молекул газа со стенкой и пропорционально числу столкновений. В свою очередь число столкновений пропорционально числу молекул



Р и с. 7. Распределение молекул газа по скоростям.

в единице объема. При уменьшении объема газа возрастает число молекул в единице объема и, следовательно, увеличивается число столкновений в единицу времени. Следовательно, давление газа при постоянной температуре зависит только от числа молекул в единице объема, но не от их химической природы. Равные объемы различных газов содержат одинаковое число молекул (закон Авогадро). Число молекул, содержащихся в единице объема идеального газа, зависит только от температуры и давления, но не от природы газа.

Средняя кинетическая энергия молекул зависит только от температуры, а не от объема или химической природы газа. Это было доказано экспериментально Гей-Люссаком, а затем и Джоулем следующим образом. Два сосуда — один, заполненный газом, а другой пустой — соединяют краном и погружают в калориметр. Когда открывают кран, газ проходит в пустой сосуд до тех пор, пока не уравнивается давление. В калориметре не обнаруживается ни повышения, ни понижения температуры. Опыт дает одинаковые результаты для любого газа.

При повышении температуры возрастает скорость молекул, а одновременно с ней — число столкновений и, следовательно, давление. Так объясняется тот факт, что все газы подчиняются закону Гей-Люссака.

Все изложенное ниже будет рассмотрено с количественной стороны.

Молекула газов воздуха (при 0° и 760 мм рт. ст.) испытывает приблизительно 10^9 столкновений в 1 сек с другими молекулами. По этой причине путь, пройденный молекулами, изображен ломаной линией, так как молекулы отклоняются после каждого столкновения от прямолинейного пути. Средняя длина пути, пройденного молекулой по прямой линии между двумя последовательными столкновениями, т. е. средний свободный пробег, равна приблизительно 10^{-5} см. Естественно, при меньших давлениях *средний свободный пробег* больше; так, при давлении $0,1$ мм рт. ст. он равен $0,1$ мм.

Диффузия происходит вследствие непрерывного теплового движения молекул. Один газ, смешанный с другим, за короткое время распределяется в нем однородно. Несмотря на большую скорость молекулы диффундируют относительно медленно, поскольку средний свободный пробег молекул очень мал.

Опыты. На дно стеклянного закрытого цилиндра через воронку с длинной трубкой помещают несколько капель брома, который быстро испаряется. Через некоторое время обнаруживают, что пары брома равномерно заполняют весь цилиндр.

Кинетическая энергия молекул идеального газа. В кинетической теории газов молекулы рассматриваются как упругие шары, имеющие исключительно малый объем по сравнению с общим объемом газа (как материальные точки). Предполагается также, что молекулы газов не притягиваются и не отталкиваются друг от друга, т. е. столкновения между ними абсолютно упруги.

Рассмотрим газ, помещенный в кубе с ребром 1 см, при давлении p . В этом кубе находятся n молекул, каждая с массой m и со средней скоростью движения u . В этом газе в любой момент времени $n/6$ молекул направляются к каждой из шести стенок куба. Допустим, что молекулы движутся не хаотично, а в направлении, перпендикулярном шести плоскостям куба. (Как доказал Больцман, окончательный эффект будет такой же, как и в том случае, если бы молекулы двигались хаотично.) Следовательно, $n/6$ молекул ударяется в правую стенку куба, в это же время $n/6$ молекул ударяется в левую стенку и т. д. Если бы скорость молекул была равна 1 см/сек, то за 1 сек с одной стенкой сталкивалось бы только $n/6$ молекул. Поскольку скорость в u раз больше, в каждую стенку ударяется $(n/6)u$ молекул за 1 сек и отскакивает от нее упруго без потери энергии.

Согласно законам механики, молекула с массой m сообщает стенке импульс $2mu$ (масса, умноженная на изменение скорости). Таким образом, сила, действующая на стенку куба, т. е. на 1 см² поверхности, и равная давлению газа, выражается так:

$$p = \frac{n}{6} u 2mu = \frac{nm u^2}{3}. \quad (1)$$

Отсюда следует, что давление газа можно рассчитать из чисто механических предпосылок. Теперь преобразуем это выражение, пользуясь некоторыми величинами, приведенными выше для 1 моля газа.

Если, как указывалось, 1 см³ газа содержит n молекул, то в объеме V , занимаемом 1 молем газа (и выраженном в см³), будет содержаться число молекул, равное числу Авогадро, т. е. $nV = N$. Умножая это уравнение на уравнение (1), получаем

$$pV = \frac{Nmu^2}{3}. \quad (2)$$

Если, с другой стороны, масса одной молекулы равна m , то масса всех молекул в 1 моле газа, т. е. молекулярный вес газа, будет $M = Nm$. Следовательно,

$$pV = \frac{Mu^2}{3}. \quad (3)$$

Поскольку молекулярный вес M вещества и средняя квадратичная скорость молекул u^2 (при постоянной температуре) постоянны, уравнение (3) можно записать в виде $pV = \text{const}$. Это является кинетическим доказательством закона Бойля — Мариотта.

Если уравнение (3) представить в виде $3pV = Mu^2$ и разделить его на 2, то учитывая, что $pV = RT$, получим

$$\frac{3pV}{2} = \frac{Mu^2}{3} = \frac{3}{2} RT. \quad (4)$$

$Mu^2/2 = E$ выражает кинетическую энергию поступательного движения молекул в 1 моле газа. Очевидно, что кинетическая энергия 1 моля газа в 1,5 раза больше, чем произведение RT . Таким образом, суммарная кинетическая энергия молекул газа зависит только от температуры и не зависит от объема и молекулярного веса газа (см. стр. 42). Как показывает уравнение (3), средняя скорость молекул газа (при постоянных температуре и давлении) тем больше, чем меньше молекулярный вес.

Если 1 см³ газа при нормальных условиях температуры и давления содержит n молекул, а масса одной молекулы равна m , то масса всех молекул в 1 см³, т. е. плотность газа при нормальных условиях, будет

$$d = mn. \quad (5)$$

Подставляя ее значение в уравнение (1), получаем

$$p = \frac{1}{3} du^2. \quad (6)$$

Это уравнение позволяет вычислить среднюю квадратичную скорость молекулы u^2 , пользуясь давлением и плотностью — двумя легко определяемыми макроскопическими величинами. Используя молекулярный вес, определяемый как указано выше по уравнению (4), получаем такой же результат. Таким путем найдено, что средняя скорость молекул водорода (при нормальных условиях) равна 1840, молекул кислорода — 480 и атомов ртути в парообразном состоянии — 170 м/сек.

Удельная теплоемкость газов. Количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г вещества на 1°, называется *удельной теплоемкостью* * (c). Чем меньше удельная теплоемкость, тем меньше количество тепла требуется для нагревания вещества на 1°.

Удельную теплоемкость вещества можно отнести также к 1 молю этого же вещества. *Молярной теплоемкостью* C называется количество тепла, необходимое для нагревания или охлаждения 1 моля вещества на 1°. Следовательно, молярная теплоемкость является произведением удельной теплоемкости и молекулярного веса:

$$C = cM. \quad (7)$$

Удельная теплоемкость имеет разные значения, когда измеряется при постоянном объеме (c_v) или при постоянном давлении (c_p). Это относится также и к молярной теплоемкости (C_v и C_p).

Молярную теплоемкость газов можно легко вычислить на основании кинетической теории, поскольку, как было показано выше, кинетическая энергия поступательного движения зависит только от температуры. (В подобных расчетах применяются молярные, а не удельные теплоемкости, так как 1 моль содержит одинаковое число молекул независимо от природы вещества, в то время как в 1 г в случае различных веществ содержится неодинаковое число молекул.)

Приведенное выше уравнение (4) показывает, что кинетическая энергия, заключенная в молекулах идеального газа при абсолютной температуре T , равна $\frac{3}{2} RT$. При температуре на 1° выше кинетическая энергия будет равна $\frac{3}{2} R (T + 1)$. Следовательно, увеличение кинетической энергии молекул, содержащихся в 1 моле газа, при его нагревании на 1°, т. е. молярная теплоемкость, будет равно разности этих двух энергий, или

$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ кал/град}. \quad (8)$$

Подставляя значение константы R ($R \approx 2$ кал, см. стр. 38), получаем, что $C_v = 3$ кал/град **.

В приведенном расчете кинетической энергии молекул газов было сделано допущение, что молекулы газа представляют собой упругие идеальные шары. Поэтому расчет применим только к одноатомным газам.

Опыт полностью подтверждает теорию. Такие одноатомные газы, как гелий, аргон и пары ртути, имеют молярные теплоемкости при постоянном объеме $C_v = 2,98$ кал/град.

Молекулы двухатомных газов, например молекулы водорода H_2 , кислорода O_2 , азота N_2 и хлористого водорода HCl , имеют продолговатую, а не сферическую форму. При нагревании подобных газов увеличивается не только энергия поступательного движения, но и вращательная энергия; поэтому молярная теплоемкость двухатомных газов больше, чем у одноатомных. В кинетической теории для двухатомных газов вычисляют молярную теплоемкость при постоянном объеме ($C_v = \frac{5}{2} R = 5$ кал/град). И в этом случае наблюдается очень хорошее совпадение теории с опытом, как это видно из молярных теплоемкостей некоторых газов, определенных при 25° (в кал/град):

| | | | | | |
|---------|-------|------|-------------------|-------|------|
| Водород | H_2 | 4,91 | Кислород | O_2 | 5,03 |
| Азот | N_2 | 4,97 | Хлористый водород | HCl | 4,96 |

В отличие от молярной теплоемкости одноатомных газов, которая не изменяется с температурой, молярная теплоемкость двухатомных газов C_v с увеличением температуры возрастает. Это обусловлено колебаниями атомов в молекуле, при которых поглощается энергия.

Для трехатомных и многоатомных молекул, как предсказывает теория, $C_v = 6$. Поскольку в этих молекулах часть тепла расходуется на колебательные движения атомов в молекуле, экспериментальные значения C_v иногда намного превышают вычисленные. Для воды $C_v = 6$, однако для такой сложной молекулы, как бензол, $C_v = 23$.

Удельная теплоемкость газов при постоянном давлении. Если давление при нагревании газа поддерживать постоянным, другими словами, если дать возможность газу расширяться, то газ будет совершать механическую работу для преодоления атмосферного давления. В этом случае для повышения температуры газа на 1° потребуются большее

* Единица измерения тепла — калория. Калория — это количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г воды на 1° (точно от 14,5 до 15,5°). Кроме этой единицы, называемой малой калорией (кал), часто применяют в 1000 раз большую единицу — килокалорию (ккал).

** Точнее 2,98 кал.

количество тепла, так как часть тепла, поглощенного газом, превращается в механическую работу. Следовательно, молярная теплоемкость при постоянном давлении C_p будет превышать молярную теплоемкость при постоянном объеме C_v на величину той работы, которая затрачивается на преодоление атмосферного давления. Работа W , произведенная 1 молею газа при нагревании на 1° , равна давлению p , умноженному на прирост объема при нагревании. Этот прирост объема равен V/T . Произведенная работа будет определяться как

$$W = \frac{pV}{T} = R, \quad (9)$$

поскольку известно, что $pV = RT$.

Таким образом, для всех идеальных газов молярная теплоемкость при постоянном давлении больше, чем молярная теплоемкость при постоянном объеме, на величину R . Для одноатомных газов, как было показано, $C_v = 3 \text{ кал}$, а $C_p = 5 \text{ кал}$. Однако в случае многоатомных газов, у которых C_v имеют более высокие значения, разность $C_p - C_v$ сохраняется постоянной. Отсюда следует соотношение

$$C_p - C_v = R \approx 2 \text{ кал}^*. \quad (10)$$

Отношение молярной теплоемкости при постоянном давлении к молярной теплоемкости при постоянном объеме, согласно вышесказанному, должно иметь следующие значения:

$$\text{для одноатомных газов } \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,666, \quad (11)$$

$$\text{для двухатомных газов } \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4, \quad (12)$$

а в случае многоатомных газов, поскольку C_v имеет более высокие значения, отношение удельных теплоемкостей будет иметь меньшие значения, равные в пределе 1.

Опыт точно подтверждает это предсказание теории. Отношение удельных теплоемкостей при постоянном объеме и постоянном давлении можно определять экспериментально различными методами, например путем измерения скорости звука в соответствующем газе с помощью трубки Кундта, как это известно из физики. Экспериментально найденные значения для таких одноатомных и двухатомных газов, как аргон, пары ртути, кислород и др., точно соответствуют теоретическим данным.

С помощью кинетической теории газов были не только сформулированы законы идеальных газов на основании чисто механических предпосылок, но и подтвержден вывод теории Авогадро, касающийся двухатомности молекул таких газов, как H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и HCl . Это соответствие между результатами двух теорий — одной физической и другой химической — в свое время в значительной мере способствовало упрочению атомно-молекулярной теории, использовавшейся химиками для объяснения законов химических соединений.

Упражнения

1. Количество газа при давлении 1 атм и постоянной температуре 0° занимает объем 2,2 л. а) Какой объем займет он при давлении 0,1 атм и 10 атм? б) Каково будет давление этого газа, сжатого до объема 1 л, при той же температуре?

2. Из стального баллона, содержащего кислород при 15 атм, выпускают 50 л кислорода при давлении 1 атм, что приводит к снижению давления в баллоне до 12 атм. Вычислите емкость баллона, предполагая, что температура поддерживается постоянной.

3. Из стального баллона емкостью 40 л, заполненного кислородом при 0° и 150 атм, выпустили объем, составляющий при нормальных условиях (0° , 1 атм) 1000 л. а) Каково давление газа, оставшегося в баллоне? б) Сколько литров кислорода при нормальных условиях необходимо выпустить из этого баллона, чтобы конечное давление на 1 атм превышало атмосферное давление? в) Сколько молей кислорода содержалось первоначально в баллоне?

4. Газ при 0° занимает объем 1 л. а) Каков его объем при 273 и -130° при том же давлении?

* Это уравнение имеет общее значение. C_p и C_v можно измерить экспериментально. Пользуясь этим уравнением, можно определить точное значение универсальной газовой постоянной R в калориях иначе, чем описано на стр. 38. Точное значение R , найденное таким путем в результате многочисленных определений для многих идеальных газов, равно 1,986 кал/моль·град.

С другой стороны, из уравнения состояния идеальных газов известно, что $R = 8,315 \times 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}$ (стр. 38). По этим двум значениям легко вычислить механический эквивалент калории:

$$1 \text{ кал} = \frac{8,315 \cdot 10^7}{1,986} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ эрг.}$$

5. Чему равно давление газа при 200° , если при 100° оно составляет 1 атм (при постоянном объеме)?

6. Какой объем занимают 45 г паров воды при температуре $t = 100^\circ$ и давлении 76 мм рт. ст. при условии, что они ведут себя как идеальный газ? (Сначала нужно вычислить число молей в 45 г воды.)

7. Сосуд емкостью 2300 мл заполняют азотом при давлении $0,75 \text{ атм}$ и температуре 21° . а) До скольких атмосфер повышается давление после нагревания сосуда до 148° ? б) При этой температуре в сосуд приливают 410 мл жидкой ртути, которая уменьшает объем, оставшийся для газа. (При добавлении ртути потери газа не происходит.) Каким будет давление газа (в мм рт. ст.)? в) Какова плотность газа в этих трех случаях?

8. Какой объем занимает $0,37$ моля азота при 210° и 300 атм ?

9. Плотность кислорода при 0° и 1 атм равна $1,431 \text{ г/л}$. Какой будет плотность этого газа при 100° и 20 атм ?

10. В радиолампе объемом 50 мл после вакуумирования остаточное давление газа равно $2 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ Вычислите число молекул газа в лампе.

11. Воздух имеет следующий состав (в объемных процентах): азот $78,0$, кислород 21 , аргон $0,93$, двуокись углерода $0,03$. Вычислите состав воздуха: а) в весовых процентах; б) в молярных процентах.

12. Определяют молекулярный вес жидкости, кипящей при 46° , по методу Виктора Майера (стр. 40; в бане 4 находится кипящая вода). Навеска $m = 0,165 \text{ г}$, $t = 20^\circ$, а атмосферное давление равно 760 мм рт. ст. В этих условиях измеренный объем вытесненного воздуха $v = 52 \text{ мл}$. Определите молекулярный вес жидкости.

13. Определите молекулярный вес жидкости с т. кип. 35° по методу Дюма, используя колбу емкостью 114 мл , определенной взвешиванием с водой. Вес колбы, заполненной воздухом, равен $35,845 \text{ г}$. Вес колбы, заполненной парами жидкости, после охлаждения равен $35,984 \text{ г}$. Атмосферное давление во время опыта составляет 751 мм рт. ст. , а температура окружающей среды равна 22° .

(Вычисляют вес воздуха в колбе, зная, что при 0° и 760 мм рт. ст. 1 л воздуха весит $1,293 \text{ г}$. Затем вычисляют вес пустой колбы и вес паров жидкости при 100° и 751 мм рт. ст. Молекулярный вес определяют по значениям плотности воздуха и паров жидкости.)

14. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме $C_v = 3,27 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, а при постоянном давлении $C_p = 5,26 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Вычислите по этим данным значение газовой постоянной R .

15. Баллон емкостью 100 л содержит газ при 0° и 1 атм . На нагревание газа (при постоянном объеме) от 0 до $11,2^\circ$ затрачивается 150 кал . Какой газ содержится в баллоне — гелий или азот?

16. Вычислите: а) среднюю скорость u молекул гелия при 0 и 500° ; б) среднюю скорость молекул криптона при тех же температурах.

(Ответы см. на стр. 789.)

4. АТОМНЫЕ ВЕСА. ВАЛЕНТНОСТЬ

Как указывалось выше (стр. 30), атомный вес (масса) элемента равен его эквиваленту или небольшому целому кратному (в первом приближении атомный вес водорода считается равным его эквиваленту, т. е. 1). Следовательно, при определении атомного веса элемента прежде всего необходимо определить его эквивалент или эквиваленты, что очень точно можно осуществить путем химического анализа.

Затем из различных эквивалентов элемента и кратных им чисел выбирают те, которые соответствуют атомному весу. Для этого в прошлом веке использовались три метода, точность которых меньше, чем обычных анализов, но достаточна, чтобы можно было выбрать атомный вес. Четвертый метод основан на установлении места элемента в периодической системе по его рентгеновскому спектру. Наконец, как будет показано в другом месте, в последнем и наиболее точном методе, широко применяемом в настоящее время для определения массы изотопов используется масс-спектрометр.

1. Определение атомного веса по закону Авогадро Молекулярный вес двухатомных газов, например O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 , равен удвоенному атомному весу. Этот метод дает точные результаты в случае идеальных газов, например кислорода и азота. Молекулярные веса этих газов равны 32 и 28; следовательно, их атомные веса равны 16 и 14 соответственно (округленные цифры).

С другой стороны, эквивалент кислорода в его соединении с водородом равен 8, а молекулярный вес воды — 18. Поскольку при разложении воды на каждый объем кислорода образуются два объема водорода, вода должна иметь формулу H_2O , а атомный вес кислорода должен быть равен его удвоенному эквиваленту, т. е. 16. Выше было указано, что в аммиаке NH_3 эквивалент азота равен 4,67. Атомный вес азота должен быть $3 \cdot 4,67 = 14$, так как только это значение совпадает с найденным на основании плотности азота N_2 ; в соответствии с законом объемных отношений газов аммиак будет иметь формулу NH_3 .

Метод можно применять и для установления атомных весов элементов, которые с трудом переходят в газообразное состояние (например, углерод) или молекулы которых состоят более чем из двух атомов (например, сера). В этом случае определяют молекулярные веса как можно большего числа газообразных соединений и анализируют их одновременно. *Минимальное количество элемента в граммах, содержащееся в 1 моле одного из его соединений, равно атомному весу этого элемента.* В табл. 3 приведены данные, на основании которых были установлены атомные веса серы и углерода.

При использовании этого метода нужно иметь в виду, что не исключено существование еще неизвестного химического соединения, в котором содержание элемента может быть меньше, чем найдено в анализируемых соединениях. Конечно, с увеличением числа анализируемых соединений возможность этого уменьшается.

Закон Авогадро в приведенном здесь виде для определения атомных весов впервые был использован в 1860 г., т. е. спустя много лет после его открытия (1811 г.) До этого времени за атомные веса принимались некоторые из наиболее часто встречающихся эквивалентов в соединениях соответствующих элементов, например 8 для кислорода и 6 для

Таблица 3

| | Эквивалент | Молекулярный вес | Количество элемента, содержащееся в 1 молекуле, z | Формула | Атомный вес |
|----------------------------|------------|------------------|---|-------------------------------|-------------|
| <i>Соединения серы</i> | | | | | |
| Сероводород | 16 | 34 | 32 | H ₂ S | 32 |
| Двуокись серы | 8 | 64 | 32 | SO ₂ | |
| Трехокись серы | 5,33 | 80 | 32 | SO ₃ | |
| <i>Соединения углерода</i> | | | | | |
| Метан | 3 | 16 | 12 | CH ₄ | 12 |
| Этан | 4 | 30 | 24 | C ₂ H ₆ | |
| Этилен | 6 | 28 | 24 | C ₂ H ₄ | |
| Ацетилен | 12 | 26 | 24 | C ₂ H ₂ | |
| Бензол | 12 | 78 | 72 | C ₆ H ₆ | |
| Окись углерода | 6 | 28 | 12 | CO | |
| Двуокись углерода | 3 | 44 | 12 | CO ₂ | |

углерода. Поэтому формулу воды записывали как HO. Эта путаница в выборе атомных весов привела к тому, что многие химики поставили под сомнение саму атомную теорию.

Забывший закон Авогадро был возрожден итальянским химиком Канниццаро, который первым доказал, что атомный вес кислорода равен 16, а формула воды — H₂O. Идеи Канниццаро, изложенные в брошюре, появившейся в 1858 г., были восприняты как открытие большинством химиков, собравшихся на Международном конгрессе в Карлсруэ (1860). Лотар Мейер, один из создателей периодической системы элементов, так написал об этой публикации: «(При ее чтении) завеса упала с моих глаз...».

Станислао Канниццаро (1826—1910) был профессором химии в Генуе, а затем в своем родном городе Палермо. В области органической химии он открыл реакцию альдегидов, известную в настоящее время под названием «реакция Канниццаро».

2. Правило Дюлонга и Пти (1819). Согласно экспериментальным наблюдениям, для простых твердых веществ произведение атомного веса и удельной теплоемкости постоянно и не зависит от природы элемента:

$$\text{Атомный вес} \times \text{Удельная теплоемкость} = 6,4.$$

Так, удельная теплоемкость железа равна 0,111, а следовательно,

$$\text{Атомный вес} = \frac{6,4}{0,111} = 57.$$

Один из эквивалентов железа равен приблизительно 28 (см. стр. 29). Таким образом, атомный вес железа равен его удвоенному эквиваленту, т. е. приблизительно 56. При анализе хлорида золота найдено, что эквивалент золота равен 65,73. На основании правила Дюлонга и Пти найдено, что приблизительно атомный вес равен 206. Ближайшее кратное число $3 \cdot 65,73 = 197,2$ соответствует атомному весу.

Правило Дюлонга и Пти применимо только к элементам с атомными весами не меньше 35. В частности, углерод и бор показывают большие отклонения, но аномалия уменьшается с повышением температуры. Кинетическая теория дает прочную теоретическую основу для правила Дюлонга и Пти; теоретически можно объяснить также многие отклонения в случае легких элементов.

Правило Дюлонга и Пти вытекает из экспериментальных наблюдений. Позже это правило было выведено и на основании кинетической теории. В кристалле атомы колеблются вокруг определенных положений равновесия. Энергия этих движений составляет часть внутренней энергии кристалла. Эта энергия состоит из кинетической энергии, за счет которой атомы смещаются из состояния равновесия, и потенциальной энергии, за счет которой каждый атом возвращается в состояние равновесия. Согласно Больцману, можно доказать, что эти энергии равны. Поскольку кинетическая энергия атомов, содержащихся в 1 г-атома кристаллического вещества, такая же, как для газов, а именно $\frac{3}{2} RT$ (см. стр. 43), суммарная энергия вдвое больше, т. е. $3RT$. При повышении температуры 1 г-атома твердого элемента на 1° его энергия будет равна $3R(T + 1)$. Требуемая

для этого энергия, или *атомная теплоемкость при постоянном объеме* C_v , определяется по разности:

$$C_v = 3R(T + 1) - 3RT = 3R = 6 \text{ кал/г-атом.}$$

Обычно для твердых веществ определяют удельную теплоемкость, соответственно *атомную теплоемкость при постоянном давлении* C_p . Согласно экспериментальным данным, C_p на 3—10% больше, чем C_v .

Как показали В. Нернст и А. Эйнштейн, отклонения от правила Дюлонга и Пти при низких температурах объясняются квантовой теорией. В принципе при низкой температуре часть атомов не колеблется, т. е. не обладает кинетической энергией.

3. Закон изоморфизма. Соединения аналогичного химического состава часто имеют одинаковую кристаллическую форму, т. е. *изоморфны* (от *isos* — то же и *morphe* — форма). Так, хлорид, бромид и иодид калия (KCl, KBr и KI) кристаллизуются в кубической системе, а кислые фосфаты и арсенаты калия и аммония KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ — в тетрагональной системе.

Наоборот, изоморфные вещества часто имеют аналогичный химический состав. В кристаллах изоморфных веществ атомы одного элемента могут замещать атомы другого элемента в отношении, соответствующем их атомным весам. Предположим, что нам известен атомный вес хлора и неизвестен атомный вес марганца. Эти элементы образуют два изоморфных соединения: перхлорат калия с формулой KClO_4 и перманганат калия, формула которого неизвестна. Как показал анализ, в перхлорате калия 1 г-атом хлора, т. е. 35,46 г хлора, соединен с 64 г кислорода и 39,10 г калия. Анализ перманганата калия показал, что 64 г кислорода и 39,10 г калия соединены с 54,93 г марганца. Это и есть атомный вес марганца.

В табл. 4 указаны методы, применявшиеся для определения атомных весов некоторых более важных элементов.

Таблица 4

МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯВШИЕСЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ВЕСОВ
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ^a

| | | | |
|----------|--|---------|---------------------------------------|
| Водород | A | Азот | A |
| Хлор | A; изоморфен с Br, I, Mn | Фосфор | A; изоморфен с As, Sb, Bi |
| Бром | A; изоморфен с Cl, I | Углерод | A |
| Иод | A; ДП; изоморфен с Cl, Br | Натрий | ДП; изоморфен с Li, Ag |
| Кислород | A | Калий | ДП; изоморфен с Cs, Rb, NH_4 |
| Сера | A; ДП; изоморфна с Se, Cr, Mn, Mo | Рубидий | Изоморфен с K, Cs, NH_4 |
| | | Медь | ДП; изоморфна с Ag, Au |
| Кальций | ДП; изоморфен с Sr, Ba, Ra, Pb, Mg, Mn, Fe | | |
| Барий | Изоморфен с Ca, Sr, Pb, Co | | |
| Радий | Изоморфен с Ba | | |
| Цинк | A; ДП; изоморфен с Mg, Ni, Fe(II) | | |
| Ртуть | A; ДП; изоморфна с Mg, Ni, Fe(II) | | |
| Хром | A; ДП; изоморфен с квасцами | | |
| Железо | ДП; изоморфно с двухвалентными металлами | | |

^a Методы основаны на законе Авогадро (A) и на правиле Дюлонга и Пти (ДП).

Шкала атомных весов $O = 16$. Для сравнения атомных весов* (в действительности эквивалентов) за единицу массы, как уже указывалось Дальтоном**, была принята масса атома водорода $H = 1$. Из практических соображений в дальнейшем от этой единицы отказались. Эквиваленты большинства

* От широко распространенной привычки называть атомные массы атомными весами в настоящее время трудно отказаться.

** Берцелиус очень неудачно использовал в качестве основы для атомных весов $O = 100$.

Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848), шведский химик, изучал медицину и химию в Упсале и начиная с 1810 г. был профессором химии и фармации в Стокгольме. Его работы о химических пропорциях, выполненные в 1807—1818 гг., включают анализы

элементов были определены путем анализа по сравнению с атомным весом кислорода $O = 16$, поскольку соединения с водородом образуют немногие элементы. Эквивалент кислорода считался равным точно 8. В результате усовершенствования методов анализа был сделан вывод, что эквивалент кислорода в действительности равен не 8, а 7,93, поэтому атомный вес кислорода по сравнению с водородом $H = 1,000$ равен 15,87. В связи с этим необходимо было бы пересчитать атомные веса многих элементов. Поэтому решили оставить атомные веса, определенные по сравнению с $O = 16,0000$, а водороду присписать больший атомный вес, а именно $H = 1,0080$ (Стас, 1865). Дополнительное преимущество такого выбора заключается в том, что по этой шкале атомные веса элементов имеют значения, более близкие к целым числам, чем по шкале $H = 1$.

Атомные веса периодически пересматриваются Международной комиссией, которая публикует таблицы, содержащие точнейшие значения (см. таблицу атомных весов на стр. 26). В этих таблицах атомные веса приведены с точностью от одного до пяти знаков после запятой в зависимости от точности соответствующих определений.

Изотопы. Шкала атомных весов $^{12}C = 12$. При исследовании превращений радиоактивных элементов было обнаружено, что образующиеся из них некоторые элементы имеют различные атомные веса, хотя все химические свойства по существу одинаковы. После появления масс-спектрометра было найдено, что многие природные элементы представляют собой смеси атомов многих видов, различающихся по массам. Они были названы *изотопами*.

За немногими исключениями, известные элементы — это смеси изотопов. Так, водород, кроме атомов с массой 1, содержит атомы с массой 2 в отношении около 1 : 5000 (этот изотоп называется *дейтерием* и обозначается 2H или D). Кислород является смесью изотопов $^{16}O : ^{17}O : ^{18}O$ в отношении 3150 : 1 : 5. Аналогичные смеси представляют собой также азот, хлор и т. д.

Атомы изотопов элемента имеют ядра с различными массами, но с одним и тем же порядковым (атомным) номером (см. дальше). В сущности изотопы имеют сходные химические свойства, поскольку свойства зависят от электронных оболочек, которые в свою очередь зависят от порядкового номера, а не от массы. Изотопы будут рассмотрены в другой главе этой книги.

В связи с определением атомных весов важен факт, что большинство элементов является смесью изотопов. Изотопный состав, т. е. отношение различных изотопов природных элементов, всегда один и тот же (за очень редкими исключениями) независимо от происхождения элемента. Следовательно, обычные атомные веса представляют собой средние значения для смесей изотопов, что, конечно, очень важно с практической точки зрения, поскольку обычно применяются эти смеси изотопов.

С помощью масс-спектрометра массу каждого отдельного изотопа определяют с большой точностью. Измеренные этим прибором массы атомов относятся к массе изотопа $^{16}O = 16,0000$. При этом была введена новая шкала атомных весов, названная *физической шкалой*, мало отличающаяся от обычной *химической шкалы*, основанной на смеси изотопов кислорода $O = 16,0000$. На протяжении ряда лет физики и химики применяли обе шкалы атомных весов, что связано с практическими неудобствами. Поэтому в 1961 г. было решено принять *единую* шкалу на основе $^{12}C = 12,0000$. Массы атомов, определенные по этой шкале, приведены в табл. 1 (стр. 26).

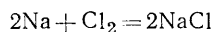
почти 2000 соединений. Таблица атомных весов (в действительности эквивалентов), опубликованная в 1814 г., содержала 41 элемент. Берцелиусу мы обязаны важными открытиями, какими являются катализ и изомерия, а также теорией химических соединений, известной под именем «дуалистической теории» (см. главу «Химическая связь»).

Счастливым идеям Берцелиуса оказалось введение химических символов с их качественным и количественным значением, так как они применяются еще и сегодня.

Химические формулы. Стехиометрические расчеты. Используя символы элементов, можно написать формулы химических соединений. Формулы, которые отображают только природу атомов, входящих в состав вещества, и числовые отношения между ними без учета природы связей между атомами, называются *эмпирическими формулами*, например NaCl , P_2O_5 , VH_3 , CH . Формулы, отображающие природу и число атомов, входящих в состав молекулы, называются *молекулярными формулами*, например NH_3 , P_4O_{10} , B_2H_6 , C_6H_6 .

Символ каждого элемента в такой формуле, помимо качественного, имеет еще и количественное значение — он представляет 1 *г-атом* соответствующего элемента. С помощью этих формул можно выполнять *стехиометрические расчеты*, приводящие к определению количественных отношений между элементами в соединениях или при химических реакциях.

Так, на основании приведенного ниже *химического уравнения* реакции между натрием и хлором

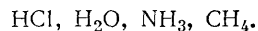


можно установить, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора с образованием хлорида натрия, что $2 \cdot 23 = 46$ г натрия соединяются с $2 \cdot 35,5 = 71$ г хлора, образуя 117 г хлорида натрия, и, наконец, что объем хлора, вступивший в реакцию (при 0° и 1 атм), равен 22,4 л.

В конце этой главы приведены некоторые упражнения, в которых требуется произвести стехиометрические расчеты.

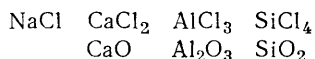
Абсолютный вес атомов. Поскольку число молекул в 1 моле N равно $6,023 \cdot 10^{23}$ (см. стр. 38), очевидно, что 1 *г-атом* любого элемента содержит такое же число атомов. Таким образом, можно найти вес атома m (в граммах), разделив его атомный вес на число Авогадро. Для атома водорода $m = 1,008 : 6,023 \cdot 10^{23} = 1,673 \cdot 10^{-24}$ г.

Валентность. Из рассмотрения молекулярных формул веществ видно, что элементы имеют различные способности к соединению, или *валентности* (Э. Франкланд, 1853). Одни элементы соединяются с одним атомом водорода, другие — с двумя, тремя или четырьмя атомами водорода, например



Следовательно, хлор — *одновалентный* элемент, кислород — *двухвалентный*, азот — *трехвалентный* и углерод — *четыревалентный*.

Валентность элементов, которые не соединяются с водородом, определяется из их соединений с другими элементами, валентность которых известна, например с одновалентным хлором или двухвалентным кислородом. Так, из формул соединений



был сделан вывод, что натрий одновалентен, кальций двухвалентен, алюминий трехвалентен и кремний четырехвалентен.

Элемент принято считать одновалентным, когда 1 *г-атом* этого элемента соединяется с 1 эквивалентом водорода или может заместить такое количество водорода в одном из своих соединений; элемент является двухвалентным, когда он соединяется или может заместить два эквивалента водорода, и т. д. Сформулированное таким образом понятие валентности учитывает только емкость соединения элементов, и поэтому она может быть названа *стехиометрической валентностью*.

Со временем понятие валентности расширилось — валентность стала указывать и природу химических связей между атомами в их соединениях. *Электрoхимической валентностью*, или *электрoвалентностью*, называется число электрических зарядов, положительных или отрицательных, которые несут определенные атомы или группы атомов (ионы) и которые обуславливают связи между этими частицами за счет электростатического притяжения. Другой тип связи, встречающийся обычно в молекулах, в которых не появляются

электрические заряды, называется *ковалентностью*, или *ковалентной связью*. Наконец, чтобы облегчить установление формул соединений элементов, существующих в нескольких валентных состояниях, и для составления уравнений реакций окисления — восстановления элементам в этих соединениях иногда приписывают формальные валентности, положительные или отрицательные, называемые *степенями окисления*. Все эти понятия будут рассмотрены в других главах этой книги.

У п р а ж н е н и я

1. К раствору нитрата серебра приливают раствор хлорида натрия до прекращения образования нерастворимого осадка хлорида серебра. Промытый и высушенный осадок весит 0,1433 г. а) Напишите уравнение химической реакции; б) вычислите количество серебра в растворе.

2. При растворении металлического серебра высокой чистоты в азотной кислоте получают очень чистый раствор нитрата серебра AgNO_3 . Так, было найдено, что одна часть серебра дает 1,57479 частей нитрата серебра (классический метод определения эквивалента серебра по Ричардсу). Поскольку атомный вес азота, найденный по плотности газа, равен 14,008, а кислорода — условно 16,0000, вычислите эквивалент (= атомный вес) серебра. (Сначала вычислите вес группы NO_3 .)

3. 1 л чистого сухого азота при 0° и 1 атм весит 1,254 г. Зная, что азот — двухатомный газ, вычислите его атомный вес.

4. Зная их эмпирические формулы, вычислите процентный весовой состав следующих соединений: а) окиси углерода CO ; б) свинцового сурика Pb_3O_4 ; в) бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) кристаллической буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

5. Сколько фосфора P по весу содержится в скелете человека, если средний вес скелета 11 кг, а содержание фосфата кальция в костях [в расчете на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] составляет 58%?

6. В доменную печь загружают 1000 т железной руды, содержащей 69% Fe_3O_4 . Сколько тонн чугуна получают, если его выход составляет 93% общего содержания железа и он содержит 96,0% железа?

7. Напишите простейшие формулы соединений, элементарный анализ которых дает приведенные ниже результаты (в процентах). Содержание кислорода, которое обычно непосредственно не определяют, находят по разности до 100%.

| | | | | | | |
|----|-------------------------|-------|----------------|-------|----------------------|-------|
| а) | Na | 32,88 | Al | 12,84 | F | 54,28 |
| б) | K | 28,22 | Cl | 25,59 | O | 46,19 |
| в) | K | 35,58 | Fe | 16,99 | CN | 47,44 |
| г) | CaO | 30,41 | MgO | 21,86 | CO_2 | 47,73 |
| д) | Al_2O_3 | 39,50 | SiO_2 | 46,54 | H_2O | 13,96 |
| е) | C | 65,30 | H | 3,42 | N | 9,52 |

8. Определите молекулярную формулу хлорида кремния и атомный вес кремния на основании исследования хлорида кремния, давшего следующие результаты:

а) Гидролиз 2,1236 г хлорида кремния дает 1,77285 г хлор-ионов, определяемых осаждением ионами серебра. Эквивалент хлора равен 35,457. Вычислите эквивалент кремния.

б) Методом Виктора Майера найдено, что навеска хлорида кремния $m = 0,1699$ г вытесняет объем воздуха $v = 0,024$ л при $t = 20^\circ$ и $p = 740$ мм рт. ст. Вычислите молекулярный вес M хлорида кремния.

в) Напишите молекулярную формулу хлорида кремния.

г) Вычислите атомный вес кремния.

д) При прокаливании 1,293 г сульфата празеодима $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получают 0,598 г окиси празеодима. Предполагая, что окись имеет формулу Pr_2O_3 , напишите уравнение реакции прокаливания и вычислите атомный вес празеодима.

10. Вычислите атомный вес и укажите название элемента, атомная теплоемкость которого $C_p = 0,033$, а его иодид содержит 55,86% иода (эквивалент иода равен 126,92).

11. При анализе найдено, что кристаллическое вещество, изоморфное с обычными калиевыми квасцами $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержит 23,41% металла M и 4,75% алюминия.

а) Вычислите атомный вес металла M. б) Каков символ металла M?

12. Сколько серы нужно сжечь в помещении кубатурой 100 м³, содержащем воздух при 0° и 760 мм рт. ст., чтобы создалась концентрация SO_2 , равная 1,5 об. %?

13. Какой объем гремучего газа (смесь 66,6 об. % H_2 и 33,3 об. % O_2) при 20° и 735 мм рт. ст. нужно сжечь, чтобы получить 1 кг воды?

14. Вычислите химические эквиваленты элементов P, S, Fe и Sn, исходя из следующих формул соединений, установленных по результатам анализа: PCl_3 , PCl_5 , P_2O_5 ; SF_6 , S_2Cl_2 , SCl_2 , SO_2 , SO_3 ; FeCl_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; SnO_2 , SnCl_2 , SnCl_4 .

(Ответы см. на стр. 789.)

5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Как и в любой естественной науке, в химии уже давно были сделаны попытки классифицировать различные химические объекты, начиная с простейших — элементов, по родам и семействам на основании известных законов логики. Эти попытки привели к открытию Д. И. Менделеевым (1869) периодической системы элементов. Однако периодическая система не является только простой классификационной схемой элементов по их свойствам, она выражает закон природы фундаментального значения.

Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) родился в сибирском городе Тобольске, в семье был четырнадцатым ребенком. Он окончил Главный педагогический институт в Петербурге, позже (1859—1860) работал в лаборатории Бунзена в Гейдельберге. Д. И. Менделеев участвовал в знаменитом конгрессе в Карлсруэ (см. стр. 48). По возвращении на родину он заведовал сначала кафедрой органической химии, а затем неорганической химии (1867—1890) Петербургского университета. В 1890 г. Менделеев был вынужден покинуть университет из-за конфликта с министром просвещения. Еще при жизни Менделеева периодическая система, которую он неустанно совершенствовал, получила полное признание.

Как утверждает *периодический закон*, химические и многие физические свойства элементов изменяются периодически как функции определенного свойства атомов, которое изменяется постепенно, непериодически, от одного элемента к другому. Вначале считали, что этим непериодическим свойством является *атомный вес*. Поэтому периодический закон в первоначальном виде формулировался так: *Свойства элементов являются периодической функцией их атомных весов*. Позже было установлено, что в действительности непериодическим свойством, в зависимости от которого периодически изменяются остальные свойства, является *атомный номер*. Под атомным номером подразумевается число положительных электрических зарядов ядер атомов каждого элемента. Известные 104 элемента имеют *атомные номера*, изменяющиеся от 1 до 104. Следовательно, свойства элементов, которые, как будет показано дальше, зависят от строения электронных оболочек атомов, изменяются периодически в зависимости от одного свойства ядер.

Развитие периодической системы. Уже давно было обнаружено, что некоторые группы из трех элементов обладают весьма сходными свойствами. Такими группами, или *триадами*, являются: кальций, стронций и барий; сера, селен и теллур; хлор, бром и иод. Атомный вес элемента, находящегося в середине каждой триады, приблизительно равен среднему арифметическому атомных весов двух остальных элементов (Дёберейнер, 1829).

В 1864 г. Ньюлендс предложил классификацию, согласно которой элементы, расположенные в порядке увеличения атомных весов, разделяются на 7 групп по 7 элементов в каждой. Эти группы были названы *октавами*, так как каждый восьмой элемент в определенном отношении повторял свойства первого, подобно восьмой ноте музыкальной октавы (инертные газы еще не были известны). Это предложение не нашло признания.

Решающий шаг в развитии периодической системы сделал Менделеев. Он систематически изучал взаимосвязь между атомным весом и физическими и химическими свойствами элементов, обращая особое внимание на валентность. В 1869 г. Менделеев предложил таблицу элементов, содержащую семнадцать столбцов и в общем более похожую на новую форму периодической системы (см. стр. 56—57). В 1871 г. Менделеев видоизменил свою таблицу — сократил число столбцов до восьми, перегруппировал элементы длинных периодов в два ряда по семи элементов и ввел восьмой столбец, содержащий по три элемента в ряду (см. табл. 6, стр. 55). Аналогичная таблица была предложена в том же году

Лотаром Мейером. Более простая и более легко запоминающаяся таблица второй формы находит наибольшее применение и в настоящее время; длинная, более новая форма А. Вернера принципиально не отличается от нее.

В дальнейшем развитии периодической системы можно отметить такие наиболее важные этапы:

1894 и последующие годы: Открытие инертных газов, составивших новую группу элементов периодической системы (В. Рамзай).

1911: Открытие электрона (Дж. Дж. Томсон, 1897) и атомных ядер (Э. Резерфорд, 1903) привело к гипотезе, согласно которой положительный электрический заряд ядра (называемый в настоящее время атомным номером) тождествен с порядковым номером элемента в периодической системе (А. Ван-ден-Брук).

1913: Показано, что элементы, образующиеся из радиоактивного элемента при испускании α -лучей, располагаются в периодической системе на два места левее этого элемента; элементы, образующиеся путем испускания β -лучей, занимают место правее его (К. Фаянс, Ф. Содди).

1922: Доказано, что порядок элементов в периодической системе определяется строением электронных оболочек атомов (Н. Бор).

1926 и последующие годы: Периодическая система интерпретируется на основе новой теории квантовой механики (Э. Шредингер, В. Гейзенберг, В. Паули, П. А. М. Дирак, Ф. Гунд и др.).

1940 и последующие годы: Искусственным путем получены трансурановые элементы, включенные в периодическую систему (Э. М. Мак-Миллан, Г. Т. Сиборг).

Систематизация химических элементов. Большое значение новой теории было доказано с самого начала, так как с помощью этой теории удалось пре-

Таблица 5

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРЕДСКАЗАННЫХ СВОЙСТВ ЭКАКРЕМНИЯ
СО СВОЙСТВАМИ ГЕРМАНИЯ

| Свойства экакремния ES, предсказанные Менделеевым (1870 г.) | Свойства германия, найденные Винклером (1886 г.) |
|--|--|
| 1. Атомный вес равен среднему арифметическому атомных весов четырех соседних элементов ^а периодической системы — Si, Sn, Zn, Se $1/4(28, 1+118, 7+65, 38+79, 0)=72, 8$ | 1. Атомный вес = 72,60 |
| 2. Плотность, определенная таким же образом, равна 5,5 | 2. Плотность при 20° = 5,469 |
| 3. По атомному объему элемент должен располагаться между кремнием (13) и оловом (16), но ближе к кремнию | 3. Атомный объем = 13,4 |
| 4. Элемент образует окись ESO ₂ с более слабыми основными свойствами, чем у SnO ₂ | 4. GeO ₂ обладает не основными свойствами, а слабокислыми |
| 5. Плотность окиси ESO ₂ равна 4,7 | 5. GeO ₂ имеет $d^{18} = 4,703$ |
| 6. ESO ₂ , так же как и окиси олова и цинка, легко восстанавливается | 6. GeO ₂ легко восстанавливается углеродом или водородом до металлического германия |
| 7. Элемент образует жидкий хлорид EsCl ₄ , кипящий ниже 100°, с плотностью 1,9 | 7. GeCl ₄ — жидкость, кипящая при 86°, с плотностью 1,879 |
| 8. Соединение с водородом ESH ₄ — газообразное и более устойчивое, чем SnH ₄ ^б | 8. GeH ₄ кипит при -90° |

^а Менделеев взял для расчета цинк, поскольку соседний элемент с меньшим атомным весом (галлий) в это время еще не был известен, и селен — элемент с большим атомным весом, также соседний с экакремнием

^б Это очень неустойчивое соединение получил А. Панет только в 1924 г.

Таблица 6

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

| Период | Группа I a | Группа I b | Группа II a | Группа II b | Группа III a | Группа III b | Группа IV a | Группа IV b | Группа V a | Группа V b | Группа VI a | Группа VI b | Группа VII a | Группа VII b | Группа VIII | Группа 0 | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|--|
| 1 | 1 H 1,00797 | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4,0026 | | | |
| 2 | 3 Li 6,939 | | 4 Be 9,0122 | | 5 B 10,811 | | 6 C 12,01115 | | 7 N 14,0067 | | 8 O 15,9994 | | 9 F 18,9984 | | | 10 Ne 20,183 | | | |
| 3 | 11 Na 22,9898 | | 12 Mg 24,312 | | 13 Al 26,9815 | | 14 Si 28,086 | | 15 P 30,9738 | | 16 S 32,064 | | 17 Cl 35,453 | | | 18 Ar 39,948 | | | |
| 4 | 19 K 39,102 | 20 Ca 40,08 | 29 Cu 63,546 | 30 Zn 65,37 | 31 Ga 69,72 | 21 Sc 44,956 | 22 Ti 47,90 | 32 Ge 72,59 | 33 As 74,9216 | 23 V 50,942 | 34 Se 78,96 | 24 Cr 51,996 | 35 Br 79,9094 | 25 Mn 54,9380 | 26 Fe 55,847 | 27 Co 58,9332 | 28 Ni 58,71 | 36 Kr 83,80 | |
| 5 | 37 Rb 85,47 | 38 Sr 87,62 | 47 Ag 107,868 | 48 Cd 112,40 | 49 In 114,82 | 39 Y 88,905 | 40 Zr 91,22 | 50 Sn 118,69 | 51 Sb 121,75 | 41 Nb 92,906 | 52 Te 127,60 | 42 Mo 95,94 | 53 I 126,9044 | 43 Tc [99] | 44 Ru 101,07 | 45 Rh 102,905 | 46 Pd 106,4 | 54 Xe 131,30 | |
| 6 | 55 Cs 132,905 | 56 Ba 137,34 | 79 Au 196,967 | 80 Hg 200,59 | 81 Tl 204,37 | 57-71 Лантаниды | 72 Hf 178,49 | 82 Pb 207,19 | 83 Bi 208,980 | 73 Ta 180,948 | 84 Po [210] | 74 W 183,85 | 85 At [210] | 75 Re 186,2 | 76 Os 190,2 | 77 Ir 192,2 | 78 Pt 195,09 | 86 Rn [222] | |
| 7 | 87 Fr [223] | 88 Ra [226] | | | 89-104 Актиниды | | 104 Ku [260] | | | | | | | | | | | | |
| Лантаниды | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 57 La 138,91 | 58 Ce 140,12 | 59 Pr 140,907 | 60 Nd 144,24 | 61 Pm [145] | 62 Sm 150,35 | 63 Eu 151,96 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158,924 | 66 Dy 162,50 | 67 Ho 164,930 | 68 Er 167,26 | 69 Tm 168,934 | 70 Yb 173,04 | 71 Lu 174,97 | | | | | |
| Актиниды | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 89 Ac [227] | 90 Th 232,038 | 91 Pa [231] | 92 U 238,03 | 93 Np [237] | 94 Pu [242] | 95 Am [243] | 96 Cm [247] | 97 Bk [247] | 98 Cf [249] | 99 Es [254] | 100 Fm [253] | 101 Md [256] | 102 No [256] | 103 Lr [257] | | | | | |

одолеть трудности классификации химических элементов. Свойства семнадцати элементов не соответствовали местам, которые они должны были бы занимать в системе на основании принятых к тому времени атомных весов. Менделеев сделал вывод, что их атомные веса неверны, что и подтвердилось в дальнейшем экспериментально.

Для нескольких элементов принятый атомный вес соответствовал неверному кратному эквивалента. Одним из таких элементов был бериллий, который не подчиняется правилу Дюлонга и Пти. Благодаря большому сходству свойств бериллия и алюминия этому элементу приписывали валентность 3; эквивалент бериллия равен 4,5, и за его атомный вес приняли $3 \cdot 4,5 = 13,5$. Элемент с таким атомным весом должен был располагаться в системе между углеродом и азотом. Поскольку между этими элементами не было свободного места, предположили, что бериллий двухвалентен, и, следовательно, его атомный вес должен быть равен 9. Позже это было подтверждено и другими путями. Итак, бериллий находится между литием и бором. Аналогично было установлено, что уран, которому тоже приписывалась неправильная валентность, имеет атомный вес 238 — наибольший из известных в то время атомных весов.

В результате такой систематизации большинство элементов занимает в периодической системе Менделеева места в порядке возрастания атомных весов. Однако три пары элементов необходимо было расположить в системе на основании их свойств в порядке, обратном их атомным весам: аргон и калий,

ДЛИННАЯ ФОРМА ПЕРИОДИ

| Группа | Ia | IIa | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb |
|--------|-------|-------|--------------------|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 H | | | | | | |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | | | | | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57—71 Лантаниды | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89—103 Актиниды | 104 Ku | | | |

Неметаллы



Металлы



один под другим символы элементов со сходными свойствами, мы приходим к следующему расположению:

| | | | | | | | | |
|-----------|----|----|----|----|----|----|------|----|
| Период 1: | H | | | | | | | He |
| | 1 | | | | | | | 4 |
| Период 2: | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| | 7 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 | 19 | 20 |
| Период 3: | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | 23 | 24 | 27 | 28 | 31 | 32 | 35,5 | 40 |

Применяя в дальнейшем тот же принцип, приходим к длинной форме периодической системы (стр. 56—57), в которой различают семь горизонтальных рядов, или *периодов* (седьмой период незаконченный). В таблице Менделеева (стр. 55) длинные периоды (4, 5 и 6) написаны в два ряда. Как видно, периоды содержат неодинаковое число элементов, а именно:

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|----|----|----|
| Номер периода | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Число элементов | 2 | 8 | 8 | 18 | 18 | 32 |

Следует отметить, что эти числа подчиняются простому правилу:

$$2 = 2 \cdot 1^2, \quad 8 = 2 \cdot 2^2, \quad 18 = 2 \cdot 3^2, \quad 32 = 2 \cdot 4^2.$$

Смысл этих чисел выявляется только в свете квантовой теории.

Чем дальше друг от друга находятся два элемента в периоде, тем больше они отличаются по своим свойствам. Каждый период заканчивается *инертным газом*, т. е. элементом, не способным соединиться ни с одним другим элементом (нулевая валентность)*. Таким образом, существуют шесть инертных газов: He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn.

Вертикальные столбцы, называемые *группами*, содержат сходные по своим свойствам элементы. В периодической таблице Менделеева различают девять групп (обозначаются римскими цифрами I—VIII и 0). Первые семь групп разделены на *главные* (Ia, IIa и т. д.) и *побочные подгруппы* (Ib, IIb и т. д.). В периодической системе длинной формы главные и побочные подгруппы расположены в разных местах. VIII группа системы содержит девять элементов, расположенных по три в четвертом, пятом и шестом периодах в продолжение подгруппы VIIb. С таким же основанием можно было бы полагать, что имеется десять побочных подгрупп и только восемь главных подгрупп, включая нулевую группу.

С замечательной особенностью периодической системы сталкиваемся в шестом периоде. Все четырнадцать элементов с атомными номерами $Z = 58 - 71$ трехвалентны и обладают такими сходными химическими свойствами, что единственное правильное решение — их включение в III группу между барием и гафнием. Таким образом, они находятся в одном месте с лантаном ($Z = 57$), от которого очень мало отличаются по своим свойствам. Поэтому они были названы *лантанидами*. Это особое построение шестого периода, долгое время считавшееся «аномалией», в действительности является естественным следствием принципа построения электронных оболочек атомов на основе квантовых чисел.

Самое характерное химическое свойство элемента — валентность. *Максимальная* (стехиометрическая) валентность элементов соответствует номеру группы периодической системы: элементы I группы одновалентны, II группы — двухвалентны и т. д. Исключение составляют элементы подгруппы Ib (Cu, Ag, Au), которые в некоторых своих соединениях являются двух- или трехвалентными. Далее, некоторые элементы VIII группы не достигают максимальной валентности 8 ни в одном из своих соединений. Многие другие элементы образуют соединения, имея валентность меньше максимальной.

* О недавнем открытии некоторых фторидов криптона, ксенона и радона см. на стр. 307.

В табл. 8 приведены общие формулы химических соединений элементов каждой группы (обозначены R) с тремя характерными элементами: водородом, кислородом и фтором. Максимальная валентность элементов по кислороду и фтору возрастает постепенно от 1 до 8; последняя является максимально возможной валентностью элемента. Валентность элементов по водороду имеет максимальное значение 4, которое достигается элементами IV группы. Однако затем валентность снова уменьшается до 1 у элементов V, VI и VII групп. Как будет показано в другом месте, такое поведение, естественно, объясняется строением электронных оболочек атомов в соответствующих соединениях.

Таблица 8

| Группа | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | 0 |
|--------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---|
| Гидриды | RH | RH ₂ | RH ₃ | RH ₄ | RH ₃ | RH ₂ | RH | — | 0 |
| Высшие окиси | R ₂ O | RO | R ₂ O ₃ | RO ₂ | R ₂ O ₅ | RO ₃ | R ₂ O ₇ | RO ₄ | 0 |
| Фториды | RF | RF ₂ | RF ₃ | RF ₄ | RF ₅ | RF ₆ | RF ₇ | RF ₈ | 0 |

Шести инертным газам — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, которые образуют нулевую группу и представляют собой переходы между периодами, предшествуют элементы с максимальной валентностью 7 (неметалл, электроотрицательный). За инертным газом следует одновалентный элемент (металл, электроположительный).

Общий термин *электроотрицательные элементы* (неметаллы) относится к элементам, атомы которых приобретают электроны, образуя отрицательные ионы, термин *электроположительные элементы* (металлы) — к тем, атомы которых отдают электроны, образуя положительные ионы. Эти понятия относительны. Существуют различные степени электроотрицательности, которые, однако, обычно нельзя измерить и оценить количественно.

Рассматривая элементы, принадлежащие только к главным подгруппам периодической системы, обнаруживаем, что электроположительные элементы расположены в левых группах, а электроотрицательные — в правых. При переходе слева направо вдоль периода электроположительный характер элементов убывает, а электроотрицательный возрастает. В средних группах системы разница в электрическом характере элементов сглаживается. Так, элементы IV группы, например углерод и кремний, электрически нейтральны, однако они приобретают положительную или отрицательную полярность в зависимости от электрического характера элементов, с которыми соединяются.

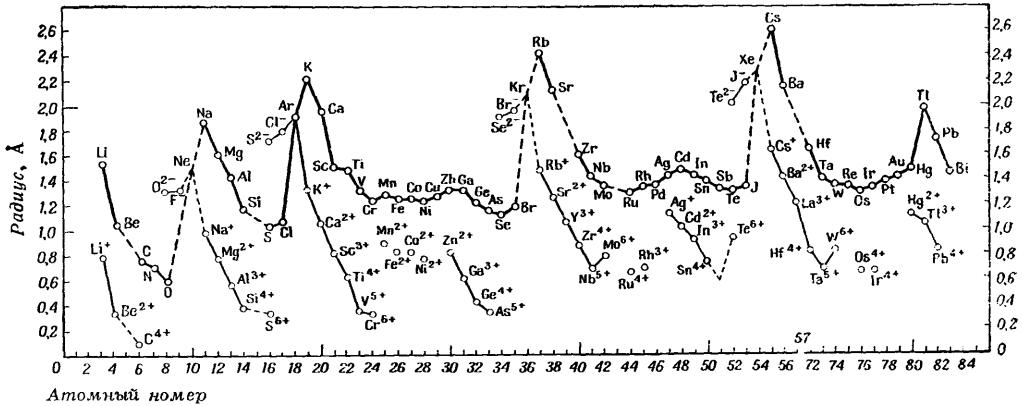
В пределах главных подгрупп электроположительный характер, выражающийся, например, в большей основности окисей, возрастает от элемента к элементу сверху вниз одновременно с увеличением атомного номера. Следовательно, наиболее электроположительные элементы расположены в левом нижнем углу таблицы (цезий, радий), а наиболее электроотрицательные — в правом верхнем углу (фтор, кислород, хлор). Элементы, обладающие свойствами неметаллов (элементы, образующие кислотные окиси), занимают треугольный участок в правой части периодической таблицы (в периодической системе, приведенной на стр. 56—57, они обведены жирными линиями).

Все элементы побочных подгрупп представляют собой металлы со слабым электроположительным характером. Они называются *переходными металлами*. В отличие от элементов главных подгрупп в случае этих элементов не наблюдается усиления основности их окисей одновременно с увеличением атомного веса. Большинство переходных металлов проявляет в своих соединениях различные валентности.

Те физические свойства атомов, которые обусловлены внешними электронными оболочками, как и химические свойства, изменяются периодически.

Свойства, зависящие от атомного ядра, — атомные веса и атомные номера — не проявляют периодичности.

Атомным объемом называется отношение между атомным весом и плотностью элемента. Эта величина, естественно, лишь приближенно отражает реальный объем атомов, поскольку она включает и пространство между атомами в различных агрегатных состояниях элементов при температуре измерения плотности. На кривой, показывающей изменение атомного объема в зависимости от атомного номера элемента, видны резко выраженные



Р и с. 8. Изменение атомных и ионных радиусов в зависимости от атомных номеров элементов.

максимумы, соответствующие щелочным металлам. Несколько меньшими атомными объемами обладают инертные газы и элементы II группы. Наименьшие атомные объемы имеют элементы середины периодов и особенно переходные металлы.

Размеры атомов более реально отражают *атомные радиусы*, определяемые с помощью рентгеновских лучей у элементов и неионизированных кристаллических соединений. Рис. 8 показывает изменение атомных радиусов в зависимости от атомного номера. Как видно, щелочные металлы имеют наибольшие радиусы атомов, а переходные металлы — наименьшие. На рис. 8 приведены также *ионные радиусы*. Как можно было предвидеть, радиусы катионов (атомов, отдавших электроны) меньше, а радиусы анионов (атомов, присоединивших электроны) больше, чем радиусы соответствующих атомов.

Потенциал ионизации атома элемента — это минимальная энергия (выраженная в электроновольтах), затрачиваемая на образование положительного иона из атома или молекулы в их основном состоянии при удалении одного электрона. Кривая зависимости первых потенциалов ионизации* от атомных номеров элементов также имеет резко выраженные минимумы у щелочных металлов. Труднее всего ионизируются инертные газы (за ними следуют галогены), а легче всех — щелочные металлы.

В *оптических спектрах* атомов периодичность выражена аналогичным образом. Спектры элементов одной и той же группы периодической системы почти одинаковы, но существенно отличаются от спектров элементов других групп.

Периодическое повторение некоторых сходных физических и химических свойств у элементов одной и той же группы значительно облегчает изучение элементов. Поэтому периодическая система лежит в основе любого описания или обсуждения свойств элементов.

* Энергия, затрачиваемая на отрыв от атома первого электрона, называется энергией первой ионизации. — Прим. ред.

Определение атомного номера. Так называемый *атомный номер*, на котором основана периодическая система, находится в соответствии с рентгеновскими спектрами элементов.

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные колебания такой же природы, как и свет, но со значительно меньшей длиной волны (рис. 9). Рентгеновские лучи возникают при столкновении пучка электронов высокой скорости (катодные лучи) с твердым телом (антикатод), находящимся на их пути внутри откачанной рентгеновской трубки (см. рис. 38 в главе «Кристаллы»). Для получения характеристического рентгеновского спектра элемента используют антикатод, изготовленный из этого элемента * или из его соединений.

Испускаемые антикатодом рентгеновские лучи при прохождении через кристалл (играющий такую же роль, как и стеклянная пластинка с нанесенными на нее равноотстоящими царапинами в обычном спектрометре) разлагаются на несколько спектральных линий, причем каждая из них имеет строго определенную длину волны, а в совокупности они составляют рентгеновский спектр элемента. В таком спектре различают несколько групп линий, называемых сериями, которые появляются на различных участках спектра. Серии обозначаются буквами *K, L, M* и т. д.; серия *K* имеет наименьшую длину волны. Линии, составляющие серию, обозначаются α, β, γ и т. д. в порядке уменьшения длин волн.

Таким образом можно измерить спектры всех элементов, следующих в периодической системе за натрием (при одном условии, чтобы они были твердыми или образовывали твердые соединения). Спектры легких элементов содержат только серию *K*; в спектрах более тяжелых элементов появляются последовательно серии *L, M, N, O* и *P*.

Спектры всех элементов сходны между собой (рис. 10). Они состоят из одних и тех же серий и линий, но несколько смещенных по отношению к соответствующим линиям соседних элементов — появляются при длинах волн, более коротких по сравнению с длинами волн линий предыдущего элемента в периодической системе. *Корень квадратный из частоты линии рентгеновского спектра элемента является линейной функцией порядкового номера элемента в периодической системе* (закон Мозли **, 1913):

$$\nu = k(Z - a)^2.$$

Частота колебаний ν определяется как отношение скорости света c к длине волны λ колебаний: $\nu = c/\lambda$. Волновым числом ν' колебаний называется обратная величина длины волны $1/\lambda$, т. е. число волн на 1 см:

$$\nu' = 1/\lambda = \nu/c.$$

Константа a характерна для каждой линии спектра и не изменяется от элемента к элементу. Для серии *K* $a = 1$.

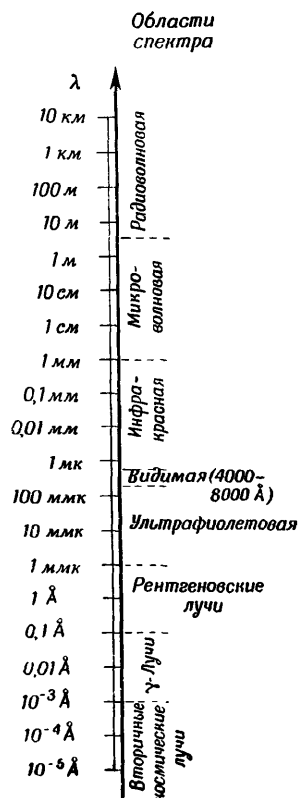
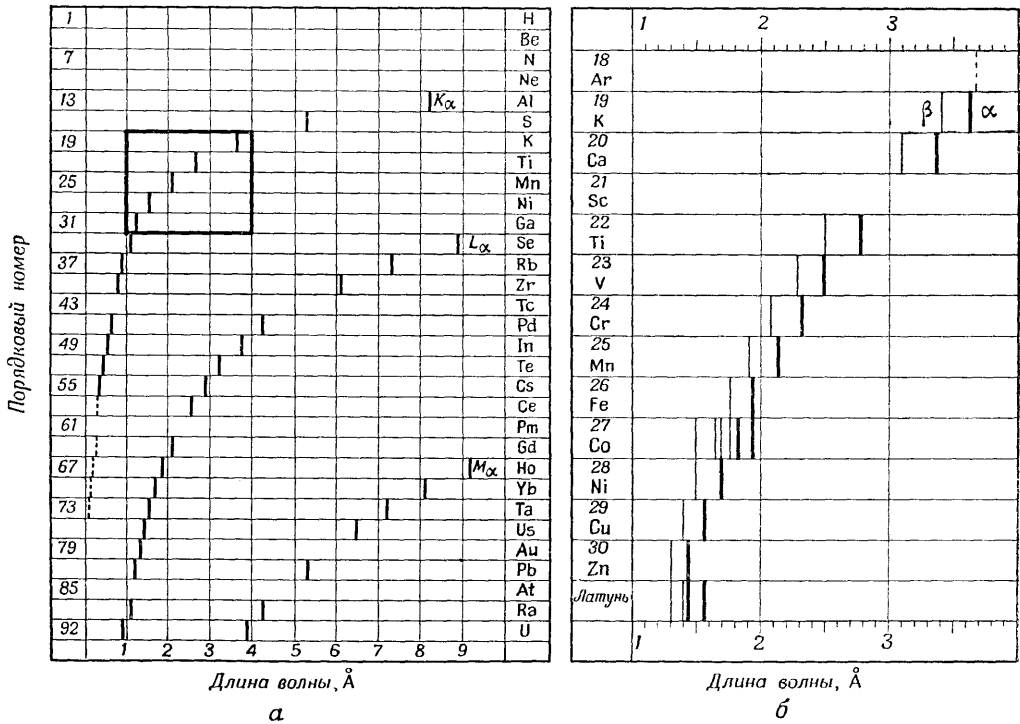


Рис. 9. Длины волн электромагнитных колебаний (спектральные области).

* Здесь автор отождествляет понятия «химический элемент» и «простое вещество». Химический элемент правильнее характеризовать как вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра. Простое вещество — это форма существования элемента в свободном состоянии. — *Прим. ред.*

** Г. Д. Д. Мозли (1887—1915), преподаватель физики Манчестерского университета, погиб у Дарданелл во время первой мировой войны.

На рис. 11 показана зависимость между $\sqrt{\nu}$ линии K_{α} некоторых элементов и их порядковыми номерами Z . Приведенное выше уравнение соответствует прямой. С помощью этого уравнения можно определить точное место каждого элемента в системе. Можно установить также вероятное отсутствие еще неизвестного элемента; в этом случае расстояние между двумя элементами вдвое больше (например, на графике отсутствуют волновые числа элементов Ag и Kг, рентгеновские спектры которых не удалось снять по техническим причинам).

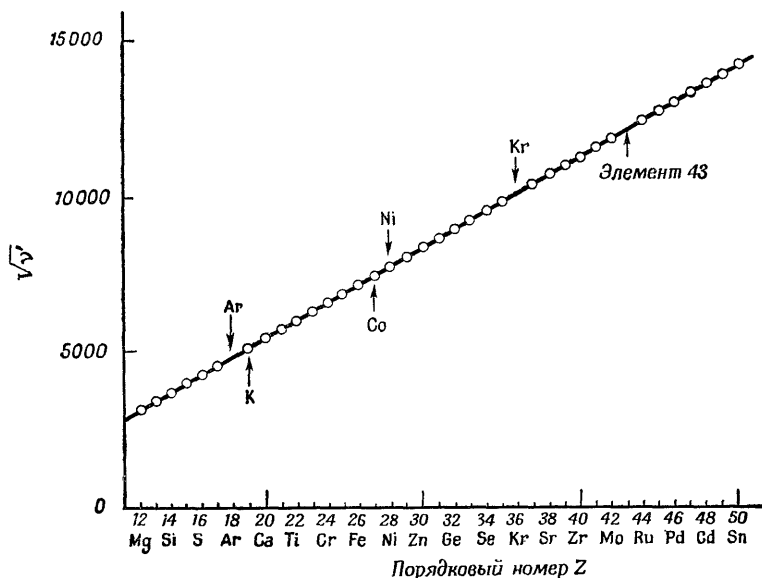


Р и с. 10. Линии α -серий K , L и M элементов (а); линии α - и β -серии K элементов с порядковыми номерами $Z = 19-30$ (б) (см. обведенный участок на рис. 10, а).

Таким образом было установлено отсутствие элементов с порядковыми номерами 43, 61, 75, 85 и 87, которые были открыты позже. Впрочем, предполагалось, что элементы 43, 75 и 85 существуют, так как для них оставались пустые клетки в периодической системе. Существование элемента с порядковым номером $Z = 61$ нельзя было предвидеть на основании периодической системы классической формы, поскольку этот элемент относится к группе лантанидов, которые трехвалентны, и поэтому, как уже указывалось, были помещены в одной клетке III группы. Так было установлено, что начиная с водорода и кончая ураном (самым тяжелым из известных в то время элементов) должны находиться 92 элемента.

Из закона Мозли также следует, что отведенные Менделеевым места в периодической системе для трех пар элементов (Co — Ni, Ag — K, Te — I) с атомными весами, изменяющимися в обратном порядке, оказались правильными. Было окончательно установлено, что периодичность свойств элементов зависит не от атомного веса, а от порядкового номера. Итак, стало ясно, что порядковый номер не является простым классификационным указателем элементов, а отражает существенное свойство элементов. Затем было найдено, что

порядковый номер элемента в периодической системе совпадает с числом положительных зарядов атомных ядер, и с тех пор он называется *атомным номером*.



Р и с. 11. Изменение частоты линии K_{α} в рентгеновском спектре элементов в зависимости от порядкового номера Z (закон Мозли).

Рентгеновские спектры применяют также в аналитических целях для обнаружения элемента в смеси. С помощью рентгеновских спектров был открыт элемент рений (Re) с $Z = 75$ (Ида и В. Ноддак, 1925).

Упражнения

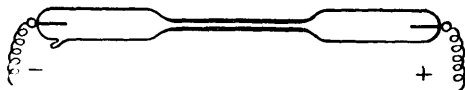
1. Напишите символы элементов главных подгрупп (а) периодической системы, элементов побочных подгрупп (б) и элементов второго и третьего периодов.

2. Зная, что длина волны колебания рентгеновских лучей K_{α} меди $\lambda = 1,541 \cdot 10^{-8}$ см, вычислите порядковый номер Z и укажите элемент, для которого длина волны излучения K_{α} $\lambda = 1,931 \cdot 10^{-8}$ см. [Вычисляют соответствующие частоты (в см^{-1}) обоих элементов и определяют константу k (см^{-1}) из уравнения Мозли по спектральной линии меди.] (Ответы см. на стр. 789.)

6. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМОВ

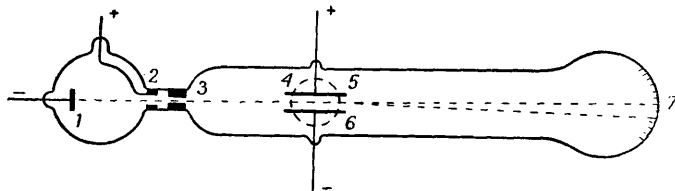
Электрон. Давно предполагалось (например, при объяснении закона электролиза Фарадея), что электричество состоит из отрицательно заряженных частиц, которые во много раз меньше атомов и тесно связаны с ними. Эти частицы были названы *электронами*. Электроны являются неотъемлемой составной частью атомов, но они могут существовать и независимо от атомов.

Впервые свободные электроны были обнаружены при исследовании электрических разрядов в газах. Для этого применялись стеклянные трубки с металлическими электродами, содержащие разреженный газ (рис. 12). Присоединяя



Р и с. 12. Трубка для электрических разрядов в газах.

такую трубку к источнику высокого напряжения, можно получить электрические разряды двух видов в зависимости от давления газа, оставшегося в трубке. При относительно высоком остаточном давлении (0,1—1 мм рт. ст.) перенос электричества от одного электрода к другому осуществляется молекулами



Р и с. 13. Катодная трубка.

1 — катод; 2 — анод; 3 — щель; 4 — полюса магнита; 5, 6 — пластины электрического конденсатора; 7 — фосфоресцирующий экран

или атомами газа, несущими один или несколько положительных электрических зарядов, т. е. *ионами в газообразном состоянии*. Во время таких разрядов в узкой части трубки появляется характерное для каждого газа свечение (например, оранжевое в случае неона).

Если в электрических разрядных трубках давление газа меньше 0,01 мм рт. ст., то перенос электричества осуществляется *катодными лучами*. Путь катодных лучей можно обнаружить с помощью установленного на их пути фосфоресцирующего экрана (рис. 13). Они могут покинуть катодную трубку, пройдя сквозь тонкую металлическую фольгу, впаянную в стенки трубки.

Узкий пучок катодных лучей, проходящий между пластинами электрического конденсатора, отклоняется от прямолинейного пути под влиянием электрического поля подобно тому, как снаряд, вышедший из ствола пушки, отклоняется от горизонтального направления под влиянием силы тяжести. Аналогично катодные лучи отклоняются магнитным полем. Это доказывает, что катодные лучи состоят из материальных частиц, так как электрическое

и магнитное поля не влияют на электромагнитные излучения, какими являются свет и рентгеновские лучи. Изолированный электрический проводник, расположенный на пути катодных лучей, заряжается отрицательно. Следовательно, электроны — частицы, из которых состоят катодные лучи, имеют отрицательный заряд.

По отклонению катодных лучей в электрическом и магнитном полях можно определить скорость электронов и отношение e/m между электрическим зарядом и массой одного электрона (Дж. Дж. Томсон *, 1897).

Заряд $-e$ одного электрона является наименьшим возможным электрическим зарядом — *элементарным электрическим зарядом*. Его можно определить также методом Милликена (1910), основанным на измерении силы, с которой электрическое поле известной величины действует на мельчайшую электрически заряженную каплю масла или ртути радиусом 10^{-4} — 10^{-5} см, свободно падающую в воздухе между обкладками конденсатора. За движением отдельной капли наблюдают с помощью микроскопа; по измеренной таким образом скорости можно установить заряд капли. Так было установлено, что электрические заряды, находящиеся на различных каплях, являются целыми кратными очень небольшого количества электричества — элементарного электрического заряда. Тело может быть заряжено количеством электричества, равным лишь целому кратному элементарного заряда.

Измеренная таким образом величина элементарного электрического заряда

$$e = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ а} \cdot \text{сек (или кулонов)}.$$

Зная отношение e/m , можно вычислить массу электрона:

$$m = 9,10 \cdot 10^{-28} \text{ г}.$$

Электрон имеет массу, которая приблизительно в 1840 раз меньше массы атома водорода (см. стр. 51). Диаметр электрона равен 10^{-12} — 10^{-13} см (миллионная часть миллионной доли сантиметра).

Электроны могут легко покидать атомы (т. е. под действием небольших энергий). Наиболее известными методами являются трение двух тел, движение проводника в магнитном поле, нагревание металла до раскаленного состояния или его облучение ультрафиолетовыми лучами.

Атомные ядра. Если катод катодной трубки имеет отверстия или каналы, то в процессе электрического разряда возникают так называемые *каналовые лучи*. Эти лучи состоят из положительных ионов, образующихся из атомов оставшегося в трубке газа. Каналовые лучи движутся в направлении, противоположном движению катодных лучей. Заряд и массу ионов газа можно измерить теми же методами, что и в случае катодных лучей.

Было найдено, что электрические заряды положительных ионов, составляющих каналовые лучи, являются целыми кратными элементарного заряда $+e$. Электрические заряды этих ионов обусловлены потерей электронов исходными нейтральными молекулами и атомами и не связаны с частицами положительного электричества, аналогичными электронам **. Отсюда следует, что нейтральный атом состоит из частицы, несущей положительный заряд, и из целого числа электронов, которые нейтрализуют этот заряд. Положительная частица атома была названа *атомным ядром*. Когда атом отдает

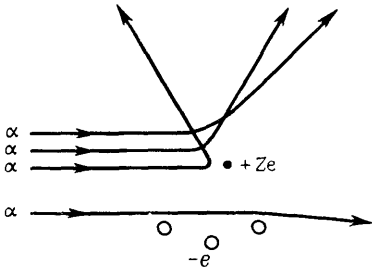
* Джозеф Джон Томсон (1856—1940), профессор физики Кембриджского и Лондонского университетов; получил Нобелевскую премию по химии в 1906 г.

** Позитрон — элементарная частица с массой, равной массе электрона, и с электрическим зарядом, равным заряду электрона, но имеющим противоположный знак, — был открыт Андерсоном в 1932 г. Позитрон образуется в результате определенных ядерных процессов, требующих затраты очень больших энергий, и не играет никакой роли в химических реакциях.

часть своих электронов, он превращается в ион, несущий положительный заряд, равный числу отданных электронов.

Максимальное число положительных зарядов, которое может приобрести атом таким путем, естественно, не может превышать число содержащихся в нем электронов. Тяжелые атомы не отдают всех своих электронов; так, в канальных лучах азот появляется в виде ионов с 1, 2, 3 . . . положительными зарядами. Ионы водорода в газообразном состоянии никогда не имеют заряда больше 1, как бы велико ни было напряжение на вводах катодной трубки, а заряд ионов гелия не превышает 2. Отсюда следует, что атомы водорода содержат только один электрон, а атомы гелия — два электрона. Следовательно, ионы водорода, называемые *протонами*, являются ядрами H^+ , а ионы гелия — ядрами He^{2+} и не имеют электронов. Масса этих ионов отличается от массы исходных атомов лишь на очень небольшую величину, равную массе отданных электронов.

Фундаментальные сведения о строении вещества были получены Резерфордом (1911) путем измерения отклонений α -лучей при их прохождении через



Р и с. 14. Опыт Резерфорда. Путь α -частиц при прохождении через металлическую фольгу.

очень тонкую металлическую фольгу. Эти лучи состоят из ядер гелия He^{2+} , движущихся с высокими скоростями. Было установлено, что большинство α -частиц проходит через металл беспрепятственно, как через пустое пространство, и только слегка рассеивается. Некоторое очень незначительное число α -частиц довольно резко отклоняется в противоположном направлении и частично меняет направление на обратное (рис. 14). Расчеты показывают, что рассеяние α -частиц вызывается небольшими отрицательными электрическими зарядами ($-e$) электронов внутри атомов. Большие отклонения и изменение направления обусловлены менее многочисленными частицами с большим положительным зарядом $+Ze$, сконцентрированными в небольшом объеме. Этими частицами могут быть только атомные ядра. Из того факта, что большинство α -частиц проходит через металлическую фольгу без отклонения, следует, что электроны и ядра, составляющие атом, должны иметь очень небольшой объем по сравнению с объемом всего атома. По отклонениям α -лучей при прохождении через металлическую фольгу были вычислены электрические заряды атомных ядер, вызывающих эти отклонения. Так, в случае элементов Pt, Ag и Cu были найдены заряды ядер (77,4, 46,3 и 29,3), которые хорошо совпадают с порядковыми номерами этих элементов в периодической системе (78, 47 и 29). Этим путем также была доказана тождественность порядковых номеров и величин зарядов атомных ядер (см. стр. 63).

Планетарная модель атома. Для объяснения результатов своих опытов Резерфорд * предположил, что атом построен подобно Солнечной системе. Согласно этой концепции, каждый атом имеет одно центральное ядро, в котором сосредоточены все положительные заряды и почти вся масса атома. Элек-

* Эрнст Резерфорд родился в Новой Зеландии в 1871 г., умер в Англии в 1937 г. Был профессором физики Кембриджского университета; за труды по строению вещества получил Нобелевскую премию в 1908 г.

троны вращаются вокруг ядра по круговым или эллиптическим орбитам, как планеты вокруг Солнца. Последующие исследования подтвердили в основном такую модель строения атома, однако, как будет видно далее, законы движения электронов вокруг ядра сложнее законов движения планет.

Работы Резерфорда и других исследователей показывают, что атомные ядра имеют диаметр порядка 10^{-12} см (или 10^{-4} Å), в то время как диаметры атомов колеблются между 1 и 4 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8}$ см). Следовательно, диаметр ядер составляет лишь одну десятитысячную часть диаметра атомов, а их объем равен примерно 10^{-12} части объема атомов. Если можно было бы получить формы материи, которые состояли бы только из ядер и не содержали электронов, то они имели бы огромную плотность — порядка 10^{12} г/см³ или 1 млн. т/см³. Подобные вещества не были обнаружены на Земле, однако в звездном мире существуют более конденсированные формы материи, чем на нашей планете. Так, спутник Сириуса (двойная звезда), как было вычислено по его движению относительно этой звезды, имеет плотность около 60 000 г/см³.

Чтобы получить представление об относительных размерах атомов по сравнению с ядрами и электронами, представим себе кубический кристалл хлорида натрия с ребром 0,001 мм, т. е. еле различимый в микроскопе, увеличенный в 10^{11} раз. Таким образом, ребро увеличенного куба было бы равно 100 км, расстояние между центрами соседних ионов Na^+ и Cl^- увеличилось бы от $2,8 \cdot 10^{-8}$ см до 28 м, а диаметры ядер были бы равны 1 мм. Остальное пространство осталось бы пустым.

Строение и свойства атомных ядер изучаются ядерной физикой; химия занимается явлениями, определяемыми электронной оболочкой атомов. Важнейшие сведения об электронной оболочке атомов были получены при изучении оптических спектров атомов, рассматриваемых в следующем разделе.

Различные типы спектров. Твердые и жидкие частицы, нагретые до раскаленного состояния, испускают *сплошные спектры*, т. е. спектры, содержащие непрерывную последовательность всех длин волн как видимой, так и инфракрасной и ультрафиолетовой областей.

Значительно более простыми являются спектры свободных атомов в газообразном состоянии — *атомные спектры*. Они состоят из ограниченного числа (хотя иногда и большого) *спектральных линий*, каждая из которых характеризуется определенной длиной волны (имеет определенную частоту; определение этих величин см. на стр. 61). В качестве примера приведем одну из линий спектра натрия, а именно линию D или желтую линию ($\lambda = 5893 \text{ Å}$), которая определяет известное желтое окрашивание пламени газовой горелки при испарении в нем соли натрия.

Атомы испускают световое излучение (спектральные линии) только тогда, когда они *возбуждены*, т. е. перешли после поглощения внешней энергии с низшего энергетического уровня на более высокий энергетический уровень. В возбужденном состоянии атомы существуют лишь очень короткое время (10^{-7} — 10^{-8} сек), затем они излучают поглощенную энергию в виде спектральных линий. Возбуждение атомов происходит при нагревании веществ, например в пламени, или при действии электрического разряда, например в разрядных трубках, подобных описанным выше.

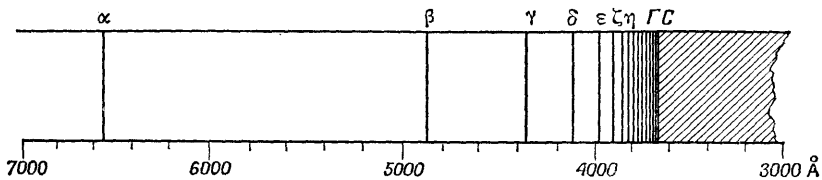
Кроме этого типа спектров, называемых *эмиссионными спектрами*, известны также *спектры поглощения*. При пропускании света со сплошным спектром, испускаемого твердым веществом, через пары, содержащие атомы какого-либо элемента, например атомы натрия, было обнаружено, что в сплошном спектре отсутствуют определенные длины волн, в том числе и желтая линия, о которой шла речь выше. Эти линии поглощения появляются в виде темных полос на светлом фоне сплошного спектра. Итак, атомы поглощают не все длины волн, а выбирают из сплошного спектра белого света только определенные длины волн, которые они могут поглощать (*избирательное поглощение*). В основном атомы поглощают при возбуждении лишь те длины волн, которые они сами могут испускать (хотя не всегда испускаемая длина волны

может поглощаться). Вообще в спектрах поглощения число линий меньше, чем в спектрах испускания.

Как и атомы, молекулы могут избирательно испускать и поглощать свет, образуя *молекулярные спектры*. Для установления строения молекул особенно важны молекулярные спектры поглощения, которые могут быть определены для веществ как в жидком, так и в твердом состоянии. Молекулярные спектры сложнее атомных спектров вследствие взаимного влияния атомов, входящих в состав молекулы. Таким взаимным, более резко выраженным влиянием объясняется и тот факт, что раскаленные твердые вещества испускают сплошные спектры.

Для измерения спектров применяются спектрометры различных типов, предназначенные для изучаемой спектральной области. Спектры находят широкое применение в аналитических целях для качественного и количественного определения элементов и химических соединений.

Спектр атома водорода. Водород, подвергаемый действию электрических разрядов в трубке, подобной показанной на рис. 12, испускает атомный спектр, состоящий из многочисленных линий, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. В спектре водорода (а также



Р и с. 15. Спектр атома водорода; серия Бальмера.

в спектрах других элементов) обнаружены различные группы линий, называемые *спектральными сериями*. Такая серия в спектре водорода — серия Бальмера — показана на рис. 15.

Первая линия из серии Бальмера с наибольшей длиной волны (линия H_α) расположена в красной области видимого спектра, линия H_β — в синей, а следующие две линии (H_γ и H_δ) — в фиолетовой области. Чем больше удалены линии от H_α в сторону меньших длин волн, тем меньше расстояния между соседними линиями (а их интенсивность падает), так что последние линии серии трудно обнаружить. При определенной длине волны *граница серии* (GC) линейного спектра превращается в сплошной спектр.

Длины волн первых четырех линий серии Бальмера следующие:

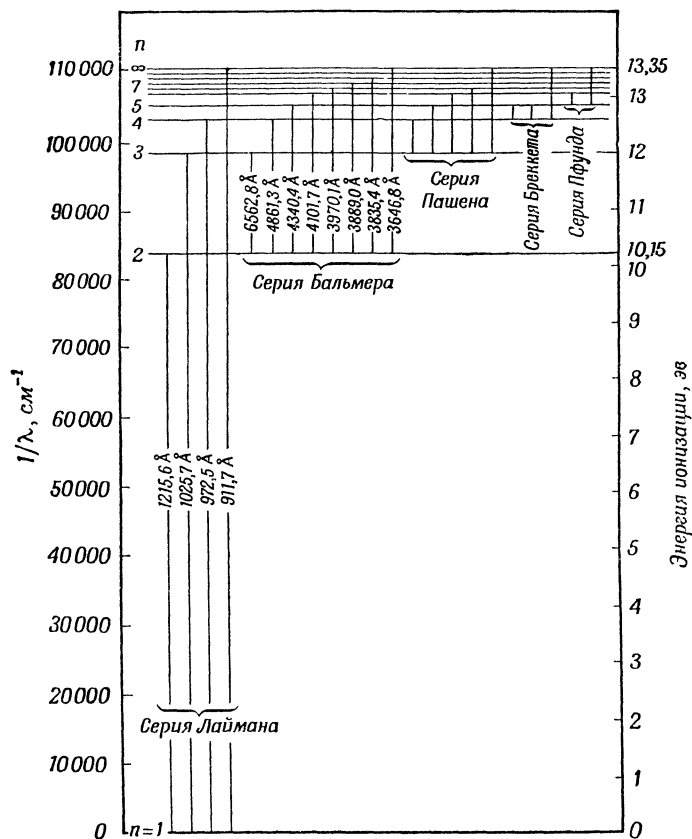
$$\begin{array}{cccc} H_\alpha & H_\beta & H_\gamma & H_\delta \\ \lambda = 6562,8 & 4861,3 & 4370,5 & 4101,7 \text{ \AA} \end{array}$$

Эти длины волн и соответствующие волновые числа ($\nu' = 1/\lambda$) можно вычислить по следующей формуле (Бальмер, 1885):

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, 6 \dots,$$

где $R = 109\,679,43 \text{ см}^{-1}$ — постоянная Ридберга; n — целое число больше 2. Подставляя $n = 3$, получают волновое число для линии H_α , подставляя $n = 4$ — волновое число для линии H_β и т. д. Поскольку длины волн спектральных линий можно измерять с большой точностью, постоянная Ридберга является одной из наиболее точно известных универсальных физических констант.

Помимо серии Бальмера, в спектре водорода содержатся еще четыре другие серии: одна, расположенная в области меньших длин волн, в ультрафиолете, названа серией Лаймана, а другие, расположенные в области больших длин волн, в инфракрасной части, — сериями Пашена, Бреккета и Пфунда.



Р и с. 16. Диаграмма термов атома водорода (энергетические уровни и электронные переходы).

Эти серии соответствуют следующим формулам, аналогичным приведенной выше формуле Бальмера:

$$\text{Серия Лаймана: } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4 \dots$$

$$\text{Серия Пашена: } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, 6 \dots$$

$$\text{Серия Бреккета: } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, 7 \dots$$

$$\text{Серия Пфунда: } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 6, 7 \dots$$

Здесь постоянная R имеет то же значение, что и в формуле для серии Бальмера. Отсюда следует, что все пять серий можно представить одной формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right), \quad (1)$$

где n_I и n_{II} — целые числа, причем $n_{II} > n_I$.

Первый член правой части приведенных выше формул R/n^2 , называемый *постоянным членом*, определяет серию, а второй — *переменный член* — характеризует каждую линию серии. Решая уравнения относительно значения переменного члена $n = \infty$, получаем волновые числа границ серии. Эти волновые числа равны: для серии Лаймана $1/\lambda = R$, для серии Бальмера $1/\lambda = 1/4R$, для серии Пашена $1/\lambda = 1/9 R$ и т. д.; в общем случае граница серии определяется как $1/\lambda = R/n^2$ (n — число, соответствующее постоянному члену серии, т. е. 1, 2, 3 . . .). Легко убедиться в том, что длина волны каждой линии в спектре водорода равна разности между двумя постоянными членами R/n^2 . Например, в случае линии H_α $\frac{1}{\lambda} = R (1/4 - 1/9)$.

Уравнения спектра водорода можно представить *диаграммой термов*. Горизонтальные линии изображают волновые числа $1/\lambda$ границ серий, соответствующие значениям $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ (рис. 16). Вертикальные линии изображают спектральные линии; их длины отвечают соответствующим волновым числам (которые можно видеть на шкале в левой части диаграммы). Эти линии изображают в одно и то же время энергии (так как cm^{-1} является также единицей энергии; см. стр. 76).

Физический смысл диаграммы термов следующий: каждая горизонтальная линия изображает один возможный *энергетический уровень* атома (поскольку, как будет показано ниже, атом может поглощать не любое количество энергии, а лишь точно определенные количества, соответствующие спектральным термам). Каждая спектральная линия представляет *переход* между двумя энергетическими уровнями атома. Атом, находящийся в *основном состоянии*, т. е. на низшем энергетическом уровне, при поглощении энергии, например света, переходит на один из возможных высших энергетических уровней. Когда атом испускает свет, он возвращается либо на уровень основного состояния, либо на промежуточный уровень.

Закономерности спектра водорода, представленные диаграммой термов, объясняются на основании теории квантов и модели атома водорода по Бору.

Теория квантов. Известно, что свет представляет собой *электромагнитные волны*, характеризующиеся числом колебаний в секунду или *частотой* ν и распространяющиеся в вакууме со скоростью $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек. При прохождении света через материальные среды скорость падает, а частота не изменяется.

Волновая теория света объясняет количественно связанные с распространением света явления — рефракцию и интерференцию, но с помощью этой теории нельзя объяснить экспериментальные данные о поглощении и испускании света при прохождении через материальные частицы. Эти явления могут быть объяснены лишь в том случае, если предположить, что свет с частотой ν поглощается и испускается прерывисто, *квантами*, энергия которых равна $h\nu$ (Планк *, 1900). Величина h является важной универсальной константой:

$$h = 6,61 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек.}$$

Итак, согласно теории квантов, свет, как и электричество, имеет корпускулярный характер. В отличие от электронов кванты света (названные *фотонами*) не имеют постоянной величины, а увеличиваются или уменьшаются пропорционально частоте или обратно пропорционально длине волны λ .

Когда происходит обмен энергией между частицей (атомом или молекулой) и электромагнитным излучением (светом) с частотой ν , изменение энергии

* Макс Планк (1858—1947), профессор физики в Киле (Германия), а затем в Берлине. За открытие одного из важнейших законов природы получил Нобелевскую премию в 1918 г.

частицы ΔE определяется выражением (Эйнштейн *, 1905)

$$\Delta E = h\nu. \quad (2)$$

Одним из явлений, объясняемых теорией квантов, является *фотоэлектрический эффект*. Он состоит в испускании электронов поверхностью освещенного, т. е. бомбардированного фотонами, металла. В результате отдачи электронов металл заряжается положительно. (На этом явлении основано действие фотоэлектрических ячеек.) Кинетическая энергия электронов, испускаемых металлом, не зависит от интенсивности падающего света (которая влияет только на число испускаемых электронов) и определяется частотой света в соответствии с приведенным выше соотношением. При попадании на металл каждого кванта света происходит испускание электрона с энергией $h\nu$.

Противоречие между теорией квантов и волновой теорией было устранено квантовомеханической теорией (стр. 77).

Строение атома водорода по Бору. Как было указано (стр. 65), простейший из атомов — атом водорода состоит из ядра (протона) с зарядом $+e$, вокруг которого вращается один электрон с зарядом $-e$. Согласно закону Кулона, сила взаимодействия двух электрически заряженных частиц прямо пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния r между ними. Электрон не падает на ядро, а движется на относительно большом расстоянии от него благодаря действию центробежной силы.

Такое строение атома противоречило бы классическим законам механики и электромагнитной теории света. В соответствии с этой теорией движущийся электрический заряд, каким является электрон в атоме водорода, должен излучать электромагнитную энергию, т. е. свет. Если бы это было так, то испускание лучистой энергии могло бы происходить только за счет энергии электрона, который, теряя энергию, должен был бы двигаться по орбите со все меньшим радиусом (по спирали) и в конце концов столкнуться с ядром. Следовательно, классическая теория неприменима к случаю движения элементарного электрического заряда в поле другого заряда и не может объяснить явления, происходящие внутри атома.

Для устранения этой трудности Бор (1913) ** выдвинул гипотезу (которая в первый момент казалась произвольной), что электрон может двигаться не по любой орбите любого радиуса, а только по определенным орбитам, каждая из которых соответствует определенной энергии, определяемой квантовой теорией. По этим *разрешенным орбитам* электрон движется без потери энергии, т. е. не излучая свет.

Радиусы *разрешенных* орбит вычисляются по Бору на основании следующих механических предположений. Центробежная сила K электрона с массой m , движущегося вокруг ядра со скоростью v по окружности радиусом r , определяется выражением

$$K = \frac{mv^2}{r}. \quad (3)$$

Согласно закону Кулона (1875), сила электростатического притяжения между электроном с зарядом $-e$ и ядром с зарядом $+e$ равна

$$F = \frac{ee}{r^2}. \quad (4)$$

* Альберт Эйнштейн (1879—1955), родился в Ульме (Германия); до 1933 г. — профессор физики в Цюрихе, Праге и Берлине. После эмиграции в США — профессор Принстонского университета. Автор теории относительности, лауреат Нобелевской премии 1921 г.

** Нильс Бор (1885—1962), профессор теоретической физики в Копенгагене; в 1922 г. получил Нобелевскую премию.

Между центробежной силой и силой притяжения будет существовать равновесие, когда $K=F$, т. е.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \text{ или } mv^2r = e^2. \quad (5)$$

Электрон, двигаясь по круговой орбите, обладает моментом количества движения $mv r$. По отношению ко всей орбите он равен $2\pi mvr$. Согласно гипотезе Бора, разрешены лишь такие орбиты, для которых момент количества движения электрона является величиной, n -кратной постоянной Планка h . Квантовое число n — целое число со значениями 1, 2, 3 Следовательно, уравнение (5) дополняется условием

$$2\pi mvr = nh \text{ или } mvr = n \frac{h}{2\pi}. \quad (6)$$

Возведя это уравнение в квадрат и разделив его на уравнение (5), получим значение радиуса разрешенных электронных орбит в атоме водорода:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}. \quad (7)$$

Подставляя в это уравнение значения n , равные 1, 2, 3, 4 . . . , вычисляют радиусы различных квантовых орбит, по которым может двигаться электрон в атоме водорода. Первые три разрешенные орбиты атома водорода имеют следующие радиусы:

$$r_1 = 0,526 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad r_2 = 2,12 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad r_3 = 4,77 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Как видно, отношение $r_1 : r_2 : r_3$ равно 1 : 4 : 9 или 1 : 2² : 3².

В атоме, находящемся в основном состоянии, электрон движется по орбите с наименьшим возможным радиусом, соответствующим квантовому числу $n = 1$. Этой орбите соответствует наименьшая энергия, и, следовательно, она наиболее устойчива. Когда этот атом поглощает энергию, электрон переходит на орбиту, соответствующую большему квантовому числу, например $n = 2$. Испускание света происходит тогда, когда электрон возвращается с орбиты с большим квантовым числом на орбиту с меньшим квантовым числом. Если через E_1 и E_2 обозначить энергию атома в этих двух состояниях с соответствующими квантовыми числами $n = 1$ и $n = 2$, то энергия, испускаемая при переходе электрона со второй орбиты на первую, будет равна

$$E_2 - E_1 = h\nu. \quad (8)$$

Таким образом, частота ν кванта света, испускаемого при таком переходе электрона, имеет только определенное значение, обусловленное энергией соответствующих орбит, которая в свою очередь определяется квантовыми числами этих орбит. Различные частоты, испускаемые при переходе электронов между разрешенными орбитами, соответствуют линиям в спектре атома водорода. Большой успех теории Бора состоял в том, что она позволила вычислить с большой точностью спектральные линии атома водорода на основании чисто механических предпосылок.

Приведем пример этого расчета. Полная энергия электрона равна сумме потенциальной энергии $E_{\text{п}}$ (энергия электростатического притяжения ядра) и кинетической энергии $E_{\text{к}}$. Как известно,

$$E_{\text{п}} = -\frac{e^2}{r}, \text{ а } E_{\text{к}} = \frac{mv^2}{2}. \quad (9), (10)$$

Подстановка в уравнение (9) значения r из уравнения (7) дает

$$E_{\text{п}} = -\frac{4\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}. \quad (9a)$$

Учитывая, что из уравнения (5) $v^2 = c^2/mr$, и подставляя значение r из уравнения (7), получаем

$$E_{\text{к}} = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}. \quad (10a)$$

Следовательно, полная энергия электрона определяется уравнением

$$E = E_{\text{п}} + E_{\text{к}} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}. \quad (11)$$

Согласно уравнению (8), когда электрон возвращается из состояния с энергией E_{II} (соответствующего квантовому числу n_{II}) в состояние с энергией E_I (и квантовым числом n_I), испускаемый квант будет обладать энергией

$$h\nu = E_{II} - E_I = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n_{II}^2 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_I^2 h^2} \right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right). \quad (12)$$

Согласно определению (см. стр. 61), $\nu = c/\lambda$, где c — скорость света, а $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$ — волновое число. Для нахождения волнового числа испускаемого света разделим приведенное выше уравнение на c :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right). \quad (13)$$

Заменяя множитель перед скобкой на R , получим

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2} \right), \quad \text{а} \quad R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3}. \quad (1)$$

Таким образом приходим к уравнению для спектра атомарного водорода, найденному прежде экспериментальным путем. Важно то, что теория позволила вычислить постоянную Ридберга R . Для этого нужно знать лишь некоторые общие константы — массу и заряд электрона, скорость света и постоянную Планка h , которые можно определить другими путями.

Согласно теории Бора, атом водорода состоит из одного ядра с зарядом $+e$ и одного электрона с зарядом $-e$, вращающегося по одной из возможных круговых орбит, энергия которой возрастает с увеличением квантового числа n . Каждая орбита соответствует одному терму на рассмотренной выше диаграмме термов (см. рис. 16). При поглощении энергии электрон переходит с орбиты основного состояния ($n = 1$) на высшую орбиту с большей энергией ($n > 1$). Когда электрон возвращается на одну из разрешенных орбит, он испускает одну из спектральных линий. Частота испускаемой линии определяется разностью энергий двух орбит (рис. 17). В теории Бора орбита с квантовым числом $n = \infty$ соответствует положению, когда электрон, поглотивший очень большую энергию, настолько удален от ядра, что уже не принадлежит атому. Если неподвижный электрон, находящийся на большом расстоянии от ядра, упал бы на одну из разрешенных орбит, то испускалась бы частота, соответствующая границе одной из серий спектральных линий. В действительности электрон, пришедший извне, никогда не бывает неподвижным — он обладает кинетической энергией, которая дополняет энергию орбиты, соответствующей границе серии ($n = \infty$). Поскольку кинетическая энергия такого электрона не квантована, полученный спектр имеет участок, который состоит из множества очень близких друг к другу линий, т. е. является сплошным спектром (см. заштрихованный участок на рис. 15) в области малых длин волн.

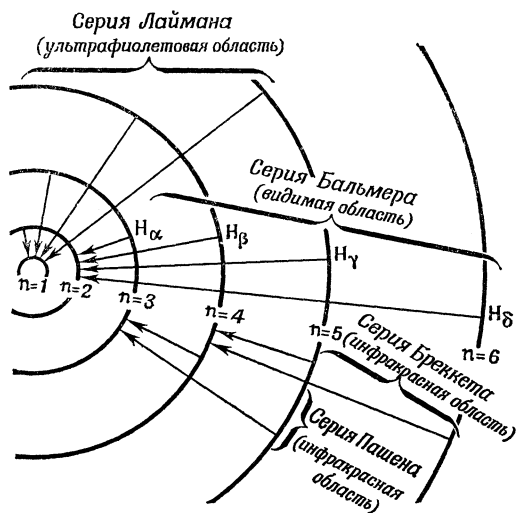
Возбуждение атомов при столкновении с электронами. Атом может возбуждаться не только квантами света, но и другими путями, например при столкновении с электронами, ускоренными в изменяющемся электрическом поле. В знаменитом опыте Франк и Герц (1913) применяли прибор, состоящий из трубки, снабженной раскаленной нитью 1, которая испускает электроны, и электрода 2, изготовленного из проволочной сетки (рис. 18; схема, подобная применяемой в радиолампах). Трубка заполнена газом при низком давлении, например парами ртути или натрия. Электрод 2 заряжен положительно

по отношению к нити, так что испускаемые раскаленной нитью электроны ускоряются электрическим полем между этими двумя электродами. Кинетическая энергия электронов определяется потенциалом V , согласно уравнению

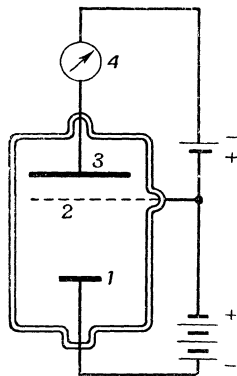
$$\frac{1}{2} m v^2 = eV, \quad (14)$$

где m — масса, e — заряд и v — скорость электрона. Масса и заряд электрона постоянны.

Пока не происходит обмена энергией между атомами в газообразном состоянии и электронами, последние проходят через отверстия электрода 2 к аноду 3 (он имеет слабый отрицательный заряд по сравнению с электродом 2),



Р и с. 17. Спектр испускания атома водорода, согласно теории Бора.



Р и с. 18. Установка для возбуждения атомов путем столкновения с движущимися электронами.

который их захватывает. Таким образом во внешней цепи устанавливается ток, который измеряется гальванометром 4. Сила тока является мерой числа электронов, достигших поверхности анода.

Начиная с низкого потенциала V и постепенно увеличивая его, пропорциональный рост тока наблюдают по гальванометру до тех пор, пока не достигается критическое значение V , когда ток резко падает почти до нуля и электроны больше не проходят через отверстия электрода 2 к аноду. Явление объясняется так: при значениях V меньше критического электроны испытывают упругие столкновения (т. е. без потери энергии) с атомами газа. Только в том случае, когда электроны обладают кинетической энергией, соответствующей критическому значению V , они могут передавать эту энергию атомам. Итак, атомы возбуждаются таким же образом, как и при поглощении кванта света. Справедливость этого вывода подтверждается тем, что атомы, возбужденные при столкновении с электронами, испускают спектральную линию, энергия которой соответствует поглощенной кинетической энергии.

Так, в случае атомов натрия самый низкий критический потенциал равен 2,1 в; одновременно излучается желтая линия натрия с $\lambda = 5893 \text{ \AA}$. Энергия этой спектральной линии равна (см. ниже) энергии eV электронов, возбуждающих атомы натрия. Как показал Эйнштейн (1905), на основании

общих соображений отсюда следует, что

$$eV = h\nu. \quad (15)$$

Если в описанном выше опыте продолжать увеличивать потенциал V , то наблюдается несколько резких падений силы тока, и каждому из них соответствуют линии в спектре натрия с меньшей длиной волны. При значении $V = 5,1$ в ток резко возрастает. Соответствующая энергия отвечает границе спектральной линии; электрон отрывается от атома натрия, который превращается в ион Na^+ . Энергия, равная $5,1$ эв, называется *энергией ионизации* атома натрия. Из этих измерений вытекает важный вывод, что независимо от приложенной энергии атомы поглощают лишь те энергии, которые соответствуют разности энергий их внутренних энергетических уровней.

Энергия ионизации — важная физическая константа элементов. Она является мерой, определяющей способность атома к образованию положительных ионов. Так называемые электроположительные элементы, легко отдающие свои электроны, обладают невысокой энергией ионизации. Как уже указывалось (стр. 60), энергия ионизации — периодическое свойство элементов. Из табл. 9 видно, что самую низкую энергию ионизации имеют щелочные

Таблица 9

| ПЕРВЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ (эв) | | | | | | | |
|--|-----|-----|------|------|------|------|------|
| H | | | | He | | | |
| 13,3 | | | | 24,5 | | | |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 5,4 | 9,3 | 8,3 | 11,2 | 14,5 | 13,5 | 17,3 | 21,5 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 5,1 | 7,6 | 6,0 | 8,1 | 11,1 | 10,3 | 12,9 | 15,7 |
| K | Ca | | | | | Br | Kr |
| 4,3 | 6,0 | | | | | 11,3 | 13,9 |
| Rb | | | | | | I | Xe |
| 4,1 | | | | | | 10,4 | 12,0 |

металлы, которые, как установлено на основании их химических свойств, очень легко образуют катионы. Энергия ионизации постепенно возрастает при переходе от одного элемента к другому слева направо по периодической системе, достигая высоких значений у галогенов и инертных газов.

От элементов с большими атомными номерами могут отрываться один, два, три и более электронов. Необходимая для этого энергия значительно возрастает, так как второй электрон должен отрываться не от нейтрального атома, а от иона, несущего один положительный заряд.

Как показывает диаграмма термов (рис. 16), потенциалы ионизации можно вычислить с большой точностью и по спектральным данным.

Единицы измерения энергии. Единицей измерения энергии (так же как литр-атмосфера и килограммометр) является *электронвольт (эв)*. Один электронвольт определяется как энергия, которую приобретает электрон, свободно преодолевающий разность потенциалов, равную 1 в.

Другой единицей измерения энергии является *эрг*. В химии энергию обычно измеряют в *калориях*. Коэффициенты пересчета таковы:

$$1 \text{ эв} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,801 \cdot 10^{-20} \text{ кал.}$$

1 моль электронов, т. е. N электронов (N — число Авогадро), обладающих энергией 1 эв, имеет полную энергию

$$1 \text{ эв} \cdot N = 3,801 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 23 \text{ ккал/моль.}$$

Как указывалось, энергия возбуждения валентного электрона в атоме натрия равна 2,1 эв. Выразим эту энергию в эргах:

$$2,1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-12} = 3,36 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Различные спектральные величины, какими являются длина волны λ (см) и волновые числа ν' (см⁻¹), соответствуют определенным энергиям. Так, энергию возбуждения желтой линии натрия $\lambda = 5893 \cdot 10^{-8}$ см можно выразить в эргах, если учесть, что $eV = h\nu$, а $\nu = c/\lambda$:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,61 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5893 \cdot 10^{-8}} = 3,36 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Электронные оболочки атомов. Спектры позволяют наиболее эффективно изучать строение электронных оболочек атомов. Спектры следующих за водородом атомов состоят из большего числа линий и вообще сложнее, чем спектр водорода. Наиболее простыми являются спектры элементов I группы периодической системы (щелочные металлы), наиболее сложными — спектры металлов VIII группы и инертных газов.

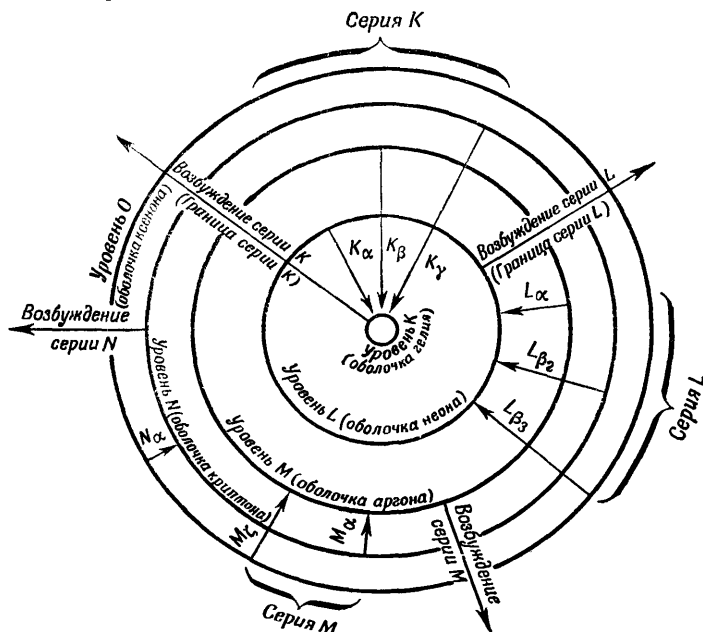
Оптические спектры элементов обуславливаются переходами внешних электронов атомов, т. е. тех, от которых зависят и химические свойства и которые поэтому называют *валентными электронами*. В принципе один из этих электронов, поглощая квант энергии, переходит на более высокий возможный энергетический уровень, а при возвращении на исходную орбиту испускает квант света такой же величины.

Оптические спектры элементов изменяются периодически с атомным номером. Спектры элементов одной и той же группы периодической системы содержат приблизительно одинаковые линии, но их длины волн различаются. Один из самых простых спектров — спектр натрия состоит из четырех серий, и каждая из них содержит много уровней.

Периодичность спектров более сложных атомов — явный признак важной закономерности их строения. Атомы каждого элемента содержат в своей электронной оболочке на один электрон больше, чем предыдущий элемент в периодической системе. Если известно расположение электронов в атомах предыдущего элемента, то проблема почти во всех случаях сводится к определению места этого последнего электрона. Путем изучения спектров было установлено, что электроны в атомах расположены в *электронных оболочках*, каждая из которых состоит из нескольких *подоболочек* с различными уровнями энергии (соответствующими орбитам в теории Бора). Подоболочки, а следовательно, и оболочки заселяются поочередно электронами сначала с низким уровнем энергии, затем с более высокой энергией. После заполнения электронной оболочки начинается заселение электронами следующей оболочки. Проблема состоит в определении числа существующих уровней энергии, т. е. числа электронов в каждой оболочке. Эта проблема не могла быть решена путем простого распространения соображений, лежащих в основе теории атома водорода Бора, на другие атомы. Она полностью была решена с помощью квантовой механики.

Из классического исследования спектров все же можно было сделать определенные важные выводы. Один из них — это то, что у инертных газов внешние электронные оболочки (разумеется, и внутренние оболочки) каждого атома полностью заняты электронами. В каждом элементе, следующем за инертным газом в периодической системе, начинается заселение новой электронной оболочки. Следовательно, различают семь электронных оболочек, которые обозначаются буквами *K, L, M, N, O, P* и *Q*. Оболочка *K* может содержать не больше 2 электронов, оболочки *L* и *M* содержат по 8 электронов каждая, оболочки *N* и *O* — по 18, а оболочка *P* — 32 электрона. Оболочка *K* заполняется у гелия, оболочка *L* — у неона, оболочка *M* — у аргона и т. д. Оболочка *Q* еще не заполнена. Как видно, эти числа совпадают с числом элементов в периодах периодической системы (стр. 58), которая, таким образом, отражает строение электронных оболочек атомов.

Важные сведения о строении внутренних электронных оболочек атомов получают из их рентгеновских спектров. Внутренние электроны атомов не могут возбуждаться квантами видимого или ультрафиолетового спектра, для них требуются значительно большие энергии рентгеновских лучей. Последние проникают до внутренних оболочек атомов и удаляют электрон с одной из этих оболочек, т. е. вызывают ионизацию. Следовательно, рентгеновские спектры нельзя получить в виде спектров поглощения, так как внутри атомов нет больше свободных уровней (орбит), на которые могли бы переходить возбужденные электроны.



Р и с. 19. Испускание линий различных серий рентгеновских спектров атомов.

Рентгеновские спектры (испускания) возникают при переходе электрона с более высокой орбиты на место, освободившееся при удалении электрона с внутренней орбиты. Поэтому линии рентгеновских лучей, принадлежащие одной серии, не могут быть возбуждены отдельно, и в спектре появляются одновременно все линии серии. Если, например, электрон удален с оболочки K, то оставшееся свободное место занимают электроны оболочек L, M и т. д. Таким образом возникают линии оболочки K (см. стр. 61). Место, оставшееся свободным в оболочке L, занимают электроны, переходящие с оболочек M, N и т. д., а в спектре появляются линии оболочки L и т. д. (рис. 19). Ядро притягивает электроны с оболочки с тем большей силой, чем больше его заряд (атомный номер). Поэтому для возбуждения внутренних электронов атомов требуется тем большая энергия, чем больше атомный номер. Радиусы орбит внутренних электронных оболочек тем меньше, чем больше атомный номер элемента.

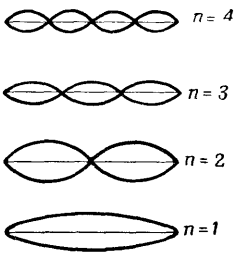
Основы квантовой механики. Основным несколько неожиданным принципом теории квантовой механики является тот факт, что элементарные частицы обладают двойственной природой—корпускулярной и волновой. Эта двойственность поведения может быть представлена соотношением (Л. де Бройль, 1924)

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (16)$$

где λ — длина волны частицы с массой m и скоростью v . Из этого уравнения следует, что частицы с большой массой m имеют настолько малую длину волны λ , что волновой характер даже атомов ускользает от нашего прямого восприятия.

Однако волновая природа электронов, описанных раньше как частицы (стр. 64), может быть обнаружена в благоприятных экспериментальных условиях. Так, было найдено, что катодные лучи при прохождении через металлическую фольгу претерпевают интерференцию, характерную для волнового движения (Девиссон и Джермер, 1927). Согласно новой концепции, электроны проявляют волновой характер при движении.

Известно, что механические волны, например двухмерные волны на поверхности озера или трехмерные звуковые волны, распространяются до бесконечности с постоянной длиной волны и убывающей амплитудой. От них отличаются стоячие волны, образующиеся в ограниченных колебательных системах,



какими являются струна скрипки, поверхность ртути в круглом сосуде (в центр которого погружен, например, конец колеблющегося камертона), трубы органа и т. д. Такие стоячие волны возникают при встрече двух волн равных частот и амплитуд, отраженных от границ системы.

Стоячие волны, например волны струны скрипки, могут иметь только определенные значения длины λ (называемые *собственными значениями*), зависящие от длины l струны:

$$n\lambda = 2l. \quad (17)$$

Рис. 20. Стоячие волны в натянутой струне.

В этом выражении n — целое число, равное 1, 2, 3 Колебание, отвечающее значению $n = 1$, называется основным колебанием, а остальные — гармониками. Они различаются между собой длинами волн ($\lambda = 2l/n$) и числами пучностей и узлов (рис. 20). Число узлов колебания порядка n равно $n - 1$. Вследствие интерференции энергия колебаний максимальна в пучностях и равна нулю в узлах.

Это поведение колеблющейся струны удивительно напоминает модель атома по Бору, в которой также различаются участки максимальной энергии (орбиты) и промежуточные пространства с нулевой энергией. Для того чтобы электронная волна атома была стоячей, периметр ее орбиты по аналогии с волнами струны скрипки должен быть равен целому кратному длины волны (r — радиус орбиты):

$$2\pi r = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots). \quad (18)$$

Итак, возможны лишь орбиты, отвечающие условиям уравнения (18). Подставляя значение λ в уравнение де Бройля [уравнение (16)], мы приходим к принятому без доказательства постулату Бора [уравнение (6), стр. 72], который, подобно квантовым числам n , является поэтому естественным следствием волнового движения электрона.

Однако электронные стоячие волны атомов несравненно более сложны, чем колебания струны. Для определения подобной волны необходимы три квантовых числа.

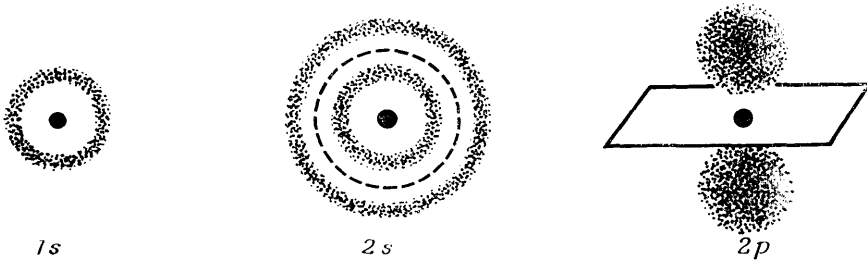
Орбитали атома водорода. Для трехмерного волнового движения одного электрона в поле протона справедливо *волновое уравнение* Шредингера (1926):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (19)$$

В этом уравнении *волновая функция* ψ является мерой амплитуды электронной волны в любой точке пространства вокруг ядра с координатами x, y

и z , определяющей состояние электрона в атоме; E — полная энергия атома; $V = -e^2/r$ — потенциальная энергия атома; e и m — заряд и масса электрона; h — постоянная Планка.

Как и в других уравнениях волнового движения, интегрирование волнового уравнения дает стационарные решения функции лишь для определенных *собственных значений* полной энергии E , определяемой квантовыми числами n , равными 1, 2, 3 После подстановки значений E и n в дифференциальное уравнение (19) путем интегрирования получают большое число решений, каждое из которых представляет ψ как функцию пространственных координат. Эти уравнения называются *орбитальными волновыми функциями* или просто *орбиталями*. Каждая из них определяет одно возможное состояние электрона в атоме, характеризующееся как своей энергией, так и своей геометрией.



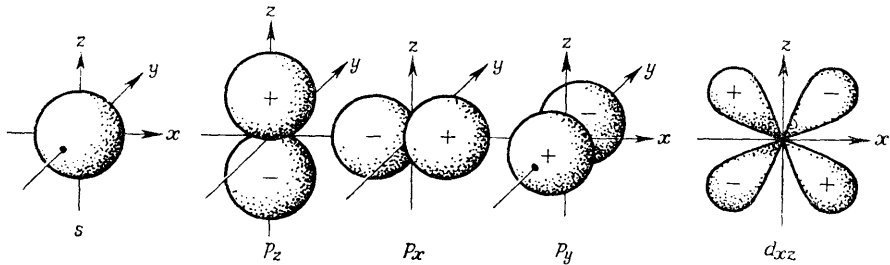
Р и с. 21. Схематическое изображение электронных облаков s - и p -орбиталей.

Для $n = 1$ возможно лишь одно решение волнового уравнения, $n = 2$ — четыре решения, $n = 3$ — девять решений. В общем для каждого значения n возможно n^2 решений, представляющих столько же дискретных состояний ψ (т. е. без непрерывных переходов между ними) или столько же орбиталей. Эти орбитали можно представить себе как некоторые области вокруг ядра, форма и энергия которых точно определяются функцией ψ . Электроны имеют доступ к этим областям, но не всегда их заполняют. В атоме водорода в основном состоянии электрон занимает орбиталь с низшей энергией, отвечающей квантовому числу $n = 1$. Поглощая кванты энергии, электрон переходит временно на орбиталь с более высокой энергией.

В соответствии с новой теорией и в противоположность упрощенной теории Бора атом водорода в основном состоянии можно описать так: электрон не движется по строго круговой орбите радиусом $0,53 \text{ \AA}$, и его скорость не строго постоянна. Наоборот, электрон совершает вокруг ядра беспорядочные движения; за какой-то более длительный промежуток времени он может находиться в любой точке сферической области с ядром в центре, внешняя поверхность которого не точно ограничена (в том же смысле, в каком нельзя точно определить границы земной атмосферы). Функция ψ не уточняет границы орбитали, а лишь указывает вероятность * нахождения электрона в различных точках этой области. Следует говорить не о пути движения электрона, а об *электронном облаке* и в связи с этим о большей или меньшей *электронной плотности* в данной точке. Однако теория уточняет, что максимальная плотность электронных облаков сосредоточена на сферической поверхности радиусом $0,53 \text{ \AA}$ и что она быстро падает с увеличением радиуса, так что мы мало ошибемся, предположив, что атом водорода (в основном состоянии) имеет сферическую форму диаметром приблизительно 1 \AA (рис. 21). Орбитали со сферической симметрией, подобные описанному выше типу, называются s -орбиталями.

* Более точно вероятность нахождения электрона в данной точке с координатами x, y, z выражается через ψ^2 . — *Прим. ред.*

В состоянии с квантовым числом $n = 2$ атом водорода имеет четыре орбитали с одинаковой энергией, но различной симметрией. Одна из них имеет сферическую симметрию и является s -орбиталью. Остальные три, называемые p -орбиталями, состоят из двух сферических или продолговатых участков с одной и другой стороны ядра, которые разделены узловой плоскостью, проходящей через ядро. При своем движении электрон равномерно распределен в этой гантели, а в узловой плоскости электронная плотность равна нулю. p -Орбитали направлены в атоме под прямым углом друг к другу по трем осям координат x , y и z , проходящим через ядро. В состоянии с квантовым числом $n = 3$, помимо s - и p -орбиталей, появляются орбитали третьего типа, называемые d -орбиталями. Одна из них, состоящая из четырех лепестков, разделенных двумя узловыми плоскостями, изображена на рис. 22. d -Орбитали также имеют различную ориентацию в атоме. Орбитали четвертого типа — более сложные f -орбитали — появляются только в оболочке с $n = 4$.



Р и с. 22. Орбитали s , p и одна орбиталь d .

Как видно из вышесказанного, атом может принимать лишь определенные состояния, отличающиеся своей энергией и геометрией. Каждое возможное состояние атома определяется тремя квантовыми числами:

1. *Главное квантовое число* n , которое может иметь значения 1, 2, 3, 4, . . . , определяет энергетические уровни атома водорода.

2. *Орбитальное квантовое число* l определяет симметрию (а у атомов с $n > 1$ и энергию) орбиталей. Орбитальные квантовые числа l имеют значения, равные 0, 1, 2, . . . , $n - 1$. Число орбиталей с квантовым числом l равно $2l + 1$. Орбитали с $l = 0, 1, 2$ и 3 обозначают заимствованными из спектроскопии буквами s, p, d и f . На каждом уровне появляются одна s -орбиталь, три p -орбитали, пять d -орбиталей и семь f -орбиталей.

3. *Магнитное квантовое число* m определяет состояние электрона во внешнем магнитном поле и принимает значения всех целых чисел между $+l$ и $-l$. Так, квантовому числу $l = 2$ соответствуют следующие квантовые числа m :

$$-2; -1; 0; +1; +2.$$

Три квантовых числа, характеризующие каждую орбиталь, могут быть обозначены простыми символами, как указано в табл. 10.

Уровни с одним и тем же главным квантовым числом n называют (после их заполнения электронами) *оболочками*. Каждая оболочка состоит из нескольких *подоболочек*, характеризующихся орбитальными квантовыми числами l . Подоболочки с различными орбитальными квантовыми числами l всех атомов, за исключением атома водорода, обладают неодинаковой энергией; подоболочки с одним и тем же квантовым числом l имеют одинаковую энергию (находятся на одном и том же уровне; см. рис. 23) и отличаются своей симметрией (геометрией).

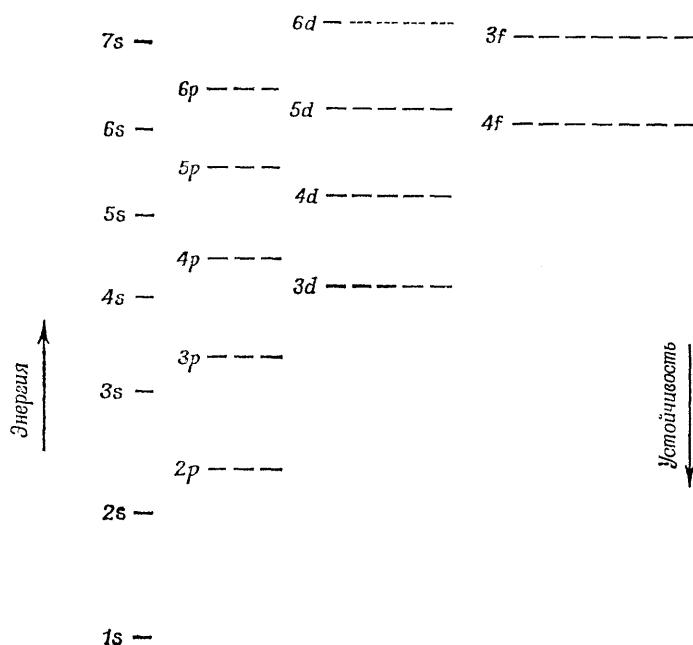
4. Четвертое квантовое число s , называемое *спиновым квантовым числом*, относится к вращению электронов вокруг их собственной оси и отличает электроны, занимающие одну и ту же орбиталь. Таким образом, каждый электрон оболочки атома точно характеризуется четырьмя квантовыми числами.

Таблица 10

ОРБИТАЛИ ОБОЛОЧЕК К, L И M

| n | 1 | | 2 | | | 3 | | | | | | | | |
|--------|----|----|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|----|---|----|----|
| l | 0 | 0 | 1 | | | 0 | 1 | | | 2 | | | | |
| m | 0 | 0 | -1 | 0 | +1 | 0 | -1 | 0 | +1 | -2 | -1 | 0 | +1 | +2 |
| Символ | 1s | 2s | 2p _x | 2p _y | 2p _z | 3s | 3p _x | 3p _y | 3p _z | Орбитали ^a 3d | | | | |

^a 3d_{z²}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x²-y²}, 3d_{xy}.



Р и с. 23. Атомные орбитали, изображенные в приближенной последовательности возрастания энергетических уровней.

Атомные орбитали и их заполнение электронами. Для более тяжелых атомов, чем атом водорода, могут быть написаны уравнения Шредингера, но их нельзя решить точно из-за математических трудностей. Однако возможны приближенные решения, из которых можно сделать важные выводы. Многие сведения о строении электронных оболочек атома могут быть получены, как это первым показал Бор (1922), при исследовании оптических спектров и химических свойств.

Так было установлено, что орбитали всех элементов построены по тому же принципу, что и у атома водорода, т. е. они распределены по все более высоким энергетическим уровням, каждый из которых характеризуется квантовыми числами n и l . На рис. 23 орбитали изображены штриховыми линиями. Расстояния между ними представляют весьма приближенно разность между энергетическими уровнями. Как видно, все орбитали с одним и тем же квантовым числом l имеют одинаковую энергию. (Только у атома водорода все

орбитали с квантовым числом n обладают одинаковой энергией.) Разность энергий между уровнями становится тем меньше, чем выше уровни.

Атомные орбитали заполняются электронами последовательно, начиная с низших уровней. В общем каждый элемент обладает теми же заполненными электронами орбиталями, что и предыдущий элемент в периодической системе, но имеет по сравнению с ним на один электрон больше. Чем больше атомный номер элемента Z , тем более сжаты внутренние орбитали, заполненные электронами, вследствие более сильного притяжения со стороны ядра со все большим положительным зарядом.

Согласно *принципу исключения Паули* (1925), на орбитали может находиться не больше двух электронов, которые должны иметь противоположные спины. Спин называется свойство электрона вращаться вокруг своей собственной оси в одном или в другом направлении. Благодаря этому вращению (и наличию электрических зарядов) электроны имеют магнитные моменты (спиновые), т. е. они ориентируются в магнитном поле либо в направлении поля, либо в противоположном направлении. Два электрона с противоположными спинами ($\uparrow\downarrow$), занимающие одну и ту же орбиталь, имеют одинаковые квантовые числа n , l и m , но отличаются своими *спиновыми квантовыми числами*: $s = +\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну и ту же орбиталь, называются *спаренными*. Таким образом, атом, все электроны которого спарены, не имеет магнитного момента (см. стр. 106).

Схема орбиталей (рис. 23) показывает, что оболочки с $n = 1, 2, 3$ и 4 содержат 1, 4, 9 и 16 орбиталей соответственно. Следовательно, схема содержит всего 52 орбитали без учета тех четырех $6d$ -орбиталей (изображены пунктиром), которые не заняты электронами в известных до сих пор атомах. Таким образом, эта схема представляет все элементы с атомными номерами от 1 до 104. Рассмотрим теперь принцип построения различных электронных оболочек, используя эту схему, а также таблицы, помещенные на стр. 83—85.

В первую очередь необходимо отметить, что каждая оболочка заканчивается инертным газом. Все инертные газы имеют заполненную внешнюю оболочку, состоящую из восьми электронов (расположенных на s - и p -орбиталях; обозначение sp^3). Эта конфигурация электронов (*октет*) исключительно устойчива. Только гелий имеет оболочку, заполненную двумя электронами (*дублет*). У атомов инертных газов внутренние оболочки также полностью заняты электронами (8, 18 и 32 электронами соответственно).

Элементы, находящиеся в периодической системе между двумя инертными газами, имеют незаполненные оболочки и соответственно подоболочки, которые постепенно заполняются. За каждым инертным газом следуют щелочной металл (с одним электроном на s -орбитали), затем щелочноземельный металл (с двумя электронами на этой s -орбитали, теперь уже заполненной). У третьего элемента после инертного газа начинают заполняться p -орбитали ближайшего высшего уровня.

У элементов с атомными номерами Z до 20 заполняется внешняя электронная оболочка. После элемента с $Z = 20$, в котором $4s$ -орбиталь заполнена, заполнение электронами внешней оболочки прекращается и начинает заполняться внутренняя подоболочка $3d$, уровень которой немного ниже $4p$ -орбиталей (рис. 23). Поскольку имеется пять $3d$ -орбиталей, после кальция в периодической системе следует группа из десяти элементов, называемых *переходными* (с $Z = 21 - 30$). После заполнения $3d$ -орбиталей возобновляется заполнение слоя 4 на подуровне $4p$. Тот же принцип построения, заключающийся в заполнении внутреннего слоя в то время, когда внешняя незаполненная оболочка остается неизменной, повторяется после заполнения $5s$ - и $6s$ -орбиталей. Поэтому существует три ряда по десять переходных элементов с тремя различными оболочками.

Таблица 11

ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ ЭЛЕМЕНТОВ

| Оболочка n | K | | L | | M | | | N | | | O | | | P | | | Q | | | |
|---------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | s | p | s | p | s | p | d | s | p | d | s | p | d | s | p | d | s | p | d | |
| 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | He | 1 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Li | 2 | 8 | 1 | 2 | 3 | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Be | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | B | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | C | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | | | | | | | | | | | |
| 7 | N | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | | | |
| 8 | O | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | | |
| 9 | F | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | |
| 10 | Ne | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| 11 | Na | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 12 | Mg | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 13 | Al | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 14 | Si | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 15 | P | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 16 | S | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 17 | Cl | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 18 | Ar | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| 19 | K | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 1 |
| 20 | Ca | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 21 | Sc | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 22 | Ti | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 23 | V | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 24 | Cr | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 25 | Mn | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 26 | Fe | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 27 | Co | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 28 | Ni | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 29 | Cu | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 30 | Zn | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 31 | Ga | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 32 | Ge | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 33 | As | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 34 | Se | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 35 | Br | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 36 | Kr | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 72 | Hf | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 73 | Ta | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 74 | W | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 75 | Re | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 76 | Os | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 77 | Ir | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 78 | Pt | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 79 | Au | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 80 | Hg | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 81 | Tl | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 82 | Pb | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 83 | Bi | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 84 | Po | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 85 | At | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 86 | Rn | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 87 | Fr | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 88 | Ra | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 89 | Ac | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 90 | Th | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 91 | Pa | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 92 | U | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 93 | Np | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 94 | Pu | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 95 | Am | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 96 | Cm | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 97 | Bk | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 98 | Cf | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 99 | Es | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 100 | Fm | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 101 | Md | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 102 | No | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 103 | Lr | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| 104 | Ku | 2 | 8 | 2 | 8 | 3 | 4 | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |

После заполнения $6s$ -орбитали положение осложняется еще и тем, что как только один-единственный электрон займет оболочку $5d$ (у лантана), начинают заполняться семь внутренних орбиталей $4f$ -слоя, уровень которых немного ниже орбитали $5d$. Так объясняется появление в периодической системе четырнадцати лантанидов с $Z = 58 - 71$. Аналогично после заполнения $7s$ -орбитали и перехода одного-единственного электрона в слой $6d$ начинается заполнение $5f$ -орбиталей элементов с $Z = 90 - 103$. Эти особенности

построения слоев d и f оказывают решающее влияние на физические и химические свойства элементов, что будет рассмотрено в соответствующем разделе.

При заполнении орбиталей с одинаковой энергией (орбитали s , p и d из разных слоев) сначала на каждую орбиталь поступает один электрон и лишь после этого орбитали заполняет второй электрон (правило Гунда, 1928).

| Оболочка K | Оболочка L | | | | |
|------------|------------|------|--------|--------|--------|
| | $1s$ | $2s$ | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ |
| H | ↑ | | | | |
| He | ↑↓ | | | | |
| Li | ↑↓ | ↑ | ○ | ○ | ○ |
| Be | ↑↓ | ↑↓ | ○ | ○ | ○ |
| B | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ○ | ○ |
| C | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ○ |
| N | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
| O | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ |
| F | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |
| Ne | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |

} Дублет
} Октет

Р и с. 24. Заполнение электронами орбиталей в атомах первых десяти элементов.

p -Орбитали, более богатые энергией, чем s -орбитали, заполняются электронами последовательно, согласно правилу Гунда.

Такая электронная конфигурация устойчивее той, при которой определенные орбитали заполнялись бы двумя электронами, а другие орбитали с равной энергией оставались бы незанятыми (рис. 24).

В табл. 12 (стр. 84—85) изображена периодическая система в современном виде, основанная на строении электронных оболочек. Таблица имеет 32 столбца и делится на три части. Первая часть содержит в 8 столбцах элементы главных подгрупп (элементы из главных столбцов классических систем, см. стр. 84—85). Каждый элемент из этой части отличается от предыдущего элемента тем, что имеет во внешнем слое на один электрон больше («отличительный электрон»). В 10 столбцах второй части находятся так называемые переходные элементы. Здесь происходит заполнение внутреннего слоя, а отличительный электрон находится в предпоследнем слое, следующем сразу за внешним слоем. Третья часть таблицы содержит два ряда, каждый по 14 элементов, — лантаниды и актиниды, которые, таким образом, впервые находят место в периодической системе. В отличие от классической периодической системы здесь нет VIII группы, что является ее преимуществом, так как нет необходимости искусственно разделять элементы этой группы на три подгруппы. Эта таблица используется нами при обсуждении химической связи между элементами.

Теория Бора строения электронных оболочек атомов привела к открытию элемента *гафния*. До 1922 г. неизвестный элемент с порядковым номером 72 искали среди лантанидов. Действительно, ни классическая периодическая система, ни закон Мозли не позволяли точно предвидеть число элементов в семействе лантанидов. Лишь с помощью новой теории было установлено, что лантанидов с заполняющейся подоболочкой $4f$ — четырнадцать (порядковые номера 58—71; рис. 23) и, следовательно, элемент 72 не может принадлежать семейству лантанидов — он входит в IV группу периодической системы и является гомологом циркония. В связи с этим поиски элемента 72 среди лантанидов прекратили и начали исследовать минералы циркония. В этих минералах гафний был обнаружен с помощью рентгеновского спектра, а затем выделен в чистом виде (Г. Ф. Хевеши и Д. Костер, 1922).

У п р а ж н е н и я

1. а) Вычислите волновые числа (в см^{-1}) первых трех линий серии Лаймана в спектре водорода, используя постоянную Ридберга. б) Оцените энергию, соответствующую этим трем переходам (в эргах и кал/моль).

2. Самый низкий потенциал возбуждения атомов ртути при столкновении с электронами (опыт Франка и Герца, стр. 73) равен $4,90 \text{ в}$. а) Вычислите энергию, необходимую для этого возбуждения (в эргах). б) Вычислите длину волны λ испускаемой спектральной линии (резонансная линия ртути).

3. Напишите квантовые числа m и s для тех четырнадцати электронов, для которых $n = 4$ и $l = 3$.

4. Заполнение электронами орбиталей атома Fe записывается следующим образом: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$. Напишите электронные конфигурации атомов Na, Ti, Rb, Mo, Ag, La, Pr.

5. Объясните на основании правила Гунда, почему атомы Cr и Pd имеют электронные конфигурации, указанные в табл. 11 и 12.

(Ответы см. на стр. 790.)

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Свойства веществ в значительной степени зависят от типа связи между составляющими их атомами, т. е. от *химической связи* между ними. Химическая связь в свою очередь определяется внешним электронным слоем — валентными электронами атомов.

Хотя свойства веществ бесконечно разнообразны, в результате исследований сделан вывод, что их можно удовлетворительно объяснить, если предположить, что существуют лишь три основных типа химической связи: *электровалентная, ковалентная и металлическая*.

Самой простой по своей физической природе является электровалентная связь. Она состоит в электростатическом притяжении частиц с зарядами противоположного знака, называемых *ионами*. Ионы могут быть одноатомными или могут состоять из нескольких атомов (связанных друг с другом ковалентно). Ионы представляют собой одну из самых распространенных форм вещества. Они встречаются преимущественно в твердых и жидких веществах и в растворах, но ионы в газообразном состоянии также имеют значение. Ионы могут нести один или несколько положительных или отрицательных электрических зарядов, но сумма положительных зарядов всегда равна сумме отрицательных зарядов, так что ионные вещества электронейтральны. По существу электровалентность не представляет собой, строго говоря, связь, поскольку ионы свободно перемещаются в пределах, допускаемых силами электростатического притяжения между ними.

Ковалентность в отличие от электровалентности представляет собой связь в прямом смысле слова. Связанные ковалентными связями атомы занимают по отношению друг к другу определенные положения, которые не могут быть изменены без химического превращения вещества. Группа из двух или нескольких (иногда из очень большого числа) атомов, связанных ковалентными связями, образует *молекулу*. Вещества, состоящие из молекул, весьма многочисленны. К ним относится большинство органических веществ. Молекула может нести электрический заряд (как уже было указано, в этом случае она называется многоатомным ионом). Ковалентная связь встречается не только в молекулах, но и в кристаллах, например в алмазе, нитриде бора и многих других. Физическая природа ковалентной связи гораздо сложнее, чем у электровалентной связи; эта связь обусловлена особыми квантовомеханическими силами*.

Вследствие того что атомы занимают в молекулах определенные положения по отношению друг к другу, возникает проблема определения этих положений, т. е. *строения* молекул или вообще строения веществ, состоящих из ковалентно связанных атомов. Установление строения важно и в случае ионных кристаллов, поскольку в них ионы также занимают вполне определенные положения по отношению друг к другу. Свойства веществ зависят в большой степени от их строения. Поэтому установление зависимости между строением и различными физическими и химическими свойствами веществ составляет одну из главных задач химии.

* Ковалентная связь обусловлена также электростатическими силами и объясняется непосредственно при квантовомеханическом описании движения электронов.—
Прим. ред.

Металлическая связь, хотя и ограничивается металлами *, представляет особый интерес вследствие многочисленности областей их применения. Физическая природа этой связи отличается от природы остальных двух типов химической связи (см. главу «Металлы»).

Отметим, наконец, существование сил притяжения, гораздо более слабых по сравнению с химической связью, действие которых проявляется между молекулами в твердом и жидком состоянии и молекулами сжатых газов. Они называются *вандерваальсовыми силами*.

В дальнейшем изложении мы попытаемся уточнить приведенные выше понятия.

В самой первой теории о природе связи между атомами — *электрохимической* или *дуалистической* теории Берцелиуса (1819) — предполагалось, что существуют два вида элементов — электроположительные и электроотрицательные — и что по этой причине они взаимно притягиваются. Электрохимическая теория, разумеется, не охватывает все типы соединений, но она не отличается принципиально от современных представлений об ионных соединениях.

Вторая химическая теория, названная *унитарной теорией* (Дюма, 1834), была основана на наблюдении, что электроотрицательные элементы (например, хлор) могут замещать в некоторых соединениях электроположительные элементы, при этом общие химические свойства соединений не изменяются. Отсюда был сделан вывод, что связь атомов в химических соединениях не является электростатической, а обусловлена некоторыми «химическими силами» неопределенной природы. В действительности и эта теория не была общей — она относилась только к соединениям, позже названным ковалентными. Под влиянием этой теории химии в течение почти столетия не проявляли интереса к физической природе химической связи.

Важные даты в развитии теории химической связи:

1832—1833: Открытие М. Фарадеем законов электролиза.

1853—1858: Открытие способности атомов соединяться с определенным числом других атомов; эта способность была названа *валентностью* (Э. Франкланд, 1853; А. Кекуле, 1858).

1861: Четкая формулировка А. М. Бутлеровым ** понятия строения. Согласно Бутлерову, свойства какого-либо вещества определяются природой и числом атомов, из которых оно состоит, и типом *связи между ними*.

1887: Доказательство С. Аррениусом наличия *ионов* в водных растворах электролитов.

1916: Истолкование на основании *электронных представлений* В. Косселем природы *электровалентности* и независимо от него Г. Н. Льюисом *** *ковалентности*.

1918: Доказательство П. Дебаем существования *ионов* в кристаллах *методом дифракции рентгеновских лучей*.

1927: Формулировка В. Гейтлером и Ф. Лондоном *квантовомеханической теории* ковалентности, развитой Л. Полингом **** и Дж. К. Слейтером и в несколько измененном виде — Ф. Гундом, Э. Хюккелем и Р. С. Малликеном (1929—1931).

Электронная теория химической связи. Согласно электронной теории, химические превращения атомов объясняются изменением их внешних элек-

* Связь типа металлической осуществляется также в сопряженных системах. — *Прим. ред.*

** Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886), родился в Казанской губернии, профессор органической химии в Казани и Петербурге. Им выполнены выдающиеся работы в области органической химии, в числе других соединений получен параформальдегид и открыты реакции полимеризации.

*** Г. Н. Льюис (1875—1946), родился в шт. Массачусетс (США), профессор физической химии в Беркли (шт. Калифорния); занимался также вопросами химической термодинамики и теорией кислот и оснований.

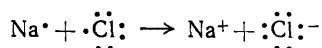
**** Лайнус Полинг, родился в 1901 г., профессор химии в Технологическом институте в Пасадене (шт. Калифорния); известен своими оригинальными идеями о природе химической связи; лауреат Нобелевской премии 1954 и 1962 гг.

тронных оболочек. Полное отсутствие химической активности у инертных газов * свидетельствует об исключительной устойчивости электронной конфигурации их атомов. Способность атомов других элементов к взаимодействию обусловлена неустойчивостью их электронных конфигураций. В результате химического взаимодействия внешний электронный слой атомов элементов изменяется таким образом, что приобретает более устойчивую конфигурацию инертного газа или наиболее сходную с ней конфигурацию.

Инертные газы содержат во внешнем слое восемь электронов (а внутренние слои полностью заняты электронами); только гелий содержит всего два электрона. Для большого числа элементов (но не для всех, как считалось первоначально) наиболее устойчивую электронную конфигурацию представляет собой *октет*. Только водород, как и гелий, содержит во всех своих соединениях *дублет* электронов.

Электронная конфигурация инертного газа может создаваться двумя путями: за счет образования электровалентной или ковалентной связи.

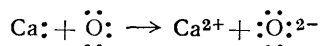
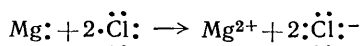
Электровалентная связь. Одни атомы легко отдают свои электроны, другие принимают дополнительные электроны на свою электронную оболочку. В таком случае происходит *перенос электронов* и образуется *электровалентная связь*:



При этой реакции образуется *ион натрия* с электронной конфигурацией, аналогичной электронной конфигурации инертного газа (неона), предшествующего натрию в периодической системе, и *ион хлора* с электронной конфигурацией инертного газа (аргона), следующего за хлором в периодической системе.

В электронных формулах точками принято обозначать только электроны внешнего электронного слоя — валентные электроны. Следовательно, символы элементов (Na, Cl и т. д.) обозначают в этих формулах ядра вместе с внутренними электронными слоями, которые не претерпевают никакого изменения при химических реакциях.

Некоторые атомы при своих реакциях могут отдавать или приобретать два электрона, образуя двухвалентные ионы:



Известны трехвалентные и даже четырехвалентные одноатомные ионы, но способность элемента к их образованию и устойчивость этих ионов уменьшаются с увеличением диспропорции между зарядом ядра и соответственно дефицитом или избытком электронов в слое. У катионов по мере увеличения заряда (и, следовательно, при уменьшении объема иона) возрастает способность элемента к образованию ковалентных соединений. Катионы с малым объемом и большим зарядом проникают глубоко в электронную оболочку аниона, что облегчает образование ковалентной связи. Явление хорошо наблюдается у соединений многовалентных металлов; например, галогениды металлов низших степеней валентности (SnCl_2 , VCl_2 , TaCl_2) электровалентны, а галогениды металлов высших степеней валентности (SnCl_4 , VCl_4) ковалентны. Одноатомные двух- и трехвалентные анионы могут существовать только в твердом состоянии, например O^{2-} и N^{3-} , а в присутствии воды они превращаются соответственно в OH^- и NH_3 . Зато известны многие устойчивые многоатомные анионы.

* В настоящее время получены химические соединения ксенона и некоторых других инертных газов (см. стр. 307).— *Прим. ред.*

Водород отличается в некоторых отношениях от остальных элементов. Положительный ион водорода, *протон*, представляет собой просто ядро без электронов. Положительные ионы остальных атомов имеют электронную оболочку, и поэтому их объем несравненно больше объема протона. В протоне положительный заряд сосредоточен в предельно малом объеме. По этой причине протон может настолько приблизиться к отрицательному иону, что проникает в его внешний электронный слой, образуя ковалентную связь. Так, диаметр иона хлора Cl^- равен $1,81 \text{ \AA}$, в то время как в молекуле хлористого водорода HCl расстояние между двумя атомами равно лишь $1,27 \text{ \AA}$. По существу протон никогда не бывает свободным в обычных условиях химических реакций. Как будет показано, во всех своих соединениях водород всегда связан ковалентно, но протон часто легко переходит от одной молекулы к другой.

Электронной конфигурацией инертного газа обладают только одноатомные ионы элементов главных подгрупп. Переходные металлы образуют ионы (только катионы) с незаполненным внешним слоем. Так, например, ион железа Fe^{2+} имеет 24 электрона, расположенных следующим образом: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$, а ион железа Fe^{3+} имеет на один электрон меньше на уровне $3d$. Этим объясняется многовалентность большинства переходных металлов. Заполненный внешний слой ионов переходных металлов содержит 18 электронов, например внешний слой ионов $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$, а также ионов $\text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$ и т. д.

Изменение энергии при ионизации. Отрыв одного электрона от какого-либо атома, например



представляет собой эндотермический процесс и, следовательно, требует затраты энергии, называемой *энергией ионизации*. (Методы определения этой величины и несколько ее числовых значений приведены на стр. 75.) Энергия ионизации атома водорода равна $13,5 \text{ эв}$ или 312 ккал/г-атом . Такие большие энергии намного превосходят обычные изменения энергии в ходе химических реакций. Поэтому протон не может появляться в свободном виде при химических реакциях.

Энергии ионизации натрия и калия имеют более низкие значения: соответственно 118 и 100 ккал/г-атом . Атомы этих элементов ионизируются значительно легче. Отрыв второго электрона от атома требует затраты очень большой энергии, например при образовании ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} необходимо затратить соответственно 521 и 413 ккал/г-атом (все эти величины относятся к атомам и ионам в газообразном состоянии).

При присоединении одного электрона к атому, который становится при этом отрицательным ионом с конфигурацией инертного газа, выделяется энергия (*экзотермический процесс*). Эта энергия называется *средством к электрону*. Ниже приводится средство к электрону нескольких элементов (для ионов в газообразном состоянии, ккал/г-атом):

| | | | | | | | |
|--------------|------|--------------|----|---------------|------|---------------|----|
| H^- | 32,2 | F^- | 82 | Cl^- | 92 | Br^- | 87 |
| I^- | 79 | O^- | 29 | S^- | ~ 40 | | |

(Однако образование одноатомных двухвалентных анионов представляет собой эндотермический процесс: 160 ккал/г-атом для O^{2-} и 80 ккал/г-атом для S^{2-} . Этим объясняется неустойчивость этих ионов в присутствии воды.)

Из приведенных выше числовых значений видно, что, хотя израсходованная на образование катионов энергия частично компенсируется выделяющейся при образовании анионов энергией, баланс остается отрицательным. Отсюда вытекает, что электровалентная связь не могла бы образоваться, если бы переход электронов осуществлялся между изолированными атомами и если бы образующиеся ионы оставались изолированными. В действительности переход электронов всегда сопровождается другим сильно экзотермическим процессом, который приводит к тому, что энергетический баланс сводится в пользу ионизации.

Существуют два таких сопровождающихся выделением энергии процесса, которые могут происходить при образовании из атомов ионов. Один из них происходит тогда, когда ионы противоположного знака соединяются за счет электростатического притяжения образуя *кристаллическую решетку*. Выделяется *энергия кристаллической решетки*, которая может достигать значительных величин, например 183 ккал при соединении 1 г-ион ионов Na^+ с 1 г-ион ионов Cl^- (оба иона в газообразном состоянии).

На практике реакция между натрием и хлором осуществляется исходя не из атомов этих двух элементов, а из металлического натрия и молекулы газообразного хлора:



С помощью расчета можно установить изменения энергии, если известна энергия, израсходованная на превращение металлического натрия и молекулярного хлора в атомы. Для натрия эта энергия равна теплоте испарения металлического натрия (26 ккал/г-атом), для хлора — половине энергии диссоциации молекулы Cl_2 ($56 : 2 = 28$ ккал/г-атом). Суммируя алгебраически эти значения с энергией ионизации натрия (118 ккал), средством к электрону хлора (92 ккал) и энергией кристаллической решетки хлористого натрия (183 ккал) (т. е. перед значением израсходованной энергии указываем знак плюс, а перед значением выделяющейся энергии — знак минус), находим изменение энергии при реакции (1):

$$+26 + 28 + 118 - 92 - 183 = -103 \text{ ккал.}$$

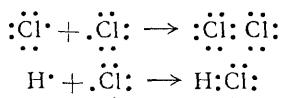
Таким образом, реакция (1) протекает с выделением большого количества энергии.

Второй упоминавшийся выше процесс происходит тогда, когда реакция ионизации протекает в водном растворе. В этом случае образующиеся ионы остаются разделенными, но каждый ион притягивает и прочно связывает молекулы воды, *сольватируется* (или *гидратируется*). Как показывают приведенные ниже значения, этот процесс тоже сильно экзотермичен:

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ (в ккал/г-ион)

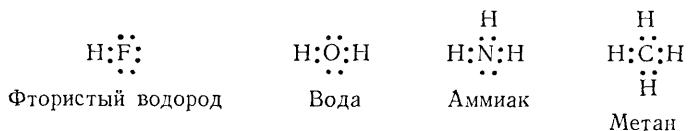
| | | | | |
|------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|------------------|
| H^+ 282 | Li^+ 140 | Be^{2+} 607 | | F^- 97 |
| | Na^+ 115 | Mg^{2+} 488 | Al^{3+} 1150 | Cl^- 64 |
| | K^+ 94 | Ca^{2+} 407 | | Br^- 57 |
| | Rb^+ 87 | Sr^{2+} 382 | | I^- 48 |
| | Cs^+ 80 | Ba^{2+} 345 | | |

Ковалентная связь. Ковалентная связь возникает, когда пара электронов становится общей для двух атомов, причем в образовании этой пары электронов участвует по одному электрону от каждого из соединяющихся атомов:



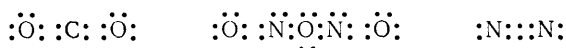
Ковалентно связанные атомы обладают заполненным октетом и соответственно дублетом в случае водорода, поскольку пара электронов, образующая ковалентную связь, принадлежит одновременно обоим атомам. Приведенные выше формулы представляют собой формулы молекул — молекулы хлора и молекулы хлористого водорода.

Рассмотрим также соединения водорода с четырьмя соседними с ним в периодической системе элементами — фтором, кислородом, азотом и углеродом, атомы которых содержат соответственно 7, 6, 5 и 4 валентных электрона:



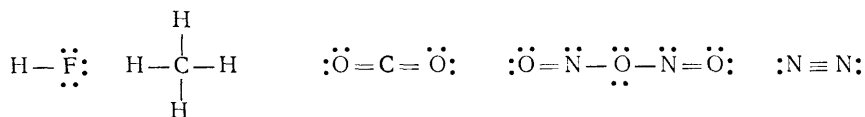
Как мы видим, для заполнения октета фтор соединяется с одним, кислород — с двумя, азот — с тремя и углерод — с четырьмя атомами водорода, причем во всех случаях в этом принимает участие один электрон каждого атома водорода. Как принято говорить, фтор одновалентен, кислород двухвалентен, азот трехвалентен и углерод четырехвалентен. В этом случае термин «валентность» по смыслу отличается от того, с которым мы встретились при рассмотрении электровалентности: под валентностью здесь понимают *связь*, образованную двумя электронами, а не электрический *заряд*, как было в случае электровалентности.

Когда не имеется достаточного числа свободных электронов для образования связей из двух электронов, могут образоваться связи из четырех электронов, называемые *двойными связями*, как, например, в двуокиси углерода и трехокиси азота, и тем самым выполняется правило октета. Углерод и азот могут образовать связи даже из шести электронов, которые называются *тройными связями*.



Двуокись углерода Трехокись азота Молекула азота

Электронные формулы приведенного выше типа можно упростить, если вместо одной ковалентной связи, образованной двумя электронами, поставить черточку, например



(Однако было бы ошибкой записывать формулу хлорида натрия в виде $\text{Na}-\text{Cl}$, так как между натрием и хлором в этом соединении нет связи, образованной двумя электронами. Даже в газообразном состоянии, когда на основании плотности пара установлено наличие частиц NaCl , последние представляют собой не молекулы, а пары ионов Na^+Cl^- , причем два иона противоположного знака удерживаются вместе только за счет электростатического притяжения.)

Формулы, которые точно показывают, каким образом связаны между собой составляющие молекулу атомы, называются *структурными формулами* (в отличие от молекулярных формул, которые указывают только вид и число атомов в молекуле; см. стр. 51).

Правило октета строго соблюдается только для элементов второго периода (Be, B, C, N, O и F). Атомы элементов последующих периодов могут образовывать также соединения с 10 электронами (например, PCl_5), с 12 электронами (например, SF_6), а некоторые с 14 электронами (в IF_7) и даже с 16 электронами, участвующими в образовании ковалентной связи. Эти отклонения упрощенной электронной теории от правила октета объясняются квантово-механической теорией, которая предусматривает возможность использования соответствующими атомами для образования связи также орбиталей, которые не встречаются в атомах второго периода (см. стр. 83).

Помимо отмеченных выше факторов, которые способствуют соединению двух элементов электровалентной или ковалентной связью, некоторую роль играет и их электроотрицательность, как это видно из табл. 13.

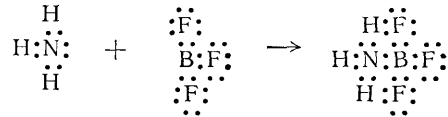
Таблица 13

ТИП ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ АВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

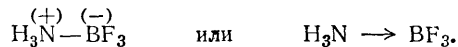
| Электроотрицательность | | Взаимодействие | Связь | Тип соединения или решетки |
|------------------------|---------|--|------------------|--|
| А | В | | | |
| Низкая | Высокая | Перенос электронов | Электровалентная | Ионы, ионные решетки |
| Высокая | Высокая | Участие электронов в образовании связи | Ковалентная | Молекулы, атомные решетки |
| Низкая | Низкая | Свободные или делокализованные электроны | Металлическая | Интерметаллические соединения или фазы (в сплавах) |

Неподеленные электроны. Координационная связь. В некоторых приведенных выше структурных формулах появляются не участвующие в образовании ковалентной связи электроны, называемые *неподеленными электронами*. Эти электроны также могут образовывать связи из двух электронов с атомами, молекулами или ионами, если последние еще способны принять на свою валентную оболочку одну или несколько пар электронов.

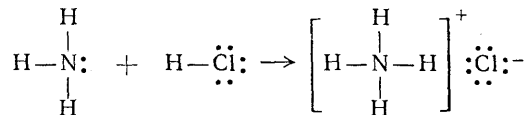
Молекулой с незаполненным электронным слоем (с дефицитом электронов) является, например, молекула фторида бора BF_3 (поскольку бор — элемент III группы периодической системы — содержит в валентном слое только три электрона). Фторид бора реагирует с аммиаком (и с многими другими соединениями, содержащими неподеленные пары электронов):



Между азотом и бором образуется связь из двух электронов, которая отличается от обычной ковалентной связи тем, что оба электрона предоставлены аммиаком (донорная молекула). Поэтому этот тип ковалентности называется также дативной связью или чаще координационной связью. Уступивший один из своих электронов атом азота содержит заряд, формально названный положительным, а атом бора — формально отрицательный заряд. В формулах эти заряды иногда указывают в скобках. В других случаях координационную связь обозначают в формулах стрелкой, идущей от атома донора к атому акцептора:

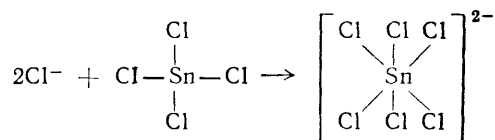


Образование иона аммония обусловлено притягиванием одного протона к паре электронов атома азота аммиака. Протон переходит от какой-либо кислоты:



В результате у атома азота возникает новая ковалентная связь, которая ничем не отличается от остальных трех связей. Возникает также электровалянтность. Приносимый водородом положительный заряд распределяется по всему иону. Ион аммония относится к числу комплексных ионов (согласно классическому определению, под комплексом или соединением второго порядка понимают вещество, образующееся в результате взаимодействия двух других соединений с насыщенными валентностями).

Большое число комплексных ионов образуется из ионов галогена как донора и галогенидов тяжелых металлов как акцепторов и из многих других

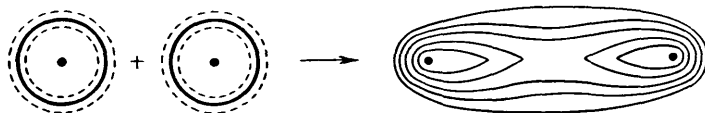


компонентов. Как мы увидим далее, комплексы представляют собой соединения, часто встречающиеся во всех классах веществ.

Квантовомеханическая теория образования ковалентной связи. Ковалентная связь образуется при перекрывании двух атомных орбиталей, по одной от каждого атома, с образованием общей *молекулярной орбитали*, которая

в равной мере принадлежит обоим атомам. Эта орбиталь может быть занята, как и атомные орбитали, не больше чем двумя электронами с противоположными спинами.

Задачей квантовой механики является вычисление волновой функции молекулярной орбитали на основании волновых функций атомных орбиталей. По волновой функции молекулярной орбитали можно вычислить такие основные свойства новой связи, как межатомные расстояния, энергию связи, частоту спектральных линий и т. д. Вследствие ряда непреодолимых математических трудностей эта задача может быть решена точно только для некоторых простых молекул, и прежде всего — для молекулы водорода. Расчетные значения энергии связи и расстояния между атомами совпадают с экспериментальными данными. В случае более сложных молекул прибегают к приближенным методам



Р и с. 25. Молекулярная орбиталь σ -связи в молекуле H_2 , образующаяся при перекрывании двух $1s$ -орбиталей атомов водорода.

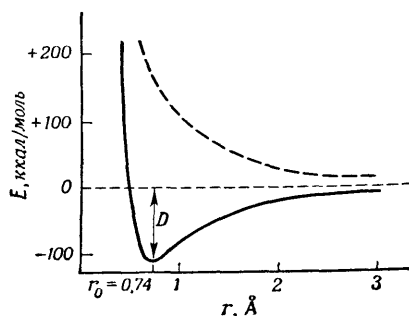
Кривые схематически представляют сечения через поверхности равной электронной плотности вокруг ядер.

расчета, которые непрерывно совершенствуются и результаты которых, приведенные ниже, имеют решающее значение для систематизации фактического материала в химии.

К приведенному выше определению молекулярной орбитали необходимо добавить, что, согласно расчету, при комбинировании двух атомных орбиталей в действительности образуются две молекулярные орбитали: одна с более низкой энергией, которая называется *связывающей орбиталью* и определяет притяжение двух атомных ядер, а другая с более

Р и с. 26. Кривая, показывающая изменение энергии в молекуле H_2 в зависимости от расстояния r между двумя ядрами.

D — энергия связи (или распада) молекулы.



высокой энергией, называемая *разрыхляющей орбиталью*, которая вызывает отталкивание ядер. В молекулах в основном состоянии двумя электронами заняты только связывающие орбитали, которые мы и рассмотрим здесь. Разрыхляющие орбитали играют роль лишь в возбужденных молекулах*.

На рис. 25 схематически показано перекрывание $1s$ -орбиталей двух атомов водорода с образованием молекулярной орбитали. В последней два электрона образуют общее электронное облако, окружающее оба ядра, с осевой симметрией. Такая ковалентная связь называется σ -связью.

На рис. 26 показано изменение энергии молекулы H_2 в зависимости от расстояния между двумя ядрами водорода, согласно квантовомеханическим расчетам. Участок кривой ниже нулевого уровня представляет притяжение, а участок кривой над этим уровнем — отталкивание (верхняя штриховая кривая

* Автор сильно упрощает картину образования связей по схеме метода молекулярных орбиталей. В действительности разрыхляющие орбитали существенны и для невозбужденных молекул. Для образования связи необходимо лишь, чтобы число электронов на связывающих орбиталях было больше числа электронов на разрыхляющих орбиталях. — Прим. ред.

соответствует разрыхляющей орбитали, которая определяет отталкивание ядер). Как мы видим, притяжение максимально при определенном расстоянии r_0 , которое представляет собой обычное расстояние между ядрами в молекуле H_2 . В этом состоянии молекула наиболее устойчива. При меньших расстояниях энергия молекулы сильно и резко возрастает вследствие отталкивания между положительными зарядами ядер; следовательно, молекула не может быть сжата *. Соответственно при удалении атомов друг от друга энергия системы возрастает, а устойчивость молекулы уменьшается. На расстояниях более 3 \AA атомы перестают притягиваться **.

Согласно этой концепции, ковалентная связь образуется при квантово-механическом взаимодействии двух электронов в поле двух ядер. Это взаимодействие отличается от электростатического притяжения и от других известных в физике сил и определяется волновой природой электронов в атомах ***.

Эта теория — единственная, которая объясняет *насыщение*, — явление, знакомое химикам, но неизвестное в классической физике. Атом водорода соединяется только с одним другим атомом водорода и не притягивает, а даже отталкивает третий атом, поскольку молекулярная орбиталь может быть занята только двумя электронами с противоположными спинами, а третий электрон имел бы спин, параллельный спину одного из двух электронов связи. (По этой же причине атом гелия не может принять третий электрон в свой электронный слой.) В отличие от ковалентной связи электровалентности не свойственно насыщение. Ион притягивает к себе столько ионов с противоположным зарядом, сколько позволяют окружающее пространство и отталкивание ионов одного знака.

Связывающие орбитали. Гибридизация. Более тяжелые атомы, чем атом водорода, используют для образования ковалентных связей все незанятые или частично занятые орбитали их валентной оболочки. Возникающие молекулярные орбитали тем устойчивее и выделяющаяся при этом энергия тем больше, чем сильнее перекрываются атомные орбитали, из которых они образуются.

Для наибольшего перекрывания атомные орбитали при превращении в связывающие орбитали претерпевают деформацию. Например, атом углерода содержит в валентном слое четыре орбитали: одну $2s$ -орбиталь сферической симметрии и три $2p$ -орбитали. Энергия последних несколько больше (см. рис. 23). Оси p -орбиталей образуют между собой углы, равные 90° (рис. 22). Орбитали оболочки с $n = 2$ заняты четырьмя электронами, как показано на рис. 24. Следовательно, атом углерода может принять еще четыре электрона для заполнения своего электронного слоя, т. е. может соединиться с четырьмя одновалентными атомами, например с четырьмя атомами водорода. В результате этого процесса орбитали углерода претерпевают значительное изменение, образуя четыре одинаковые по форме и энергии орбитали, на каждой из которых располагается один электрон атома углерода и один электрон атома водорода. Такое изменение называется *гибридизацией*. В гибридных орбиталях плотность электронного облака вдоль оси орбитали больше, чем у p -орбитали, так что перекрывание с орбиталью атома, с которым он соединяется, в частности с $1s$ -орбиталью водорода, более полно (рис. 27). Орбитали такого рода обозначают символом sp^3 , так как они образуются за счет гибридизации одной s -орбитали с тремя p -орбиталями.

Эти четыре sp^3 -орбитали направлены к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого находится ядро. Это наиболее вероятное равномерное пространственное расположение. Угол между осями двух sp^3 -орбиталей равен

* По-видимому, автор имеет в виду, что сжимаемость молекулы мала. — Прим. ред.

** Теоретически притяжение между атомами становится равным нулю лишь на бесконечности. — Прим. ред.

*** Это утверждение автора ошибочно. Ковалентная связь образуется в результате электростатического взаимодействия двух протонов и двух электронов при квантово-механическом описании их движения. — Прим. ред.

$109^{\circ}28'$ (рис. 28). Такое пространственное направление ковалентных связей атома углерода совпадает с имеющимися экспериментальными данными. sp^3 -Орбитали обладают осевой симметрией; связи, в образовании которых они участвуют, представляют собой σ -связи того же типа, что и в молекуле водорода. sp^3 -Орбитали встречаются во многих молекулах и ионах с центральным четырехвалентным атомом, например в CCl_4 , SiF_4 , NH_4^+ , BH_4^- и т. д.

Возможно, что и в таких молекулах, как NH_3 и H_2O , атомы азота и кислорода имеют sp^3 -гибридизацию. Если бы в молекуле аммиака два электрона, не участвующие в образовании связи, были локализованы на $2s$ -орбитали и в образовании связи N — H принимали участие только p -орбитали, то углы между этими связями должны были быть равны 90° . Однако физическими методами установлено, что молекула аммиака имеет форму сплюсненной пирамиды

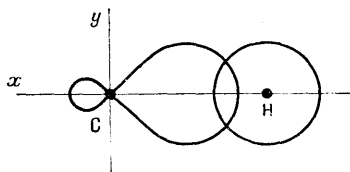


Рис. 27. Гибридная sp^3 -орбиталь углерода (или другого элемента) и $1s$ -орбиталь водорода в момент, предшествующий их перекрыванию с образованием связывающей молекулярной орбитали.

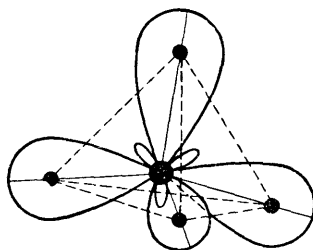


Рис. 28. Связывающие молекулярные орбитали метана CH_4 , образующиеся при перекрывании sp^3 -орбиталей углерода с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода.

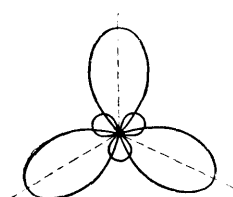
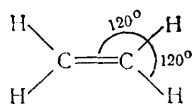


Рис. 29. sp^2 -Гибридизация.

с треугольным основанием с атомом азота в вершине и валентными углами 107° . В молекуле воды угол между связями равен 104° . Эти углы не сильно отличаются от тетраэдрического угла. Следовательно, вполне возможно, что не участвующие в образовании связи электроны также входят в гибридную sp^3 -орбиталь. С другой стороны, гибридизация в соединениях атомов большего объема маловероятна. Так, в SH_2 , SeH_2 , PH_3 , AsH_3 и SbH_3 валентные углы равны 92 , 90 , 93 , 92 и 91° соответственно.

В соединениях трехвалентного бора, например BF_3 и $B(OH)_3$, встречается отличающийся от обычного тип гибридизации. Этот элемент содержит три электрона в валентном слое и, следовательно, путем гибридизации одной s -орбитали и двух p -орбиталей (sp^2 -орбитали) может образовать три орбитали. Эти орбитали расположены в одной плоскости и образуют между собой углы 120° (рис. 29). p -Орбиталь (не показанная на рисунке), оставшаяся свободной, ориентирована перпендикулярно поверхности гибридизованных орбиталей с одной половиной гантели ниже и с другой — выше атома бора.

sp^2 -Гибридизация имеет значение, поскольку встречается в молекулах с двойными связями между атомами. В молекуле этилена все шесть атомов

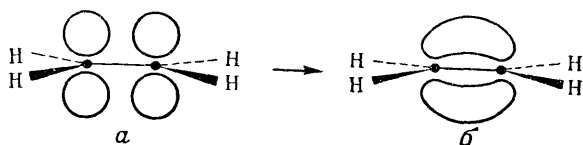


расположены в одной плоскости. Все четыре связи $C-H$, а также одна из двух связей $C-C$ представляют собой σ -связи описанного ранее типа; вторая связь $C-C$ иного типа. Действительно, у каждого атома C остается одна занятая лишь одним электроном p -орбиталь (рис. 30, а). При перекрывании этих

p -орбиталей образуется молекулярная орбиталь особого типа (π -связь), в которой электронное облако локализовано в двух областях — с одной и с другой стороны плоскости атомов, связанных σ -связью (рис. 30, б). Следовательно, симметрия двойной связи отличается от симметрии простой связи; энергия также выше, но меньше чем вдвое. Двойная связь $C=O$ построена примерно таким же образом, с тем лишь отличием, что две орбитали атома кислорода заняты неподеленными электронами.

Возможен и третий тип гибридизации, в котором одна s -орбиталь комбинируется с одной p -орбиталью, образуя гибридные sp -орбитали. Такие орбитали встречаются у атомов углерода в ацетилене $HC\equiv CH$ и у элементов IIb группы Zn, Cd и Hg в соединениях типа $Zn(CH_3)_2$ и $HgBr_2$. Связи в этих соединениях лежат на одной прямой (образуют угол 180°).

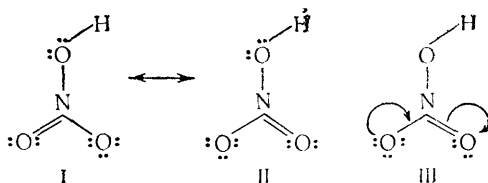
У более тяжелых элементов, особенно у переходных металлов, орбитали могут образоваться путем гибридизации некоторых s - и p -орбиталей внешнего слоя с d -орбиталями следующей непосредственно нижней оболочки, которая мало отличается от них по энергии. Как будет показано ниже, эти орбитали играют существенную роль в образовании комплексов этих элементов.



Р и с. 30. Образование двойной связи между двумя атомами углерода в молекуле этилена $CH_2 = CH_2$. a — p -орбитали двух атомов углерода с sp^2 -гибридизацией перед перекрыванием; b — орбиталь π -связи (σ -связи показаны линиями).

Следует отметить, что некоторые элементы третьего периода могут использовать $3d$ -орбитали в отдельных своих соединениях, например в PCl_5 и SF_6 , а также в их окисях и кислородных кислотах. Таким образом, эти элементы не подчиняются правилу октета; следовательно, это правило не соблюдается строго для элементов периодов выше второго.

Сопряжение. Атомы элементов второго периода (от Li до F) располагают для образования ковалентных связей одной $2s$ -орбиталью и тремя $2p$ -орбиталями. Следовательно, эти атомы не могут принимать в свой валентный слой более восьми электронов, что соответствует старому правилу октета, которое здесь строго соблюдается. На основании этих теоретических соображений для хорошо известного соединения азота — азотной кислоты HNO_3 — была предложена структурная формула I. В этой формуле один из атомов кислорода (не связанный с водородом) связан с азотом двойной связью (связь $\sigma + \pi$), а другой связан простой координационной связью (σ), в которой оба электрона принадлежали атому азота.



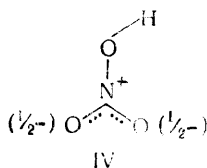
Однако в формуле имеется одно затруднение, которое было замечено после разработки методов определения межатомных расстояний (стр. 122). Путем многочисленных измерений было установлено, что расстояние между

атомами, связанными двойной связью, значительно короче расстояния между теми же атомами, связанными простой связью. Следовало ожидать, что в азотной кислоте должно наблюдаться различие в длине связей $N=O$ и $N-O$. Измерения показали, что атом кислорода группы $O-H$ отстоит от атома азота на $1,41 \text{ \AA}$, а остальные два атома кислорода находятся от этого атома на равных расстояниях ($1,22 \text{ \AA}$). Следовательно, эти два атома кислорода связаны с атомом азота идентичными связями. Кроме того, измерения показали, что три атома кислорода и атом азота расположены в одной плоскости. Было найдено, что во многих соединениях, содержащих группу NO_2 , атомы кислорода находятся на равных расстояниях от атома азота.

Эти данные объясняются с помощью квантовой механики. Рассмотрим вторую формулу азотной кислоты (II). Нет никаких оснований отдавать предпочтение одной из этих формул, поскольку они содержат одни и те же атомы и одинаковые числа электронов. Следует отметить, что эти две формулы отличаются только положением некоторых пар электронов (неподеленные пары и π -электроны). Можно даже представить себе, что неподеленная пара электронов координационно связанного кислорода формулы I становится π -связью, а π -электроны формулы I становятся неподеленной парой электронов у другого атома кислорода. В результате *смещения электронов* (показанного изогнутыми стрелками в формуле III) I переходит в II. Такое перемещение электронов возможно потому, что не участвующие в образовании связи электроны и π -электроны гораздо более подвижны, чем электроны σ -связи. Они стремятся распространить свое волновое движение в поле всех находящихся в их распоряжении атомов. Согласно теории квантовой механики, если молекула содержит подобные электроны на соседних орбиталях, эти орбитали комбинируются, образуя расширенные молекулярные орбитали, которые занимают электроны обеих исходных орбиталей. За счет такого более полного перекрывания электронных облаков молекула стабилизируется. Одновременно межатомные расстояния сокращаются.

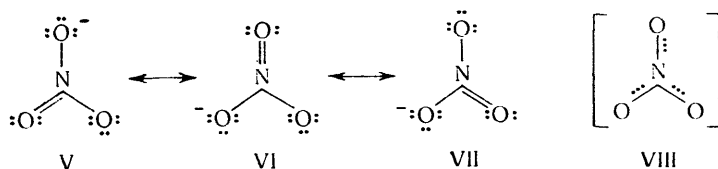
Сказанное выше можно сформулировать следующим образом: *если для какого-либо вещества можно написать две (или несколько) структурные формулы, как, например, I и II для азотной кислоты, то ни одна из них не представляет точно распределение электронов в реальной молекуле; последняя является промежуточной между двумя молекулами, представленными распределениями I и II*. При этом говорят, что электроны делокализованы. Явление называется *сопряжением* *, или *резонансом* (Л. Полинг).

Формулы I и II представляют не два различных вещества, а только одно. Каждая представляет гипотетическое состояние, когда электроны как бы полностью смещены в одном из двух возможных направлений. Поэтому такие формулы называют *предельными структурами*. Реальное состояние молекулы правильно передается только обеими формулами вместе, в некотором смысле при их наложении. Так, в частном случае азотной кислоты, где две связи между атомом азота и атомами кислорода эквивалентны, можно считать, что эти связи не являются ни простыми, ни двойными, а представляют собой «наполовину двойные» связи. Это можно изобразить формулой IV (где приведены и формальные заряды координационной связи):



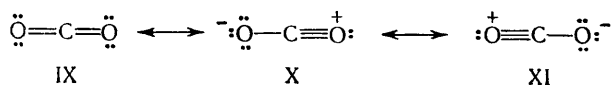
* Термин «сопряжение» заимствован из органической химии. Он был использован сначала только для взаимодействия в молекуле двух двойных связей между двумя атомами углерода, связанными простой связью $C=C-C=C$; см. учебники органической химии.

Резонанс представляет собой широко распространенное явление *. Приведем еще несколько примеров. Как мы видели выше, в молекуле азотной кислоты два атома кислорода эквивалентны; в нитрат-ионе, содержащемся, например, в нитрате калия KNO_3 , эквивалентны все три атома кислорода. Рентгеноструктурный анализ показал, что этот ион имеет плоскую симметричную структуру, все связи NO имеют длину 1,21 Å, а углы между ними равны 120° . Следовательно, строение этого иона правильно передают формулы V, VI и VII или VIII, которая получается при наложении первых трех формул:



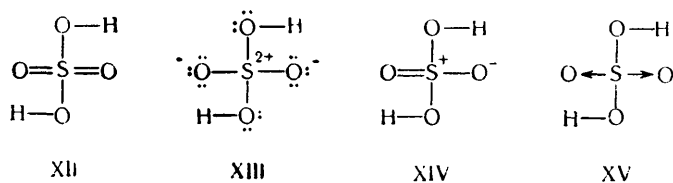
Во многом сходное строение имеет карбонат-ион CO_3^{2-} , содержащийся, например, в карбонате натрия Na_2CO_3 .

Несколько отличен случай двуокиси углерода CO_2 . Здесь три предельные структуры не равноценны, и поэтому есть основания предположить, что распределение электронов ближе к одной из них — к структуре IX без разделенных зарядов, чем к X и XI:



Наличие здесь сопряжения доказывается межатомными расстояниями CO (1,15 Å), более короткими, чем межатомное расстояние CO в несопряженных молекулах (например, формальдегиде CH_2O , в котором это расстояние равно 1,22 Å). Содержание энергии в молекуле CO_2 также меньше, поэтому молекула более устойчива, чем в том случае, если бы она имела только формулу IX. Для последней на основании некоторых предпосылок вычислено, что теплота образования равна 354 ккал/моль; экспериментальное значение теплоты образования CO_2 из атомов равно 381 ккал/моль. Разность 27 ккал/моль, называемая энергией сопряжения или энергией резонанса, представляет собой меру стабилизации молекулы за счет сопряжения. Форма молекулы CO_2 линейна.

Формулы кислородных кислот элементов V, VI и VII групп, например хлорноватой, хлорной, серной, фосфорной и др., на протяжении многих лет изображались различными способами. Так, серную кислоту в эпоху классической теории строения изображали с шестивалентным атомом серы и двухвалентными атомами кислорода (XII). В эпоху начального развития электронной теории, когда правило октета считалось общим, были введены формулы с координационно связанными атомами кислорода (XIII).



Однако, судя по некоторым данным, атомы кислорода в молекулах этих кислот частично связаны двойной связью с участием $3d$ - и $3p$ -орбиталей,

* Резонанс представляет собой не явление, а лишь удобную запись того факта, что предельные химические формулы не описывают адекватно состояние молекулы.—
Прим. ред.

так что возможно сопряжение между предельными структурами XII, XIII и XIV. Тот же тип сопряжения встречается и в ионах этих кислот, например в сульфат-ионе SO_4^{2-} . В этом ионе атомы кислорода равноценны и распределены тетраэдрически вокруг атома серы на одинаковом расстоянии от него (сопряжение с *d*-орбиталями не требует плоскостной структуры, как в случае сопряжения с участием *p*-орбиталей).

Для обозначения кислот этого класса могут быть использованы формулы типа XV (равноценные XIII).

Зависимость между строением и свойствами. Как физические, так и химические свойства веществ определяются строением молекул и ионов, а в случае твердых веществ — структурой их кристаллов. Строение веществ можно определять химическими или физическими методами. Химические методы состоят в объяснении реакций веществ с помощью электронной теории и квантовой механики. Физические методы дают ценные сведения о некоторых аспектах строения веществ, которые не могут быть выявлены химическими методами.

Часто определенные выводы об электровалентной или ковалентной природе химических связей в каком-либо соединении можно сделать путем анализа некоторых легкоопределимых физических свойств, например температуры плавления, температуры кипения и эквивалентной электропроводности Λ^* веществ в расплавленном состоянии.

Вещества, состоящие из ковалентных молекул, имеют низкие температуры плавления и кипения, так как их молекулы притягиваются только слабыми вандерваальсовыми силами. В случае ионных веществ, в которых ионы взаимно притягиваются очень сильно, наблюдается противоположная картина. С другой стороны, эти вещества имеют высокую электропроводность. Так, сравнивая температуры плавления фторидов элементов I—VI групп, можно ясно видеть, что первые три представляют собой ионные соединения, а последние три — ковалентные:

| | | | | | | | |
|------------|-----|------------------|------------------|--|------------------|-----------------|-----------------|
| | NaF | MgF ₂ | AlF ₃ | | SiF ₄ | PF ₅ | SF ₆ |
| Т. пл., °С | 980 | 1400 | 1040 | | -77 | -83 | -55 |

Подобные выводы можно сделать и при изучении свойств хлоридов (табл. 14). Хлориды слева от пунктирной линии, несомненно, являются ионными, а те, что находятся справа от сплошной линии, — ковалентными. Менее отчетлива картина для хлоридов

Таблица 14

СВОЙСТВА ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ I—IV групп

| | LiCl | BeCl ₂ | BCl ₃ | CCl ₄ | HCl |
|-------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Т. пл., °С | 606 | 404 | -107 | -22 | -114 |
| Т. кип., °С | 1337 | (500) | 12 | 77 | -85 |
| Λ | 166 | 0,07 | 0 | 0 | 10 ⁻⁶ |
| | NaCl | MgCl ₂ | AlCl ₃ | SiCl ₄ | |
| Т. пл., °С | 804 | 718 | 193 | -69 | |
| Т. кип., °С | 1442 | 1000 | 183 | 57 | |
| Λ | 134 | 29 | 10 ⁻⁵ | 0 | |
| | KCl | CaCl ₂ | GaCl ₃ | GeCl ₄ | |
| Т. пл., °С | 768 | 774 | 75 | -50 | |
| Т. кип., °С | 1415 | (1100) | 205 | 83 | |
| Λ | 104 | 52 | 10 ⁻⁷ | | |

между этими двумя линиями. Как станет ясно на примере хлорида алюминия, рассматриваемого в другом месте, это соединение кристаллизуется в ионной решетке, но в паровом состоянии образует молекулы Al_2Cl_6 , которые диссоциируют на молекулы AlCl_3 только при высокой температуре.

Ионные соединения с многовалентным ионом малого объема, окруженным несколькими объемными анионами, содержат снаружи только анионы и поэтому могут обманчиво проявлять свойства ковалентной молекулы, неспособной образовывать ионную

* Определение этого свойства см. в главе 13.

решетку. В таких случаях анионы могут претерпевать значительную «деформацию» (поляризацию), при этом катион проникает глубоко в электронную оболочку аниона. Поэтому иногда, в особенности для галогенидов и окисей многовалентных элементов, трудно установить, какими являются связи — ковалентными или электривалентными, или же они имеют как электривалентный, так и ковалентный характер (см. главу «Кристаллы»).

Ниже описано несколько наиболее важных физических методов изучения строения.

Молекулярные спектры. Оптические спектры молекул (в особенности спектры поглощения; см. стр. 67) обеспечивают один из самых эффективных методов изучения их строения.

Молекулярные спектры (так же как и атомные спектры) измеряют с помощью сложных приборов, называемых спектрофотометрами и спектрографами. Эти приборы состоят из источника света, дающего все длины волн изучаемой спектральной области; призмы или какого-либо другого устройства, позволяющего выбрать последовательно из испускаемого спектра с помощью подходящих щелей различные длины волн спектра; прозрачной кюветы, через которую проходят последовательно различные длины волн; детектора, который превращает излучаемую энергию в электрический ток; устройства для измерения тока и записи его изменений в виде диаграммы, представляющей зависимость интенсивности поглощения от длины волны или волнового числа. Подобная диаграмма называется кривой поглощения или спектром поглощения.

Молекулярные спектры вообще более сложны по сравнению с атомными спектрами. Вследствие большого числа линий они обычно выглядят как сплошные *полосы поглощения*, которые распознаются на кривой поглощения в виде отдельных максимумов.

Каждая линия спектра появляется в результате поглощения кванта излучаемой энергии, благодаря чему молекула испытывает переход на более высокий уровень энергии. Обычно поглощенная энергия выделяется затем в виде кинетической энергии (тепла).

Молекулы можно возбуждать тремя различными способами, используя различные энергии. Поэтому различают три типа спектров: *микроволновые спектры* ($\lambda = 0,1—10$ см), *инфракрасные спектры* (1—25 мк) и *спектры видимой и ультрафиолетовой областей* (2000—8000 Å).

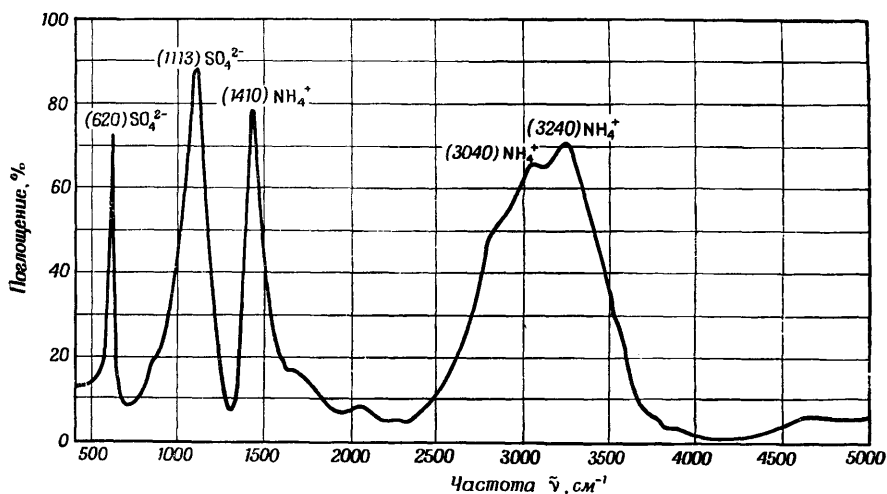
Области, необходимые для возбуждения определенных линий спектра различных энергий, рассчитывают, как указано на стр. 76. В табл. 15 приведены значения энергии, соответствующие нескольким характерным длинам волн.

Таблица 15

| Спектр | Спектральная область | λ | $h\nu$, ккал/моль |
|---------------------------|----------------------------|-----------|--------------------|
| Вращательный | Микроволны | 1 см | 0,00286 |
| | » | 1 мм | 0,0286 |
| Колебательно-вращательный | Далекая инфракрасная | 25 мк | 7,15 |
| | Близкая инфракрасная | 1 мк | 28,6 |
| Электронный | Видимая, красный предел | 8000 Å | 35,8 |
| | Видимая, желтая | 5700 Å | 50 |
| | Видимая, фиолетовый предел | 4000 Å | 70 |
| | Близкая ультрафиолетовая | 3000 Å | 90 |
| | Далекая ультрафиолетовая | 2000 Å | 140 |
| | Вакуумная ультрафиолетовая | 1500 Å | 193 |

Молекулы могут испытывать изменение трех видов энергии: вращательной, колебательной и энергии электронов. Вращательные переходы требуют затраты лишь очень небольшой энергии (из микроволновой области). Следовательно, спектры микроволн представляют собой чисто вращательные спектры. Для колебательных спектров требуются большие энергии, так что инфракрасные спектры представляют собой колебательно-вращательные спектры. Поглощение света в видимой или ультрафиолетовой области приводит к переходу электронов, который, однако, всегда сопровождается колебательными и вращательными переходами.

Расшифровка микроволновых спектров позволяет определять с большой точностью моменты инерции молекул, по которым можно вычислить межатомные расстояния в простых молекулах. Инфракрасные спектры дают сведения



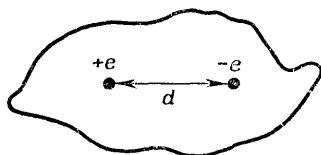
Р и с. 31. ИК-спектр сульфата аммония.

о различных возможных колебательных движениях атомов относительно друг друга в молекуле. По ним можно установить также наличие в изучаемых молекулах ковалентных связей, характеризующихся определенными частотами (рис. 31). Ультрафиолетовые спектры, как и атомные спектры, возникают вследствие перехода электрона молекулы на более высокий энергетический уровень. Они служат также для распознавания определенных связей в молекулах. В случае простых двухатомных молекул по электронным спектрам можно также определить *энергию диссоциации*, т. е. энергию, необходимую для разрыва молекулы на два атома (см. стр. 174). Полученные таким путем данные подтверждают результаты термохимических измерений и зачастую являются более точными, чем последние.

Спектры комбинационного рассеяния (или Раман-спектры), предсказанные на основании теории Смекалом в 1923 г. и одновременно обнаруженные Раманом и Мандельштамом в 1928 г., представляют собой колебательные спектры (без электронных осложнений), возникающие при электронном возбуждении (обычно монохроматическое ультрафиолетовое излучение, например одна из спектральных линий ртути). При поглощении одного кванта света молекула претерпевает электронный переход с некоторого колебательного уровня с частотой ν_0 основного электронного состояния на более высокий уровень. Вслед за этим происходит испускание, когда молекула либо возвращается на первоначальный колебательный уровень ν_0 (в этом случае происходит простое рассеяние света), либо претерпевает переход на более высокий колебательный уровень ν_1, ν_2, \dots , когда испускаемые кванты обладают меньшими энергиями $\Delta E = \nu_1 - \nu_0, \nu_2 - \nu_0, \dots$, чем энергия поглощенного

кванта. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния содержат линии, соответствующие различным колебательным уровням молекулы. (Однако не все частоты спектров комбинационного рассеяния появляются в инфракрасных спектрах, и наоборот.)

Электрические моменты молекул. Любая нейтральная молекула содержит определенное число локализованных в атомном ядре положительных зарядов и такое же число отрицательных зарядов в виде электронов. Подобно тому как в механике принято считать, что масса вещества сосредоточена в одной точке — в центре тяжести тела, можно представить центр положительных



Р и с. 32. Электрический момент полярной молекулы.

зарядов и центр отрицательных зарядов молекулы. Эти центры могут совпадать или не совпадать; в первом случае молекула называется *неполярной*, во втором — *полярной* (рис. 32). Полярные молекулы представляют собой *электрические диполи*.

Электрическим дипольным моментом μ полярной молекулы называется произведение электрического заряда e и расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов (П. Дебай *, 1912):

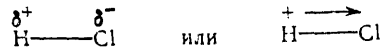
$$\mu = ed.$$

Элементарный электрический заряд является величиной порядка 10^{-10} эл. ст. ед. (стр. 65); расстояния между центрами зарядов противоположного знака в любой молекуле имеют тот же порядок величины, что и межатомные расстояния, т. е. 10^{-8} см. Следовательно, единица измерения электрического момента, называемая дебаем ($1D$), имеет размерность: 10^{-18} эл. ст. ед. \times см.

Электрические моменты молекул определяют на основании характеристики, называемой *диэлектрической постоянной*. Ковалентные молекулы плохо проводят электрический ток, т. е. являются изоляторами или диэлектриками. Диэлектрическую постоянную ϵ , характерную для каждого вещества, измеряют следующим образом. Вещество помещают между пластинами электрического конденсатора и измеряют увеличение емкости конденсатора по сравнению с его емкостью в вакууме. Это явление объясняется так. Под влиянием электрического поля в каждой молекуле происходит сдвиг положительных зарядов по отношению к отрицательным зарядам. Таким образом, молекула становится *временным* или *наведенным диполем* и поэтому стремится ориентироваться своими полюсами в электрическом поле в направлении полюсов конденсатора противоположного знака. На этот процесс расходуется энергия, напряженность электрического поля падает, а емкость конденсатора возрастает. Явление в целом, т. е. образование временных диполей и их ориентация в электрическом поле, называется *поляризацией*. Согласно теории поляризации (Мосотти, 1850; Клаузиус, 1874), наведение диполей не зависит от температуры. Молекулы, которые обладают электрическим моментом и, следовательно, являются *постоянными электрическими диполями*, ориентируются в электрическом поле таким же образом, как и временные диполи. Однако их ориентации препятствует тепловое движение молекул, сообщающих им беспорядочное движение. Как показал Дебай, по уменьшению степени поляризации с температурой можно определить их электрический момент. (О теории и используемых для этих определений методах см. в учебниках физической химии.)

* *Петер Дебай* — известный голландский ученый — родился в 1884 г.; был профессором физики в Политехническом институте в Цюрихе, затем в Лейпцигском и Берлинском университетах, после 1940 г. в США. Выполнял значительные исследования в области рентгеновских лучей и теории твердых электролитов. Лауреат Нобелевской премии 1936 г.

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, например Cl_2 или N_2 , не обладают электрическими моментами, поскольку электроны ковалентных связей равномерно распределены между двумя атомами. В молекулах, состоящих из двух различных атомов, связывающие электроны сдвинуты по направлению к более электроотрицательному атому. Таким образом, электрический момент представляет собой векторную (т. е. направленную) величину, что отмечают, указывая знак частичных зарядов атомов или направление вектора:



Электрические заряды атомов в таких полярных молекулах намного меньше, чем элементарный электрический заряд, что видно из следующего примера. В молекуле газообразного хлористого водорода расстояние между двумя атомами, измеренное с помощью инфракрасного спектра, равно $1,27 \text{ \AA}$. Если бы хлористый водород состоял из иона H^+ и иона Cl^- , то при известном элементарном электрическом заряде (стр. 65) электрический момент μ этого соединения должен быть равен $4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} = 6,09 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.} \times \text{см}$. В действительности электрический момент молекул газообразного хлористого водорода, найденный экспериментально, равен $1,03 D$. Отсюда следует, что молекула HCl состоит не из двух ионов, а из двух ковалентно связанных атомов.

Электрические моменты многоатомных молекул получают сложением по правилам векторного исчисления моментов всех ковалентных связей (рис. 33). Так, электрические моменты двуокиси углерода и сероуглерода $\mu = 0$, поскольку их молекулы имеют линейную форму, а электрические моменты связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{S}$ в сумме дают нуль. Точно так же электрические моменты галогенидов ртути HgCl_2 , HgBr_2 и HgI_2 , представляющих собой ковалентные линейные молекулы, равны нулю. Наоборот, электрические моменты воды и двуокиси серы отличны от нуля ($1,84$ и $1,61 D$); это доказывает, что их молекулы имеют треугольную форму:

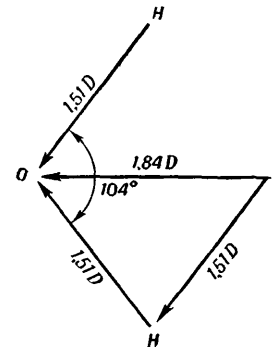
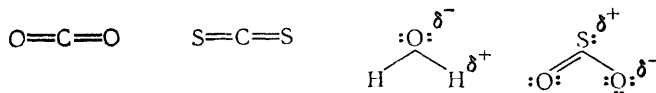


Рис. 33. Электрический момент молекулы воды как результирующая электрических моментов двух связей $\text{H}-\text{O}$.



Электрический момент молекулы аммиака NH_3 равен $1,5 D$. Это указывает на то, что молекула аммиака не является плоской, поскольку в таком случае электрический момент был бы равен нулю. Как было показано выше, молекула аммиака имеет форму пирамиды с треугольным основанием и атомом азота в вершине. Таким образом, по электрическим моментам можно получить ценные сведения о формах молекул.

Чем сильнее различаются два атома одной связи по своей электроотрицательности, тем больше их электрический момент, что можно видеть на примере указанных ниже двух рядов соединений (известно, что электроотрицательность элементов одной и той же группы периодической таблицы с увеличением атомного веса уменьшается).

| | | | | |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | NH_3 | PH_3 | AsH_3 | |
| $\mu =$ | 1,48 | 0,55 | 0,16 | |
| | AsF_3 | AsCl_3 | AsBr_3 | AsI_3 |
| $\mu =$ | 2,65 | 2,06 | 1,60 | 0,96 |

Полярные молекулы, т. е. молекулы, обладающие электрическим моментом, благодаря своим электрическим зарядам притягивают электростатически ионы; таким же образом, но в меньшей степени они действуют на другие диполи. Эти эффекты проявляются в кристаллах и растворах. Молекулы *полярных растворителей* группируются вокруг ионов, причем к иону направлены полюсы со знаком, противоположным заряду иона. Это явление называется *сольватацией*. Между ионами и диполями возникают ион-дипольные связи, которые играют большую роль при растворении ионных соединений и при образовании их кристаллов. Из полярных растворителей особо выделяется вода благодаря своей большой способности к сольватации (*гидратации*; см. раздел «Вода»).

Магнитные моменты молекул и ионов. Электроны, содержащиеся в электронном облаке атома, как и любой заряд, при движении создают магнитное поле. Поэтому любой электрон в атоме ведет себя как элементарный магнит и, следовательно, обладает *спиновым магнитным моментом*, обусловленным вращательным движением вокруг собственной оси, и *орбитальным магнитным моментом* (последний для электронов *s*-орбиталей со сферической симметрией равен нулю).

Элементарной квантовой магнитной единицей является *магнетон Бора*, определяемый выражением

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc},$$

где e — заряд электрона; m — масса электрона; h — постоянная Планка; c — скорость света. Вводя числовые значения этих постоянных, получаем, что $1\mu_B = 9,3 \cdot 10^{-21}$ эс·см³.

Магнитные моменты атомов, молекул и ионов складываются векторно из спиновых и орбитальных моментов всех электронов.

Магнитные моменты молекул и ионов определяются магнитными свойствами веществ. Под действием магнитного поля любое вещество становится магнитным, т. е. стремится к перемещению. *Диамагнитными* называются вещества, которые

в неоднородном магнитном поле отталкиваются в направлении силовых линий малой плотности, а *парамагнитными* — те вещества, которые притягиваются в направлении силовых линий максимальной плотности. Так называемые *ферромагнитные* вещества притягиваются к одному из полюсов магнита. С помощью показанного на рис. 34 экспериментального устройства измеряют *магнитную восприимчивость* веществ, которая отрицательна в случае диамагнитных и положительна в случае парамагнитных веществ. (Точное определение этой величины и описание экспериментальных методов даются в учебниках физической химии.)

Магнитные моменты электронов, находящихся попарно на атомных или молекулярных орбиталях, взаимно компенсируются. Соответствующие молекулы или ионы не обладают постоянным магнитным моментом, они являются диамагнитными. Молекулы или ионы, которые содержат один или несколько неспаренных электронов (причем каждый из них занимает отдельную орбиталь), обладают постоянным магнитным моментом, т. е. являются парамагнитными. В этом случае, если орбитальный момент электрона равен нулю или незначителен (или на него делается поправка), результирующий спиновый момент μ молекулы или иона определяется выражением

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B,$$

где n — число неспаренных электронов.

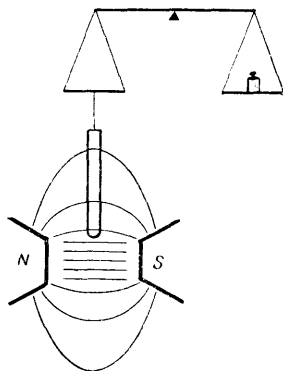


Рис. 34. Экспериментальная установка для определения магнитной восприимчивости веществ (метод Гуи).

Таким образом, молекулы и ионы с $n = 1 \dots 5$ имеют следующие результирующие спиновые моменты:

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| μ | $\sqrt{3}$ | $\sqrt{8}$ | $\sqrt{15}$ | $\sqrt{24}$ | $\sqrt{35}$ |
| или | 1,73 | 2,83 | 3,88 | 4,90 | 5,92 |

Определение магнитного момента представляет собой важный метод установления в соединении числа неспаренных электронов и соответственно орбиталей, занятых только одним электроном.

Ионы элементов главных подгрупп периодической таблицы, например Na^+ , Ca^{2+} , O^{2-} и Cl^- , имеют конфигурацию инертного газа, все их орбитали заняты спаренными электронами и, следовательно, они являются диамагнитными. Ионы многих переходных металлов, а также комплексы этих элементов содержат неполностью занятые электронами орбитали. Для этих элементов ценные сведения получают, используя магнитный метод, как будет показано в соответствующем разделе.

Все орбитали ковалентных молекул (например, H_2 , Cl_2 и N_2) и соединений (типа CO_2 , SO_2 , HCl и PH_3), а также молекул многочисленных органических соединений в большинстве случаев заняты двумя электронами и диамагнитны. Однако известны неустойчивые производные ковалентных молекул, которые образуются в качестве промежуточных продуктов при химических реакциях, — так называемые *свободные радикалы*. Один из их атомов имеет орбиталь, занятую лишь одним электроном, и они могут быть обнаружены и точно идентифицированы благодаря их парамагнетизму. Свободные атомы, например H , Cl и Br , тоже парамагнитны, так как имеют неспаренные электроны.

Особый случай представляют молекулы кислорода O_2 . Следовало ожидать, что молекула O_2 в основном состоянии содержит два атома кислорода, связанных двойной связью (формула I), и является диамагнитной (подобно H_2 , Cl_2 , N_2 и др.). В действительности молекулярный кислород парамагнитен; молекула O_2 содержит два неспаренных электрона (II).



Упражнения

1. Напишите электронные конфигурации ионов Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Br^- , Rb^+ , Ag^+ , Ag^{2+} , если в ионе калия K^+ электроны распределены по орбиталям следующим образом: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$.

2. Напишите электронные конфигурации следующих атомов и ионов: Cl^- , Ag , K^+ , Br^- , Kr , Rb^+ .

3. Составьте на основании энергий ионизации, сродства к электрону, теплот испарения и теплот гидратации (эти данные приведены на стр. 91—92) энергетический баланс реакции между металлическим натрием и газообразным хлором в присутствии воды, ведущей к образованию раствора хлорида натрия.

4. По теплотам образования кристаллической решетки хлорида натрия (стр. 91) и теплотам гидратации ионов хлора и натрия вычислите теплоту растворения хлорида натрия в воде.

5. Напишите электронные структурные формулы веществ, имеющих следующие молекулярные формулы: O_3 , SO_2 , NO , NO_2 , HCN , C_2H_2 .

6. Напишите формулы нескольких парамагнитных молекул и ионов, указав их магнитные моменты (в магнетонах Бора).

(Ответы см. на стр. 790.)

8. КРИСТАЛЛЫ

Для твердого вещества обычным является кристаллическое состояние. Это — состояние почти полной упорядоченности *структурных единиц* (т. е. составных частиц — атомов, ионов или молекул веществ) в противоположность состоянию почти полной неупорядоченности составных частиц в газах и жидкостях. В твердом состоянии вещества могут находиться в виде собственно *кристаллов*, характеризующихся видимыми макроскопическими или микроскопическими геометрическими формами, или в виде *поликристаллических агрегатов* (например, лед, мрамор и большинство металлов), когда кристаллы невидимы непосредственно, но их полная упорядоченность может быть выявлена с помощью рентгеновских и световых лучей или какими-либо другими физическими методами. Для кристаллических веществ характерен резкий переход из твердого состояния в жидкое (и наоборот) при определенной постоянной температуре, называемой *температурой плавления*.

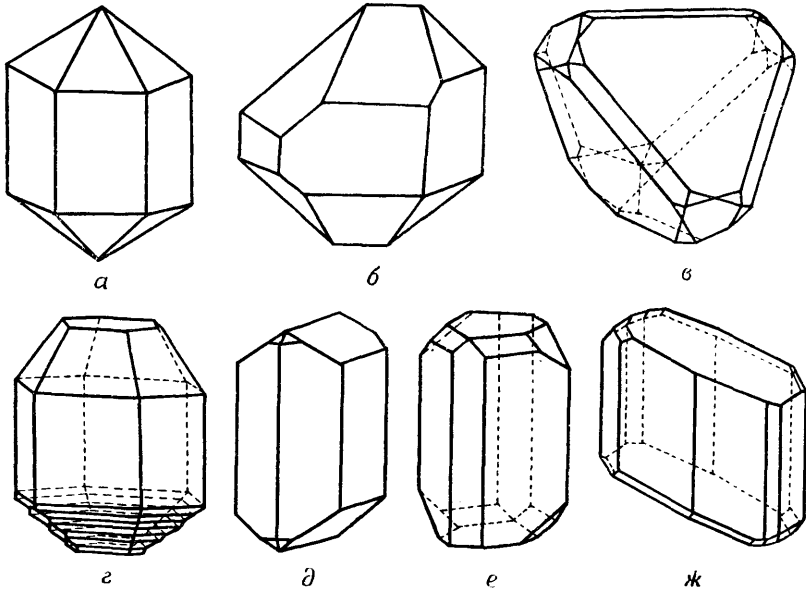
Известны некоторые твердые вещества, например стекла, клеи и смолы, в которых структурные частицы полностью или частично неупорядочены. Эти так называемые *аморфные* вещества состоят из молекул или ионов огромных размеров по сравнению с обычными молекулами (*макромолекулы* или *макроионы*). Аморфные вещества представляют собой очень вязкие жидкости, частицы которых не обладают свойственной жидкостям подвижностью, так как удерживаются («замораживаются») в своих случайных положениях большими силами связи (*переохлажденные жидкости*). Аморфные вещества не имеют определенных температур плавления. Их переход из твердого состояния в жидкое происходит постепенно, в широком интервале температур.

Кристаллы образуются при охлаждении расплавов или насыщенных растворов (с понижением температуры растворимость обычно уменьшается) и при испарении растворителя. Иногда кристаллы образуются непосредственно при охлаждении паров (снег) или на холодных поверхностях (сублимация). Кристаллы растут с ограниченной скоростью, так как частицы вещества отлагаются, образуя грани.

Кристаллизация начинается в различных точках жидкости, называемых *центрами кристаллизации*. Хорошо образованные кристаллы больших размеров получаются в процессе медленной кристаллизации при постепенном охлаждении, при малом числе центров кристаллизации и при отсутствии конвекционных токов в жидкости. Скорость отложения вещества на поверхности грани является функцией направления. Неодинаковые скорости роста различных граней определяют форму кристалла. Кристалл растет с малой скоростью по нормальям к граням и с большой скоростью вдоль ребер.

Упорядоченность составных частей кристаллов обусловлена силами притяжения между частицами, которые определяют в конкретном случае соседство каждой частицы и ее положение в кристалле, а следовательно, и форму кристалла. Как будет показано, эти силы представляют собой не что иное, как ковалентные и электровалентные связи, вандерваальсовы силы и металлические связи (а также водородные связи, которые возникают, однако, только в кристаллах определенного типа; см. раздел «Вода»).

Кристаллография. Кристаллы отличаются *правильной огранкой* — ограниченными *плоскими гранями*, пересекающимися на *ребрах*, которые в свою очередь пересекаются в *вершинах*. Формы кристаллов весьма разнообразны (несколько примеров см. на рис. 35).

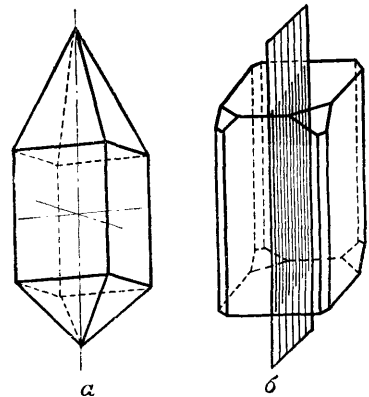


Р и с. 35. Кристаллы некоторых веществ.

a — совершенный кристалл гексагональной системы; *б* — искаженный кристалл гексагональной системы, каким он может выглядеть в природе; *в* — цинковая обманка (сульфид цинка) ZnS , кубическая система; *г* — вюрцит ZnS , гексагональная система; *д* — арагонит (карбонат кальция) $CaCO_3$, ромбическая система; *е* — сера S , моноклинная система; *ж* — медный купорос (сульфат меди) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, триклинная система.

Кристаллы одного и того же состава могут различаться по форме в зависимости от условий кристаллизации — одни грани могут быть более развитыми, чем другие. Это явление не имеет особого значения, поскольку кристалл характеризуется не формой граней, а углами между ними. *Углы между гранями постоянны* у всех кристаллов данного вещества одной кристаллической формы (Стено, 1669; Роме де Лиль, 1772). Следовательно, идентичность двух кристаллов устанавливается по углам между соответствующими гранями. Измерение углов является одним из первых шагов в науке о кристаллах — *кристаллографии*.

Повторение в пространстве элементов многогранного кристалла (граней, ребер или вершин) называется *симметрией кристалла*. Симметрия кристалла определяется операциями симметрии, которые заключаются в поворотах кристалла в пространстве таким образом, чтобы на месте одной грани появлялась другая, эквивалентная первой, т. е. грань, образующая те же углы, что и первая, относительно системы координат, совмещенной с центром кристалла. Например, если кристалл, представленный на рис. 36, *a*, повернуть на 90° вокруг оси, проходящей через две его вершины, то он совмещается



Р и с. 36. Кристалл с осью симметрии (*a*) и кристалл с плоскостью симметрии (*б*).

сам с собой. Ось, вокруг которой произошло вращение, называется *осью симметрии* кристалла. Представленный на рис. 36, а кристалл может быть повернут вокруг оси четыре раза, пока исходная грань не возвратится в первоначальное положение. Этот кристалл имеет *четверную ось симметрии*. Другие кристаллы обладают *двойной*, *тройной* или *шестерной* осью симметрии, так что грань возвращается в эквивалентное начальному положение после вращения на 180, 120 и 60° соответственно. Оси пятого и седьмого порядков не встречаются у кристаллов вследствие невозможности заполнения двумерного пространства пяти- и семиугольниками без образования пустот между ними*.

Плоскость, делящая кристалл на две равные части, при отражении в которой (как в двухстороннем зеркале) одна часть совмещается с другой, называется *плоскостью симметрии* (рис. 36, б). *Центром симметрии* называется точка внутри кристалла, по отношению к которой все грани, ребра и вершины (точнее любая точка кристалла) симметричны. В кристалле с центром симметрии каждой грани соответствует противоположная параллельная грань.

Плоскости симметрии и различные типы осей (элементы симметрии) могут появляться в кристалле либо отдельно, либо в комбинации друг с другом. Согласно законам геометрии, возможны 32 комбинации элементов симметрии. Вследствие этого существуют 32 *класса симметрии* кристаллов, которые в свою очередь группируются в семь *кристаллографических систем (сингоний)*. Последние характеризуются углами между кристаллографическими осями (которые выбирают так, чтобы они были параллельны ребрам кристалла) и отрезками, отсекаемыми одной гранью на осях координат. Кристаллографическая система, к которой принадлежит кристалл, определяется по углам между гранями.

Наиболее важные свойства различных кристаллографических систем могут быть определены следующим образом:

1. *Кубическая система*: три взаимно перпендикулярные оси со всеми равными отрезками. Примеры: алмаз, золото, серебро, хлорид натрия, фторид кальция, сульфид цинка.

2. *Квадратная система*: три взаимно перпендикулярные оси с двумя равными отрезками. Примеры: окись титана(IV) (рутил), окись олова(IV).

3. *Ромбическая система*: три взаимно перпендикулярные оси с тремя отрезками различной длины. Примеры: сера, нитрат калия, сульфат калия, сульфат бария.

4. *Моноклинная система*: три оси, из которых две перпендикулярны друг другу, а третья перпендикулярна только одной из них; все отрезки имеют различную длину. Примеры: сера, дигидрат сульфата кальция (гипс), криолит, буре.

5. *Триклинная система*: все три оси пересекаются под углами, не равными 90°; все отрезки имеют различную длину. Примеры: пентагидрат сульфата меди(II), бихромат калия.

6. *Гексагональная система*: четыре оси, из которых три лежат в одной плоскости под углом 60° друг к другу, а четвертая перпендикулярна этой плоскости; отрезки на копланарных осях равны, отрезок на четвертой оси отличается от предыдущих трех. Примеры: металлические магний, цинк, окись кремния(IV) (кварц), сульфид ртути(II) (киноварь).

7. *Тригональная система (или ромбоэдрическая)*: три одинаково наклоненные, но не перпендикулярные оси; все отрезки равны. Примеры: мышьяк, сурьма, висмут, карбонат кальция (кальцит), карбонат магния (магнезит), нитрат натрия.

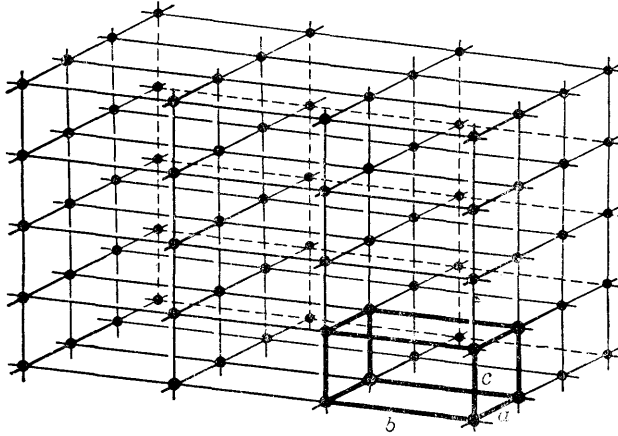
Все кристаллы, за исключением тех, которые принадлежат к кубической системе, обладают свойствами, зависящими от направления. Такие кристаллы называются *анизотропными*. В отличие от них кубические кристаллы (и аморфные вещества), свойства которых одинаковы во всех направлениях, называются *изотропными*. Таким зависящим от направления свойством является скорость прохождения света через кристалл. Луч света, проникающий в анизотропный кристалл, разделяется на два луча, которые распространяются

* По тем же причинам у кристаллов не может быть осей выше шестого порядка.—
Прим. ред.

с различными скоростями и следуют различными путями. Это явление, называемое *двойным лучепреломлением*, наблюдается у всех кристаллов, за исключением кубических. Резко выраженное двойное лучепреломление исландского шпата (карбоната кальция) используется при изготовлении николей для получения и исследования поляризованного света.

Пространственные решетки. Уже давно предполагалось, что правильная форма кристаллов обусловлена полной упорядоченностью составляющих их мелких частиц (Аюи, 1781; Бравэ, 1848). Это предположение было подтверждено позже при изучении кристаллов методом рентгеноструктурного анализа.

Если бы мы могли увидеть структурные единицы кристалла (атомы, ионы или молекулы), то его поверхность показалась бы нам садом с рассажеными на равных расстояниях прямыми рядами деревьев. В одном направлении деревья кажутся посаженными вдоль параллельных прямых. Изменяя



Р и с. 37. Пространственная решетка с наклонными произвольными координатами.
Видна элементарная ячейка с тремя ребрами — a , b , c .

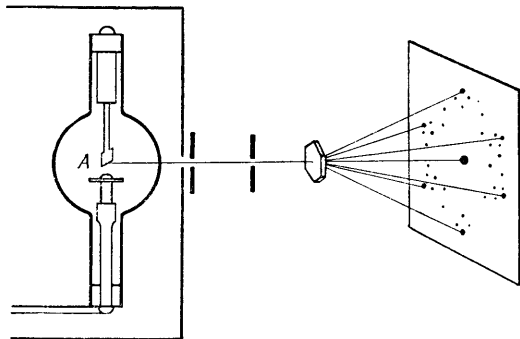
направление, можно провести и другие параллельные прямые, вдоль которых деревья будут посажены более или менее часто, и каждая новая серия параллельных прямых будет пересекать первую серию под другим углом. Таким образом, деревья занимают точки пересечения прямых линий и образуют плоскую решетку. Кристалл отличается от этой модели тем, что он состоит из множества параллельных плоских решеток такого типа. Подобная структура составляет *кристаллическую решетку*.

В каждом кристаллическом веществе составляющие его частицы (атомы, ионы или молекулы) расположены по определенному закону. Другими словами, каждое вещество имеет собственную пространственную решетку. Она характеризуется своей симметрией, положением структурных единиц, одинаковых или различных, и расстояниями между ними. Чтобы точно описать решетку, достаточно знать небольшую ее часть, называемую *элементарной ячейкой* (или *элементарным параллелепипедом*), которая повторяется в трех направлениях пространства до границ кристалла так же, как кирпичи, из которых построена стена. Элементарная ячейка полностью определена тогда, когда известны: а) все три ребра повторяющегося параллелепипеда (a , b и c , рис. 37); б) углы, которые образуют между собой три ребра ячейки; в) тип, число и положение структурных единиц (атомы, молекулы или ионы), из которых состоит ячейка.

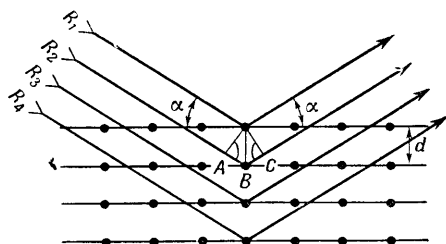
Природа кристаллической решетки определяет не только макроскопическую геометрическую форму кристалла, но и его физические свойства. Этими вопросами занимается *физическая кристаллография*.

Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах. Известно, что свет претерпевает *дифракцию* при прохождении через стеклянную пластинку или при отражении от металлической пластинки, на которых выгравированы серии или «решетки» близко расположенных параллельных линий. Дифрагированные лучи интерферируют, образуя в случае монохроматического света пучок светлых и темных полос, называемых *интерференционными полосами* (от белого света получается спектр). Между постоянной решетки (расстоянием между линиями решетки) и длиной волны света λ существует простая зависимость, из которой можно вычислить одну величину, если известна другая. Чтобы произошла интерференция, постоянная решетки должна быть меньше $\lambda/2$.

Еще в те годы, когда были открыты рентгеновские лучи (Рентген *, 1895), предполагалось, что они представляют собой поперечные электромагнитные колебания той же природы, что и свет, но с намного меньшей длиной волны.



Р и с. 38. Метод Лауэ для дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.



Р и с. 39. Интерференция рентгеновских лучей при отражении от плоскостей кристаллической решетки.

Это предположение невозможно было проверить из-за трудности изготовления решеток с достаточно малой постоянной решетки. В 1912 г. Лауэ ** предложил использовать кристалл в качестве дифракционной решетки для рентгеновских лучей, исходя из предположения, что межатомные расстояния в кристаллах и длины волн рентгеновских лучей должны быть одного и того же порядка величины.

Узкий пучок рентгеновских лучей, падающий на кристалл, проходит через него почти полностью. Однако отдельные лучи претерпевают дифракцию и оставляют на фотографической пластинке пятна различной интенсивности, расположенные симметрично по отношению к направлению падения рентгеновских лучей (рис. 38). Каждое пятно соответствует плоскости атомной решетки, более или менее плотно заполненной атомами.

Теория дифракции рентгеновских лучей в кристаллах разработана В. Л. Брэггом *** в 1913 г. Одновременно такая теория была разработана Вульфом. Дифракцию рентгеновских лучей в кристалле формально можно рассматривать как отражение от плоскостей атомной решетки. Как и при обычном отражении света, угол падения равен углу отражения. Однако в отличие

* Вильгельм К. Рентген (1845—1923), был профессором физики в Вюрцбурге и Мюнхене (Германия); лауреат Нобелевской премии 1901 г.

** Макс фон Лауэ (1879—1960), был профессором физики в университетах Цюриха, Франкфурта и Берлина. Гениальная догадка Лауэ о дифракции рентгеновских лучей в кристаллах была проверена на практике его учениками Фридрихом и Книппингом на кристалле цинковой обманки (1912). Лауреат Нобелевской премии 1914 г.

*** Вильям Х. Брэгг (1862—1942), был профессором физики в университете в Аделаиде (Австралия), затем в Лидсе (Англия), а с 1915 г. в Лондоне. Его сын Вильям Л. Брэгг, родившийся в 1890 г., был профессором физики в Манчестерском университете. Оба поделили Нобелевскую премию по физике в 1915 г.

от этого явления дифракционные пятна рентгеновских лучей появляются только при определенных величинах угла падения.

Рассмотрим два параллельных луча — R_1 и R_2 , отраженных двумя параллельными атомными плоскостями (рис. 39). При выходе из кристалла два луча не совпадают более по фазе, поскольку луч R_2 прошел более длинный путь, чем R_1 . Происходит интерференция двух лучей, и появляется интерференционный максимум, который оставляет на фотографической пластинке пятно. Это наблюдается только тогда, когда различие в пройденном пути $AB + BC$ равно длине волны λ или целому числу длин волн $n\lambda$ рентгеновских лучей. В противном случае вследствие интерференции оба луча взаимно гасятся. Из рис. 39 видно, что $AB = BC = d \sin \alpha$, где d — расстояние между двумя плоскостями решетки, а α — угол падения рентгеновских лучей. Интерферирующие рентгеновские лучи усиливаются только тогда, когда

$$2d \sin \alpha = n\lambda.$$

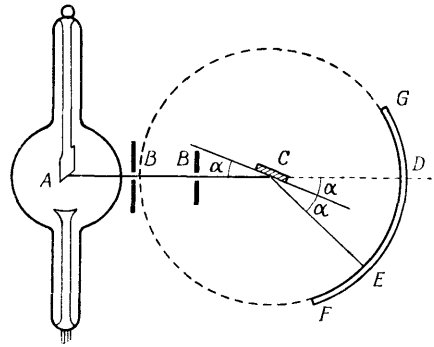
С помощью этого соотношения (закон Вульфа — Брэгга) можно найти λ , если известно расстояние d , и наоборот.

В методе Лауэ использовались рентгеновские лучи различных длин волн, по аналогии с видимым светом получившие название «белых» рентгеновских лучей, что привело к определенным трудностям. Можно заметить, что применение приведенного выше уравнения намного облегчается при использовании рентгеновских лучей одной определенной длины волны (монокроматических рентгеновских лучей). Используется одна определенная длина волны из спектра рентгеновских лучей, которая получается от выбранного соответствующим образом антикатада* (см. стр. 61). Такое экспериментальное устройство было изготовлено в 1912 г. Брэггом.

Видоизмененный (Поляни, 1920) метод вращающегося кристалла используется и теперь. Схематически метод представлен на рис. 40. Из пучка рентгеновских лучей, испускаемых антикатодом А, при пропускании через отверстие В в свинцовых пластинках вырезается параллельный луч, который затем отражается кристаллом С, медленно вращающимся вокруг одной из своих кристаллографических осей. Изображения образуются на круглой пленке FEDG только при тех положениях кристалла, когда угол α удовлетворяет уравнению Вульфа — Брэгга.

Когда вещество может быть получено не в виде макроскопических монокристаллов, а лишь в виде кристаллического порошка, используется метод Дебая и Шеррера (1916). В приборе, аналогичном изображенному на рис. 40, кристалл заменяется столбиком, спрессованным из кристаллического порошка. Мелкие кристаллы, образующие столбик, занимают всевозможные положения и ведут себя, таким образом, подобно кристаллу, вращающемуся во всех направлениях. На пленке вместо интерференционных пятен появляются кольца, соответствующие отражениям от различных атомных плоскостей кристалла.

Как было показано выше, чтобы определить расстояние d между двумя атомными плоскостями решетки, необходимо знать длину волны λ используемых монокроматических рентгеновских лучей. Эта величина впервые была получена (тоже с использованием уравнения Вульфа — Брэгга) для кристалла хлорида натрия, расстояние d в кото-



Р и с. 40. Метод вращающегося кристалла.

* И соответствующего режима напряжения, подаваемого на антикатод.

ром было определено следующим образом. Плотность хлорида натрия $D = 2,164 \text{ г/см}^3$. Количество хлорида натрия m (в граммах), равное сумме атомных весов его двух атомов ($m = 23,0 + 35,46 = 58,46 \text{ г}$), будет занимать следующий объем:

$$V = m/D = 58,46 : 2,164 = 26,92 \text{ см}^3.$$

В $26,92 \text{ см}^3$ содержится N атомов Na и N атомов Cl ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; см. стр. 38). Эти атомы расположены в вершинах кубов; расстояние d между атомами Na и Cl (и, следовательно, расстояние между двумя плоскостями в кристалле)

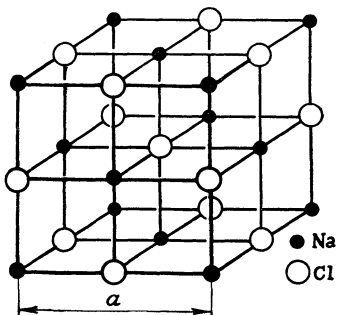
$$d = \sqrt[3]{\frac{26,92}{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}} = 2,814 \text{ \AA}.$$

Позже удалось определить длину волны рентгеновских лучей так же, как и для видимого света, с помощью оптических дифракционных решеток, за исключением того, что были выбраны очень малые углы падения (Комптон, 1922).

Таким образом, зная абсолютное значение длины волны λ , можно определить постоянную решетки d , а из нее, произведя в обратном порядке приведенный выше расчет, найти число Авогадро N . Это один из самых точных методов определения числа N .

Ниже описано несколько типов характерных кристаллических решеток.

Ионные решетки. Одной из самых простых является решетка хлорида натрия NaCl (рис. 41). Узлы решетки заняты ионами Na^+ и Cl^- , причем каждый



ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , а каждый ион Cl^- — шестью ионами Na^+ . Из рисунка видно, что каждый ион натрия находится в центре октаэдра, шесть вершин которого заняты ионами хлора; точно так же каждый ион хлора окружен октаэдром из ионов натрия. Ионы удерживаются в решетке электростатическими силами (электровалентностями).

Расстояние между центрами ионов натрия и хлора

$$d = a/2 = 2,814 \text{ \AA}.$$

Рис. 41. Решетка хлорида натрия NaCl, кубическая система ($a = 5,628 \text{ \AA}$).

Решетки такого типа, как у хлорида натрия, имеют все галогениды щелочных металлов, за исключением бромида и йодида цезия*. Решетки типа NaCl отличаются друг от друга только межионными расстояниями, что видно из табл. 16.

Таблица 16

МЕЖИОННЫЕ РАССТОЯНИЯ В ГАЛОГЕНИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИМЕЮЩИХ РЕШЕТКУ ХЛОРИДА НАТРИЯ

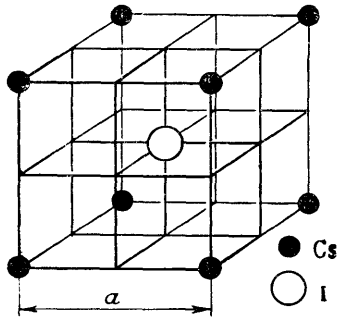
| Фторид | $d=a/2, \text{ \AA}$ | Хлорид | $d=a/2, \text{ \AA}$ | Бромид | $d=a/2, \text{ \AA}$ | Йодид | $d=a/2, \text{ \AA}$ |
|--------|----------------------|-----------------|----------------------|--------|----------------------|-------|----------------------|
| LiF | 2,01 | LiCl | 2,57 | LiBr | 2,75 | LiI | 3,02 |
| NaF | 2,31 | NaCl | 2,814 | NaBr | 2,98 | NaI | 3,23 |
| KF | 2,67 | KCl | 3,14 | KBr | 3,29 | KI | 3,53 |
| RbF | 2,82 | RbCl | 3,29 | RbBr | 3,43 | RbI | 3,66 |
| CsF | 3,01 | CsCl(β) | 3,45 | — | — | — | — |

* И хлорида цезия.

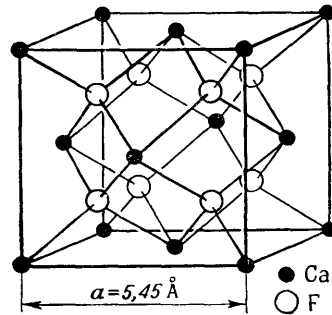
Решетка хлорида натрия не является специфичной только для галогенидов щелочных металлов; она встречается также в окисях и сульфидах двухвалентных металлов, например в MgO , PbS и CaS (все эти соединения имеют общую формулу A_1B_1).

Кристаллическая решетка бромида и иодида цезия отличается от решеток остальных галогенидов щелочных металлов. Она представляет собой *кубическую объемноцентрированную решетку**. Интересно отметить, что хлорид цезия кристаллизуется в двух модификациях — α и β (диморфное вещество): до 460° устойчив α - $CsCl$ с простейшей кубической решеткой, выше этой температуры происходит превращение этой формы в β - $CsCl$ с решеткой хлорида натрия.

На рис. 42 изображены ион иода в центре куба и ионы цезия в его вершинах. Столь же верным было бы поместить ион цезия в центре, а ионы иода в вершинах. Вопреки



Р и с. 42. Решетка иодида цезия CsI ; объемноцентрированный куб ($a = 4,562 \text{ \AA}$).



Р и с. 43. Решетка флюорита (фторид кальция) CaF_2 , кубическая система.

тому, что мы видим, соотношение между ионами цезия и иода в решетке равно 1:1, т. е. в соответствии с химической формулой CsI .

Расстояние между центрами двух различных ионов в решетках типа иодида цезия равно половине пространственной диагонали куба, т. е. $a/2\sqrt{3}$.

Все описанные выше кристаллы представляют собой вещества с общей формулой AB . На рис. 43 показана элементарная ячейка ионного соединения с формулой AB_2 — фторида кальция (или флюорита) CaF_2 . Каждый ион Ca^{2+} окружен восемью ионами F^- , расположенными в вершинах куба, а каждый ион F^- — четырьмя ионами Ca^{2+} , расположенными в вершинах тетраэдра.

Координационным числом (КЧ) данного атома называется число его ближайших соседей в решетке (или в комплексе) без учета природы связей между ними. Это понятие, заимствованное из химии комплексных соединений, полезно и при описании решеток. Координационное число ионов Na^+ в решетке $NaCl$ равно шести; такое же координационное число имеют и ионы Cl^- . Каждый из этих ионов окружен октаэдром из ионов противоположного знака. В решетке иодида цезия координационные числа ионов Cs^+ и I^- равны восьми. В решетке фторида кальция ион Ca^{2+} имеет $KЧ = 8$, а ион F^- — $KЧ = 4$; первый окружен кубом, а второй — тетраэдром из ионов противоположного знака.

Доказательство существования ионов в кристаллах. Первые определения структуры кристаллической решетки хлорида натрия показали, что эта соль состоит не из молекул $NaCl$, так как в этом случае группы из двух близко расположенных атомов Na и Cl должны были бы находиться на больших расстояниях друг от друга. Наоборот, было найдено, что узлы решетки заняты поочередно натрием и хлором. Однако не было точно установлено, в каком виде находятся эти элементы в решетке — в виде атомов или ионов.

* Простейшую кубическую решетку.

(Еще до начала этого столетия глубоко укоренилось ошибочное мнение, что все вещества, в том числе и твердый хлорид натрия, состоят из молекул и что ионы появляются только в растворе, при диссоциации молекул.)

В 1918 г. Дебай впервые показал, что дифракция рентгеновских лучей вызывается электронным облаком атома, поэтому интенсивность пятен на рентгенограммах пропорциональна числу электронов дифрагирующих атомов. Проведенные на кристаллах фторида натрия измерения показали, что атомы натрия и атомы фтора содержат одинаковое

число электронов и находятся в кристалле в виде ионов Na^+ и F^- и что оба иона имеют одинаковое с неонем электронное окружение (10 электронов). Если бы они находились в кристалле в виде атомов, то натрий должен был бы иметь 11 электронов, а фтор — только 9.

Гораздо более точен открытый позже В. Л. Брэггом метод, который позволяет определять плотность электронного облака в трехмерном пространстве на разных расстояниях от атомных ядер. Поскольку при трудоемких расчетах в этом методе используются ряды Фурье, он был назван *анализом Фурье* кристаллов. Результаты таких определений представляют в виде диаграмм, подобных приведенной на рис. 44. Кривые вокруг атомных ядер на диаграмме соответствуют сечениям поверхностей одинаковой электронной плот-

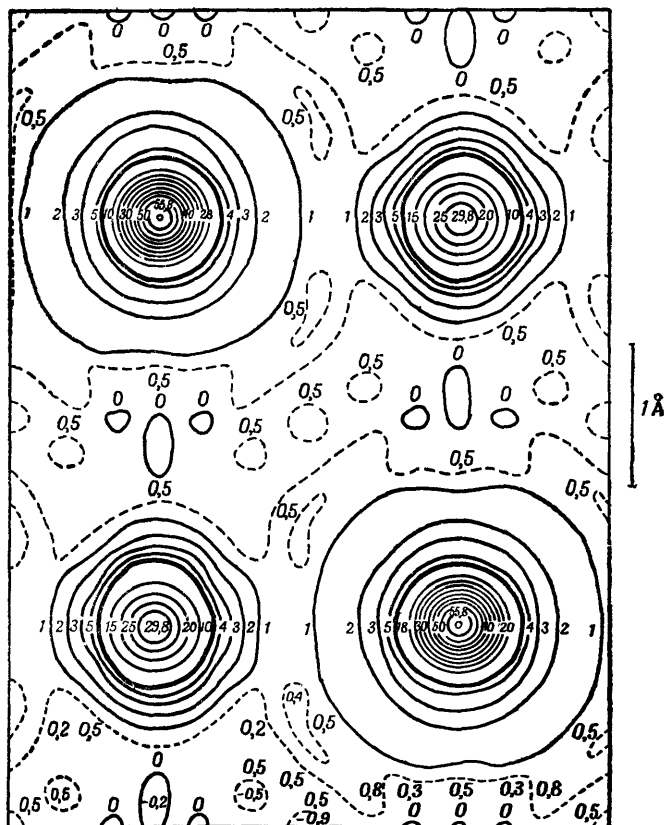


Рис. 44. Диаграмма Фурье для кристалла NaCl .

Ионы большего объема представляют собой Cl^- . Единица электронной плотности равна 1 электрону на Å^3 . Электронная плотность между ионами равна нулю.

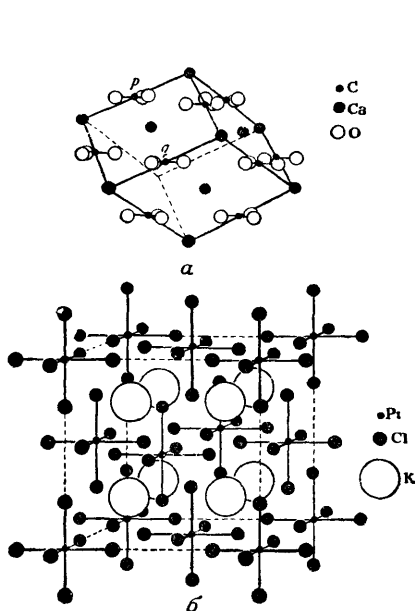
ности. Таким образом было найдено, что вокруг ядра натрия в NaCl находится 10,08 электрона, а вокруг ядра хлора — 17,84 электрона. Эти числа очень близки к теоретическим: 10 электронов у Na^+ и 18 электронов у Cl^- . Из диаграммы следует также, что в пространстве между ионами Na^+ и Cl^- плотность электронного облака равна нулю. Эти измерения дают самое исчерпывающее экспериментальное доказательство в пользу электровалентности и вообще существования атомов.

Решетки комплексных ионов. Решетки веществ, содержащих ионы, состоящие из нескольких атомов, не отличаются принципиально от решеток веществ с одноатомными ионами, описанных выше. Как и в последних, ионы взаимно притягиваются электровалентными связями. Однако атомы, входящие в комплексный ион, связаны между собой ковалентными связями и, следовательно, имеют определенную и постоянную геометрическую форму. Симметрия решетки комплексных ионов обычно отличается от симметрии простых ионных решеток из-за своей формы и размеров.

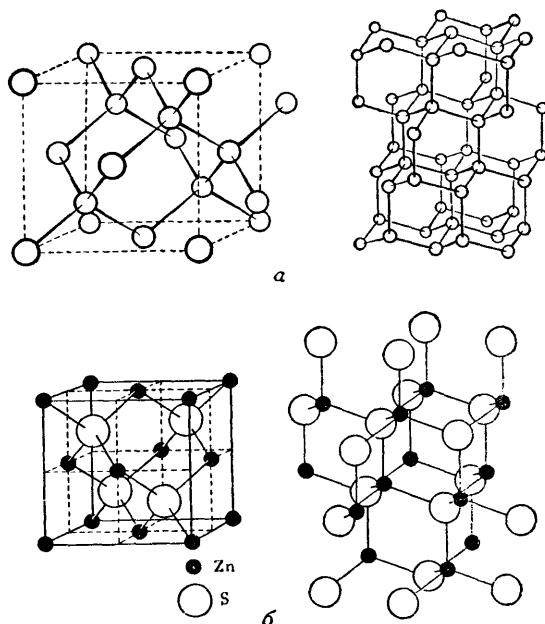
Галогениды аммония NH_4^+X^- (где X^- — F^- , Cl^- , Br^- или I^-) кристаллизуются в решетке хлорида натрия или иодида цезия.

На рис. 45, а представлена элементарная ячейка *кальцита* (природного карбоната кальция, кристаллизующегося в тригональной системе), состоящая из ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Эти ионы расположены в пространстве, подобно ионам

Na^+ и Cl^- в ячейке хлорида натрия, но из-за формы иона CO_3^{2-} , отличающейся от сферы, элементарная ячейка кальцита имеет форму ромбоэдра. Из рис. 45, а видно, что три атома кислорода иона CO_3^{2-} расположены в одной плоскости с атомом углерода на одинаковых расстояниях от него, а связи $\text{C}-\text{O}$ образуют углы 120° (на стр. 100 структура этого иона рассматривается с теоретической точки зрения). Можно видеть также, что две группы CO_3^{2-} из двух параллельных плоскостей, обозначенных буквами p и q , повернуты



Р и с. 45. Ионные решетки, содержащие комплексные ионы.
а — элементарная ячейка кальцита (карбонат кальция) CaCO_3 ; б — решетка гексахлороплатината калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.



Р и с. 46. Атомные решетки типа алмаза.
а — алмаз; б — цинковая обманка (сульфид цинка) ZnS ;
слева — элементарные ячейки, справа — расположение тетраэдров в структуре кристаллов.

на 60° одна относительно другой, что определяет симметрию всего кристалла. Решетку кальцита имеют и другие карбонаты двухвалентных металлов, например MgCO_3 , FeCO_3 и MnCO_3 , а также нитрат натрия NaNO_3 (см. стр. 130).

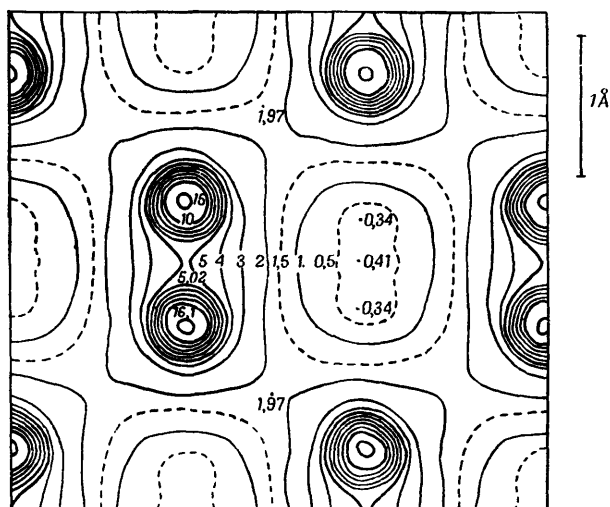
На рис. 45, б показана решетка соли, содержащей комплексный ион PtCl_6^{2-} . Мы видим, что шесть атомов хлора расположены вокруг атома платины, с которым связаны ковалентно, по октаэдрической схеме.

Таблица 17

| Тип | Анионы | Форма |
|------------------|---|-----------------|
| A_2, AX | $\text{O}_2^{2-}, \text{C}_2^{2-}, \text{CN}^-$ | — |
| A_3, AX_2, AXY | $\text{N}_3^-, \text{CNO}^-, \text{CNS}^-, [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | Линейная |
| AX_3 | $\text{ClO}_2^-, \text{NO}_2^-$ | Угловая |
| AX_3 | $\text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$ | Плоская |
| AX_4 | $\text{ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{PO}_3^{2-}, \text{AsO}_3^{3-}$ | Пирамидальная |
| AX_4 | $\text{BF}_4^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{MnO}_4^-$ | Тетраэдрическая |
| AX_6 | $\text{PdCl}_4^{2-}, \text{PtCl}_4^{2-}, [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | Плоская |
| AX_6 | $\text{SiF}_6^{2-}, \text{PtCl}_6^{2-}, \text{SnCl}_6^{2-}$ | Октаэдрическая |

Рентгеноструктурный анализ кристаллов позволил установить не только тип решетки, но и форму комплексных анионов и катионов. В табл. 17 приводится форма анионов основных типов. Форма этих анионов зависит от числа и размеров атомов, расположенных вокруг центрального атома, от наличия пары неподеленных электронов и от их резонанса с двойными связями, как это будет видно при описании различных веществ.

Атомные решетки. Подобно тому как в ионных кристаллах между ионами, занимающими узлы решетки, действуют электростатические силы притяжения (электровалентность), в кристаллах другого типа узлы решетки заняты атомами, связанными между собой за счет ковалентных сил. Ковалентные связи многовалентных атомов в их соединениях имеют вполне определенную пространственную ориентацию (в зависимости от типа гибридизации



Р и с. 47. Диаграмма Фурье для алмаза.

соответствующей связи; см. стр. 96). Та же ориентация встречается и в кристаллической решетке. Таким образом, атомный кристалл (без дефектов) можно рассматривать как гигантскую молекулу, все атомы которой связаны ковалентно.

Типичной атомной решеткой является решетка алмаза (рис. 46, а), состоящая из атомов углерода. Углерод четырехвалентен, а его валентности (sp^3 -гибридизация, σ -связи) ориентированы в пространстве так, что образуют между собой углы $109^\circ 28'$. Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершины которого заняты другими четырьмя атомами углерода. Эта тетраэдрическая структура соблюдается по всему кристаллу.

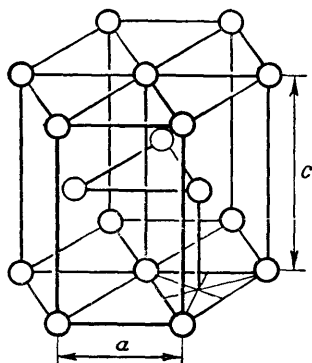
Ковалентный характер связей между атомами углерода в решетке алмаза установлен также с помощью анализа Фурье (рис. 47). Плотность электронного облака между двумя соседними атомами углерода никогда не падает до нуля, а сохраняет довольно большую конечную величину.

Решетки того же типа, что и алмаз (алмазные решетки), имеют и другие элементы IV группы периодической таблицы, например кремний, германий и олово (серая модификация), а также некоторые бинарные соединения, например сульфид цинка (цинковая обманка) ZnS . Решетка цинковой обманки во всем соответствует решетке алмаза, но атомы Zn чередуются с атомами S , причем каждый атом Zn окружен тетраэдрически четырьмя атомами S , и наоборот (рис. 46, б). Было замечено, что у соединений с решеткой алмаза сумма валентных электронов двух элементов равна 8, например в ZnS и CdS ($2 + 6$), в $AlSb$ и $GaSb$ ($3 + 5$), в $CuBr$ ($1 + 7$).

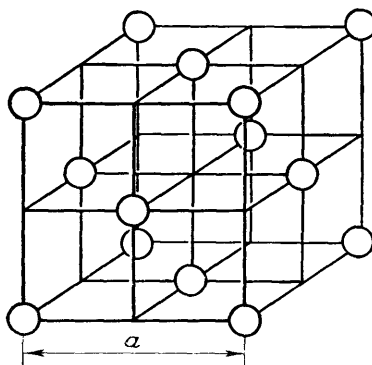
Решетку, несколько отличающуюся от решетки цинковой обманки, но в которой атомы расположены тоже по тетраэдрической схеме, имеет вюрцит ZnS — другая кристаллическая модификация сульфида цинка (см. решетку в разделе «Цинк»). Решетка вюрцита встречается также у сульфидов CdS и HgS , у окиси цинка ZnO , у карбида кремния SiC и у нитрида алюминия AlN .

Атомными решетками обладают также некоторые соединения типа AB ($NiAs$, $PtSb$) и типа AB_2 (пирит FeS_2 , $PtAs_2$ и $FeAsS$). В этих соединениях для образования связей использованы не все валентные электроны, что часто определяет полуметаллический характер.

Металлические решетки. За редкими исключениями, металлы кристаллизуются в решетках высокой симметрии. Щелочные металлы, барий, железо (α -Fe), хром (α -Cr) и другие металлы образуют объемноцентрированные кубы;



Р и с. 48. Плотная гексагональная решетка.
Пример: магний ($a = 3,22 \text{ \AA}$,
 $c = 5,23 \text{ \AA}$).



Р и с. 49. Гранецентрированный куб. Плотная кубическая решетка.
Пример: аргон ($a = 5,42 \text{ \AA}$).

медь, серебро, палладий, платина, свинец и т. д. кристаллизуются в гранецентрированных кубических решетках, а металлы третьей группы, в том числе магний и цинк, кристаллизуются в решетках гексагональной симметрии (рис. 48).

Кристаллические структуры металлов в значительной степени определяют их свойства. Они будут подробно рассмотрены в соответствующем разделе одновременно со связями особого типа между атомами — *металлическими связями*, которые составляют эти решетки (см. главу «Металлы»).

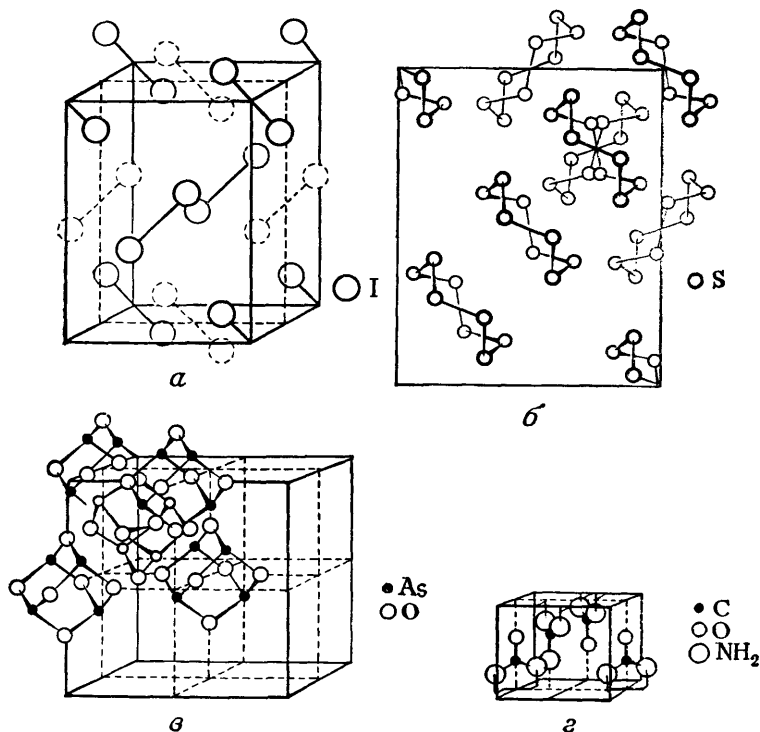
Молекулярные решетки. Ковалентные вещества образуют кристаллы, в которых молекулы удерживаются слабыми силами притяжения, называемыми вандерваальсовыми силами, которые недостаточно изучены с физической точки зрения. (В кристаллах веществ с полярными молекулами участвуют и диполь-дипольные силы притяжения.)

Самыми простыми решетками подобного типа являются решетки инертных газов. Все инертные газы, за исключением гелия, кристаллизуются в *гранецентрированных кубических* решетках (рис. 49) со следующими межатомными расстояниями, которые соответствуют вандерваальсовым силам:

| | Ne | Ar | Kr | Xe |
|------------------|------|------|------|------|
| $a, \text{ \AA}$ | 4,52 | 5,42 | 5,59 | 6,18 |

Гелий кристаллизуется в структуре с плотной гексагональной упаковкой (рис. 48).

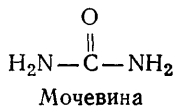
На рис. 50, *a* показана элементарная ячейка кристалла иода. Различаются молекулы I_2 , состоящие из двух атомов на расстоянии 2,70 Å друг от друга, которое соответствует ковалентной связи. Наименьшее расстояние между двумя атомами в различных молекулах, соответствующее вандерваальсовой связи, равно 3,54 Å. На рис. 50, *б* показаны молекулы ромбической серы, состоящие из восьми атомов, ковалентно связанных в виде кольца в двух параллельных плоскостях, по четыре атома в каждой плоскости. Кристалл окиси мышьяка с простейшей формулой As_2O_3 в действительности состоит



Р и с. 50. Молекулярные решетки.

a — элементарная ячейка кристалла иода I_2 ; *б* — элементарная ячейка ромбической серы S_8 ; *в* — окись мышьяка As_4O_6 ; *г* — мочевина.

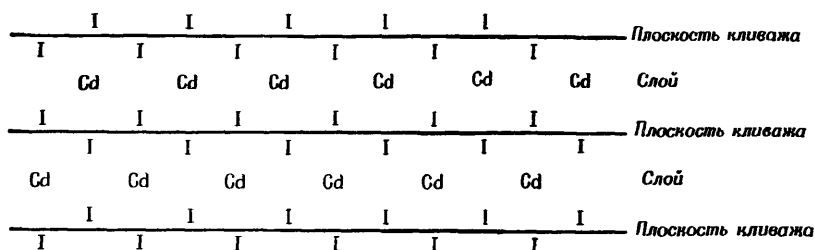
из молекул As_4O_6 и имеет форму, показанную на рис. 50, *в*. Молекулы As_4O_6 расположены в элементарной ячейке по схеме гранцентрированного куба.



Большинство органических веществ кристаллизуется в молекулярных решетках. Одно из них, *мочевина*, с приведенной выше структурной формулой образует решетку, представленную на рис. 50, *г*. Здесь не видны атомы водорода, поскольку они не могут быть обнаружены рентгеновскими методами. Вследствие слишком малой электронной плотности вокруг атомов водорода (два электрона) они дают очень неясную дифракционную картину.

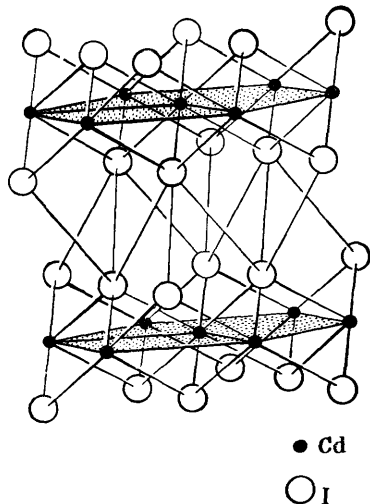
Слоистые решетки. Среди более сложных решеток следует отметить часто встречающийся тип решетки со слоистой структурой. Слои состоят из ионов или из атомов; в обоих случаях сцепление между слоями осуществляется вандерваальсовыми силами.

В качестве примера может быть рассмотрена слоистая ионная решетка иодида кадмия. На рис. 51 представлено очень схематично плоское сечение, перпендикулярное плоскостям решетки. Как мы видим, каждый атом кадмия окружен шестью ионами иода, а каждый ион иода — тремя ионами кадмия. Ионы кадмия расположены в параллельных плоскостях, каждая из которых находится между двумя плоскостями ионов иода. Каждый слой решетки состоит из трех плоскостей ионов, с плоскостями иода наружу («сэндвичева»

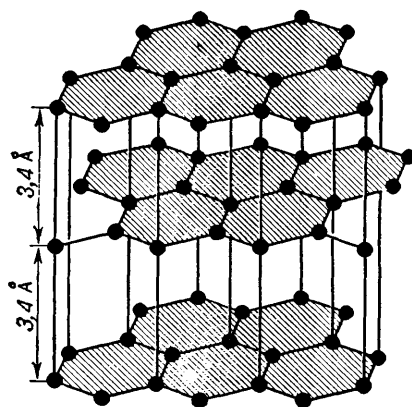


Р и с. 51. Схематическое представление слоистой структуры иодида кадмия CdI_2 .

структура). Каждый слой представляет огромную двухмерную решетку, которая электронейтральна (поскольку соответствует формуле CdI_2). Плоскости связаны между собой только вандерваальсовыми силами. Поэтому кристалл имеет плоскости спайности, параллельные плоскостям, образованным из ионов иода. На рис. 52 изображена более наглядно та же решетка.



Р и с. 52. Слоистая решетка иодида кадмия CdI_2 .



Р и с. 53. Слоистая решетка графита.

Слоистые решетки подобного типа встречаются и в других иодидах (например, в PbI_2), а также во многих бромидах, сульфидах и селенидах переходных металлов, отвечающих общим формулам AX_2 и AX_3 .

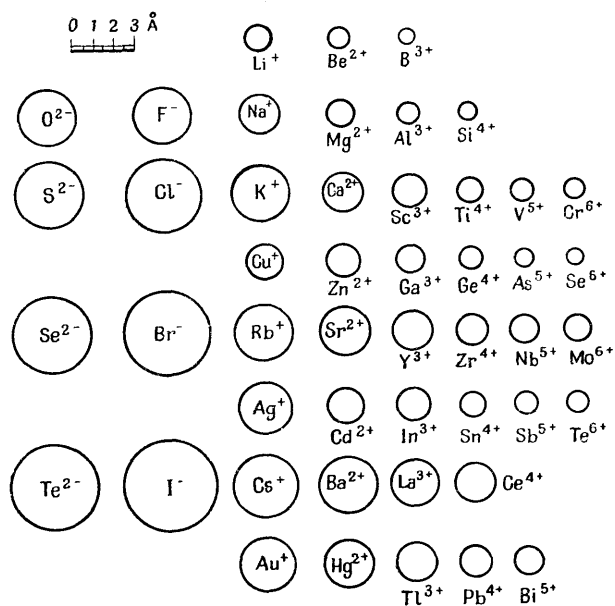
Слоистые решетки образуют также все гидроокиси металлов с общими формулами $\text{M}(\text{OH})_2$ и $\text{M}(\text{OH})_3$ (M — ион металла), но она встречается и у гидроокиси лития LiOH . Решетки гидроокисей отличаются от слоистых решеток галогенидов и сульфидов тем, что между слоями существуют *гидроксильные связи*, более прочные, чем вандерваальсовы связи. Этим объясняется нерастворимость большинства гидроокисей металлов (об этих решетках см. также на стр. 567).

В качестве примера атомной слоистой решетки следует указать решетку *графита* — одной из модификаций углерода (Дебай и Шеррер, 1918). Атомы углерода занимают вершины правильных плоских шестиугольников со стороной 1,42 Å. Каждый атом углерода окружен тремя соседними атомами, с которыми связан ковалентными связями, образующими углы 120° (рис. 53). Такое плоское расположение соответствует sp^2 -гибридизации (см. стр. 97). Каждый атом углерода связан со своими соседями двумя простыми и одной двойной связью. Однако π -электроны двойной связи распределены равномерно между тремя σ -связями (так же как в ионах NO_3^- и CO_3^{2-} ; см. стр. 98). Поверхности расположены таким образом, что каждый атом находится выше и ниже центра шестиугольника соседних плоскостей. Расстояние между параллельными плоскостями кристалла равно 3,4 Å; это доказывает, что атомы различных плоскостей взаимно притягиваются вандерваальсовыми силами. У графита плоскость спайности параллельна атомным плоскостям.

Решетка графита встречается редко. Другое соединение, кристаллизующееся в этой решетке, — это нитрид бора BN (см. в соответствующем разделе).

Размеры ионов и атомов в кристаллах. Размеры структурных единиц (атомов, ионов и молекул) кристалла в значительной степени определяют тип кристалла.

Форма атомов не может быть точно определена, поскольку электронные облака атомов не имеют точно ограниченных контуров (см. стр. 79), а электронные облака двух соседних ионов или атомов в кристалле в большей или меньшей степени взаимно перекрываются. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах ионов и атомов, а только о размерах этих частиц в кристаллах или молекулах. Поэтому предполагается, что ионы и соответственно атомы имеют форму шаров, которые соприкасаются в кристалле или молекуле. Межионное или межатомное расстояние, т. е. равновесное расстояние между центрами двух соседних ионов в кристалле или двух ковалентно связанных атомов в молекуле, измеренное рентгеновским методом, считается равным сумме радиусов двух ионов или атомов. Это расстояние весьма различно в зависимости от сил, действующих между элементами струк-



Р и с. 54. Диаметры ионов, представленные в масштабе.

Таблица 18

ИОННЫЕ РАДИУСЫ ПО ПОЛИНГУ (Å)

Ионы с конфигурацией инертного газа (8 электронов во внешнем слое)

| 3- | 2- | 1- | 1+ | 2+ | 3+ | 4+ | 5+ | 6+ |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | H | Li | Be | B | | | |
| | | 1,53 | 0,60 | 0,31 | 0,20 | | | |
| N | O | F | Na | Mg | Al | Si | | |
| 1,71 | 1,40 | 1,36 | 0,95 | 0,65 | 0,50 | 0,41 | | |
| P | S | Cl | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr |
| 2,12 | 1,84 | 1,81 | 1,33 | 0,99 | 0,81 | 0,68 | 0,59 | 0,52 |
| As | Se | Br | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo |
| 2,22 | 1,98 | 1,95 | 1,48 | 1,13 | 0,93 | 0,80 | 0,70 | 0,62 |
| Sb | Te | I | Cs | Ba | La | Ce | | |
| 2,45 | 2,21 | 2,16 | 1,69 | 1,35 | 1,15 | 1,01 | | |

Катионы с оболочкой из 18 электронов

| 1+ | 2+ | 3+ | 4+ | 5+ |
|------|------|-----------------|------------------|------|
| Cu | Zn | Ga | Ge | As |
| 0,96 | 0,74 | 0,62 | 0,53 | 0,47 |
| Ag | Cd | In | Sn | Sb |
| 1,26 | 0,97 | 0,81 | 0,71 | 0,62 |
| Au | Hg | Tl | Pb | Bi |
| 1,37 | 1,10 | 0,95 | 0,84 | 0,74 |
| | | Tl ⁺ | Pb ²⁺ | |
| | | 1,44 | 1,21 | |

Другие катионы переходных металлов

| | | | | | | |
|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ti ³⁺ | V ³⁺ | Cr ³⁺ | Mn ³⁺ | Fe ³⁺ | | |
| 0,69 | 0,66 | 0,64 | 0,62 | 0,60 | | |
| | | | Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ |
| | | | 0,80 | 0,75 | 0,72 | 0,69 |

туры: электровалентные, ковалентные или металлические связи. По этой причине необходимо делать различие между *ионными радиусами* и *ковалентными радиусами* атомов. Рассмотрим сначала ионные радиусы.

Если известно расстояние между двумя ионами в кристалле и радиус одного из этих ионов, можно легко вычислить радиус второго иона. Первоначально исходили из радиусов ионов F⁻ и O²⁻, найденных путем измерения показателя преломления (Васастьерна, 1923; Гольдшмидт, 1926). Найденные таким путем значения были исправлены позже на основании ряда теоретических соображений. Приняв, что радиус иона фтора во фториде натрия равен 1,36 Å, и взяв межионное расстояние этого соединения из табл. 16, находим радиус иона Na⁺:

$$2,31 - 1,36 = 0,95 \text{ Å.}$$

Зная радиус иона натрия и межионное расстояние в NaCl, можно определить радиус иона Cl⁻ и т. д.

В табл. 18 приведены ионные радиусы основных элементов. [Радиусы ионов с высокой валентностью, вернее с высокими степенями окисления (4+, 5+ и 6+), имеют чисто формальный характер, поскольку соединения этих элементов при соответствующих степенях окисления ковалентны.] На рис. 54 представлены приблизительно в масштабе диаметры основных ионов.

В каждой горизонтальной строке табл. 18 указаны *изоэлектронные* ионы (ионы, содержащие одинаковое число электронов на своей оболочке). Как можно видеть, ионные радиусы уменьшаются параллельно с увеличением заряда ядра, причем электроны притягиваются тем сильнее, чем больше этот заряд. Если металл может образовать два катиона, то катион с меньшей электровалентностью имеет больший объем (поскольку содержит большее число электронов). Поразительно различие между радиусами изоэлектронных анионов и катионов, например между F^- и Na^+ , Cl^- и K^+ , которое также объясняется разницей в зарядах двух ядер.

Ионные радиусы, приведенные в табл. 18, соответствуют координационному числу 6, например КЧ ионов Na^+ и Cl^- в решетке хлорида натрия. В решетках, в которых ионы имеют различные координационные числа, их радиусы несколько отличаются друг от друга. Так, если КЧ=6 взять за единицу, то

| | | | |
|-----------------------------|-----------|------|------|
| Координационное число | 4 | 6 | 8 |
| Относительный ионный радиус | 0,93—0,95 | 1,00 | 1,03 |

Ионные радиусы (табл. 18) можно использовать для расчета межионных расстояний (в решетках с КЧ=6 или с другими КЧ, если ввести указанные выше поправки). Такой расчет дает правильные значения только для ионов с оболочками инертных газов. Например, межионное расстояние в бромиде рубидия равно $1,48 + 1,95 = 3,43 \text{ \AA}$, что совпадает с измеренным расстоянием (табл. 16). В окиси кальция сумма радиусов равна $2,39 \text{ \AA}$, а измеренное расстояние — $2,40 \text{ \AA}$.

Для других соединений, особенно соединений переходных элементов, соответствие между вычисленными и найденными расстояниями менее удовлетворительно. Так, у хлорида серебра сумма радиусов равна $3,07 \text{ \AA}$, в то время как измеренная величина равна лишь $2,77 \text{ \AA}$; у иодида серебра различие еще больше (вычислено $3,42 \text{ \AA}$, измерено $2,81 \text{ \AA}$). Подобные отклонения от вычисленных радиусов встречаются также у соединений меди, цинка, ртути, палладия, платины и т. д.

Причина отклонения вычисленных величин от измеренных заключается в *поляризации* или *деформации*, испытываемой ионом в электрическом поле соседних ионов в решетке (ср. с поляризацией во внешнем электрическом поле, стр. 100).

Как и следовало ожидать, анионы оказываются более поляризуемыми, чем катионы, прежде всего из-за большего объема, а также потому, что в анионах положительный заряд ядра меньше числа электронов, поэтому последние связаны слабее. O^{2-} и S^{2-} более поляризуемы, чем F^- и Cl^- соответственно, так как у первых заряды ядра меньше и электроны притягиваются слабее. Ион I^- более поляризуем, чем Cl^- , поскольку имеет больший объем. У катиона сила поляризации тем больше, чем меньше его объем и больше заряд (К. Фаянс, 1921). Поэтому объемистые катионы с конфигурацией инертного газа обладают малой поляризующей способностью, а ионы переходных металлов небольшого объема — большой поляризующей способностью.

Поляризация состоит в деформации электронного облака аниона в сторону катиона, что приводит к сближению двух ядер. Сближение может происходить до более или менее глубокого проникновения катиона в электронное облако аниона, в результате чего может образоваться ковалентная связь. Это приводит к выводу, что между электровалентностью, как в соединениях типа $NaCl$ и CaO , и ковалентностью, как в CCl_4 и H_2O , существуют плавные переходы. В то время как галогениды серебра считаются ионными соединениями с сильной поляризацией, галогениды ртути $HgCl_2$ и HgI_2 представляют собой настоящие молекулы, в которых атомы ртути и галогена связаны ковалентно. Поляризацией ионов можно объяснить, хотя только качественно, многие особенности в строении кристаллов различных веществ.

Ковалентные радиусы атомов. С помощью рентгеноструктурного метода можно измерить также расстояния между атомами в молекулах, находящихся в молекулярных кристаллах, или между атомами в атомных кристаллах. Межатомные расстояния в молекулах в газообразном состоянии можно измерить либо методом дифракции электронов (которые, как уже отмечалось, ведут себя при прохождении через вещество подобно волнам; см. стр. 78), либо с помощью молекулярных спектров (микроволновые и инфракрасные спектры). Однако эти последние методы пригодны только для молекул определенных типов. Разработан метод определения межатомных расстояний с помощью дифракции нейтронов. В табл. 19 приведены межатомные расстояния некоторых неметаллов, измеренные различными методами (те же методы используются и для металлов).

Таблица 19

МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛАХ И СООТВЕТСТВЕННО В КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ НЕМЕТАЛЛОВ ПО ПОЛИНГУ

| Ковалентная связь | Исследуемое вещество | Использованный метод | $1/2$ измеренного межатомного расстояния = ковалентный радиус атомов, Å |
|-------------------|----------------------------|----------------------|---|
| Cl—Cl | Cl ₂ (газ) | Спектр | 0,992 |
| Br—Br | Br ₂ (газ) | » | 1,14 |
| I—I | I ₂ (газ) | » | 1,33 |
| S—S | S ₈ (кристаллы) | Рентгеноструктурный | 1,05 |
| S—S | S ₈ (газ) | Дифракция электронов | 1,05 |
| Se—Se | Se (кристаллы) | Рентгеноструктурный | 1,16 |
| P—P | P ₄ (газ) | Дифракция электронов | 1,10 |
| As—As | As ₄ | То же | 1,21 |
| C—C | Алмаз | Рентгеноструктурный | 0,77 |
| C—C | Органические соединения | Дифракция электронов | 0,77 |
| | | Спектр | |
| Si—Si | Si (кристаллы) | Рентгеноструктурный | 1,17 |

Зная радиусы нескольких элементов и межатомные расстояния для связей этих элементов с другими элементами, радиусы атомов всех элементов легко вычислить по тому же принципу, что и в случае ионов. В табл. 20 представлены ковалентные радиусы основных атомов.

Ковалентные радиусы из табл. 20 действительны только для соединений соответствующих атомов, связанных простыми связями (σ -связи, образованные двумя электронами). В соединениях с двойными или тройными связями (см. стр. 93) межатомные расстояния, а следовательно, и ковалентные радиусы короче:

| | C | N | O |
|---------------------------------------|------|------|------|
| Ковалентный радиус в двойной связи, Å | 0,67 | 0,61 | 0,57 |
| Ковалентный радиус в тройной связи, Å | 0,60 | 0,55 | |

Простым сложением ковалентных связей можно вычислить межатомные расстояния во всех соединениях, которые содержат соответствующие ковалентно связанные атомы. Так, расстояние C—C в большинстве органических соединений равно 1,54 Å. Эта связь имеет ту же длину и в алмазе; следовательно, атомы углерода в алмазе связаны ковалентно. Однако правило аддитивности ковалентных связей справедливо только для молекул с несопряженными

Таблица 20

КОВАЛЕНТНЫЕ РАДИУСЫ АТОМОВ ПО ПОЛИНГУ (Å)

| | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| H 0,30 | Be 1,06 | B 0,88 | C 0,77 | N 0,70 | O 0,66 | F 0,64 |
| — | Mg 1,40 | Al 1,26 | Si 1,17 | P 1,10 | S 1,04 | Cl 0,99 |
| Cu 1,35 | Zn 1,31 | Ga 1,26 | Ge 1,22 | As 1,18 | Se 1,14 | Br 1,11 |
| Ag 1,53 | Cd 1,48 | In 1,44 | Sn 1,40 | Sb 1,36 | Te 1,32 | I 1,28 |
| Au 1,50 | Hg 1,48 | Tl 1,47 | Pb 1,46 | Bi 1,46 | | |

связями. В молекулах с сопряженными связями или в комплексных ионах измеренные межатомные расстояния короче межатомных расстояний, вычисленных из ковалентных связей (см. стр. 99). Это один из методов распознавания сопряжения (резонанса).

С помощью упомянутых выше методов, в том числе анализа Фурье для кристаллов, в настоящее время очень глубоко изучены геометрические формы, т. е. строение, самых сложных молекул. Таким образом, среди прочего было проверено, что валентный угол для углерода и многих других элементов с sp^3 -гибридными связями равен $109^{\circ}28'$, для элементов с sp^2 -гибридными связями угол равен 120° , а в случае связей sp — 180° , что согласуется с теорией (стр. 96—98).

Факторы, определяющие тип кристаллической решетки. Кристаллическая структура твердого вещества определяется тремя факторами: а) химическим составом вещества, т. е. природой и числом атомов, ионов или молекул, которые входят в его состав; б) размерами этих атомов, ионов или молекул; в) природой сил, удерживающих эти частицы в решетке: ковалентная, электростатическая и металлическая связи, вандерваальсовы силы (а также водородные связи) (В. М. Гольдшмидт, 1926).

Ковалентные и электростатические связи существенно отличаются друг от друга: первые направлены в пространстве и проявляют лишь небольшие отклонения от собственных валентных углов атомов в состоянии соответствующей гибридизации, в то время как электростатические, основанные на силах электростатического притяжения, не ориентированы. Вандерваальсовы силы и металлические связи также не ориентированы.

Существенной задачей в случае ионных и молекулярных решеток является установление законов, согласно которым определенные ионы или молекулы располагаются в той или иной решетке под влиянием неориентированных сил притяжения.

По своей природе неориентированные силы притяжения стремятся по возможности больше сблизить ионы или молекулы с образованием *плотных структур*. В определенных случаях этому мешает ряд факторов: относительное число ионов различного вида, соотношение их радиусов, их поляризуемость или в случае молекулярных решеток форма самих молекул.

Рассмотрим сначала эту задачу с чисто геометрической точки зрения, попытаюсь установить, как может расположиться по возможности более плотно, т. е. при наименьшем пространстве между ними, определенное число одинаковых шаров. Представим себе слой одинаковых шаров или мячей, расположенных на плоском столе таким образом, что они соприкасаются. Получается плоская решетка с треугольными просветами, в которой каждый шар соприкасается с шестью другими шарами. На этот слой шаров (изображенный штрихами на рис. 55) накладывается второй слой, каждый шар которого занимает просвет между тремя шарами нижнего слоя. Третий слой шаров может иметь одно из следующих расположений: а) шары этого слоя располагаются в просветах второго слоя таким образом, что каждый шар налагается на соответствующий шар первого слоя; в этом случае четвертый слой совпадает со

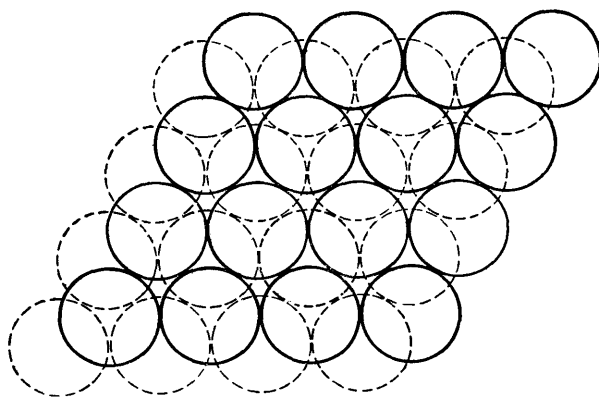


Рис. 55. Два слоя одинаковых шаров плотной упаковки.

вторым, пятый — с третьим и первым и т. д.; такая последовательность слоев обладает гексагональной симметрией и соответствует *гексагональной плотной упаковке* (рис. 48); б) при втором возможном расположении шары третьего слоя располагаются в просветах второго слоя так, что они не налагаются на шары ни первого, ни второго слоя; в этом случае четвертый слой соответствует первому, пятый слой — второму и т. д. Теперь заметны три различающихся кристаллографически вида слоев, следующих в порядке 1, 2, 3, 1, 2, 3. Так образуется *кубическая плотная упаковка*, соответствующая гранецентрированному кубу (рис. 49). В обеих плотных структурах шары заполняют общий объем кристалла на 74,05%; каждый шар окружен и соприкасается с 12 другими шарами. Это максимальное число шаров, способных соприкасаться с одним шаром при любом воображаемом расположении. Любые другие решетки менее плотны, и пространство заполнено в меньшей степени, чем в плотных упаковках. Так, в кристалле алмаза атомы занимают только 34,01% из находящегося в их распоряжении пространства.

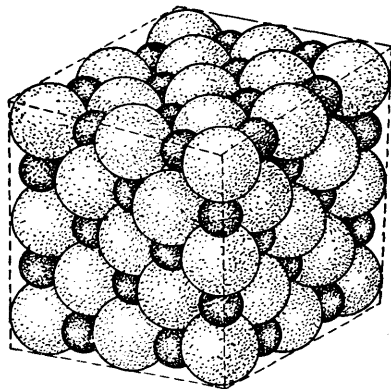
Решетки с плотной упаковкой появляются лишь тогда, когда входящие в них атомы имеют равные радиусы (соотношение радиусов 1 : 1). Это имеет место в кристаллах инертных газов, состоящих из атомов, удерживаемых ван-дерваальсовыми силами (см. выше), и в большинстве металлов, решетки которых состоят из атомов, связанных металлическими связями (см. главу «Металлы»). В ионных решетках ионные радиусы могут сильно отличаться друг от друга.

Большое различие между радиусами катиона и аниона наблюдается, например, даже в решетке хлорида натрия (рис. 56). Только ионы Cl^- соприкасаются друг с другом и образуют в какой-то степени отдельную решетку (гранецентрированные кубы); ионы Na^+ гораздо меньшего объема расположены в пустотах этой решетки и соприкасаются только с ионами Cl^- (рис. 57). Соотношение

радиусов катиона и аниона $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,52$. Оба иона имеют координационное число 6.

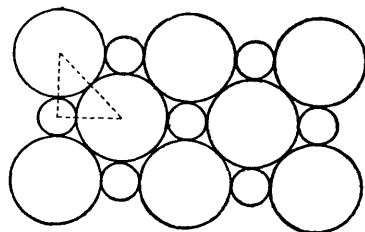
Выше было показано, что галогениды цезия кристаллизуются в ионной решетке, в которой ионы имеют координационное число 8. Для $\alpha\text{-CsCl}$ $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,93$, а для CsI $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,78$. Координационное число, а следовательно, и тип решетки определяются соотношением радиусов ионов.

Для устойчивости ионной решетки необходимо условие, чтобы ионы противоположного заряда соприкасались друг с другом. Рассмотрим некоторое число шаров a , которые окружают меньший по объему шар b , соприкасаясь



Р и с. 56. Кристаллическая решетка хлорида натрия.

○ ионы Cl^- ; ● ионы Na^+ .



Р и с. 57. Одна из плоскостей решетки хлорида натрия.

Катионы Na^+ не соприкасаются друг с другом; они соприкасаются только с анионами Cl^- .

с ним. Сначала предположим, что три шара a окружают один шар b (треугольная координация; КЧ = 3). Геометрический расчет показывает, что шары соприкасаются только в том случае, если $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ находится в пределах 0,155—0,225. Геометрические пределы соотношения ионных радиусов можно рассчитать и для остальных типов координации, как это видно из приведенной схемы:

| $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ | 0,115 | 0,225 | 0,414 | 0,732 | 1 |
|-----------------------------|----------|-------------|-----------------|----------------|------------|
| КЧ | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 |
| Структура | Линейная | Треугольная | Тетраэдрическая | Октаэдрическая | Кубическая |
| | | | | | Плотная |

У соединений с более сложными стехиометрическими формулами (AB_2 , AB_3 , A_2B_3 и т. д.) соотношение ионных радиусов оказывает сходное влияние, но, естественно, положение в этих случаях сложнее. Так, в решетке флюорита CaF_2 , рассмотренной выше, ион Ca^{2+} имеет координационное число восемь, а ион F^- — четыре. В решетках, содержащих комплексные ионы, форма последних также сказывается на типе решетки, как мы видели выше в случае кальцита. Если ионы поляризованы, деформация еще больше. Поляризация ведет к слоистым решеткам и другим видам решеток, которые будут описаны вместе с соответствующими веществами. Особые типы решеток возникают и тогда, когда связи между атомами ковалентны или имеют ясно выраженный ковалентный характер и, следовательно, направлены в простран-

стве, как, например, в случае алмаза, графита, окиси кремния(IV), силикатов и т. д. Все эти вещества приводят к образованию рыхлых решеток, в которых пространство заполнено меньше, чем в плотных решетках.

Молекулярные решетки, как и ионные решетки, основаны на ненаправленных силах. Форма самих молекул играет важную роль в определении типа решетки. Вещества с квазисферическими молекулами, например CCl_4 , CBr_4 и Cl_4 , в некоторых своих кристаллических модификациях образуют решетки с высокой симметрией (гранецентрированные кубы). Однако молекулы неправильной формы дают решетки с низкой симметрией.

Изоморфизм. Часто вещества с аналогичными химическими формулами кристаллизуются в идентичных кристаллических формах. Это свойство называется *изоморфизмом*. Ранее было показано (стр. 49), как использовался изоморфизм для определения атомных весов некоторых элементов в самом начале развития химии.

Последующие исследования показали, что при изучении изоморфизма необходимо учитывать не макроскопическую форму кристаллов, а тип кристаллической решетки. Оказалось, что химическое подобие несущественно, поскольку такие вещества, как кальцит CaCO_3 и нитрат натрия NaNO_3 , изоморфны, хотя они и не являются химически идентичными. Однако вещества с одинаковым типом решетки часто имеют аналогичные химические формулы. Поэтому изоморфными называют кристаллы, решетки которых построены из структурных единиц (ионов или молекул), имеющих сходные геометрические формы и расположенных в решетках одного типа. Изоморфизм — часто встречающееся явление.

Самым надежным критерием изоморфизма является образование *смешанных кристаллов* или *твердых растворов*. Под этим подразумевается способность двух веществ образовывать (из расплава или из раствора) единые кристаллы, в которых вещества полностью смешаны. Твердые растворы важны в металлургии (см. раздел «Сплавы»). Здесь будут рассмотрены смешанные кристаллы некоторых ионных веществ.

Хлорид калия KCl и бромид калия KBr образуют смешанные кристаллы при любых соотношениях от 0 до 100% двух компонентов. В этом случае говорят о непрерывном ряде смешанных кристаллов или о неограниченном смешивании. В решетках этих кристаллов любой ион Cl^- произвольно может быть замещен ионом Br^- (изоморфное замещение). Другие галогениды щелочных металлов образуют смешанные кристаллы только в определенных соотношениях. Иодид натрия NaI может включать в свою решетку до 10% иодида рубидия, а иодид рубидия — приблизительно до 20% иодида натрия. Смешанные кристаллы с содержанием RbI 10 — 80% не существуют. В этом случае говорят о пределе смешиваемости. LiCl и KCl не образуют друг с другом смешанных кристаллов. NaCl и KCl образуют смешанные кристаллы при высокой температуре, но они разделяются на компоненты при комнатной температуре. Из этого следует, что изоморфное замещение возможно лишь тогда, когда ионные радиусы не сильно отличаются друг от друга.

Влияние ионных радиусов на изоморфизм можно видеть также на примере карбонатов двухвалентных металлов. Карбонат кальция CaCO_3 кристаллизуется в двух кристаллических формах (диморфизм): *кальцит* (тригональная ромбоэдрическая) и *арагонит* (ромбическая). С кальцитом изоморфны карбонаты марганца, железа, цинка и магния, с арагонитом — карбонаты стронция, бария и свинца.

Как показывает табл. 21, двухвалентные катионы с радиусами больше примерно 1 \AA образуют карбонаты с решеткой арагонита, а катионы с меньшими радиусами — карбонаты с решеткой кальцита. Поскольку радиус иона кальция находится на границе двух групп катионов, карбонат кальция является диморфным.

Таблица 21

ИЗОМОРФИЗМ И ДИМОРФИЗМ КАРБОНАТОВ

| Формула | Радиус катиона, Å | Тип решетки | Формула | Радиус катиона, Å | Тип решетки |
|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--|
| BaCO ₃ | 1,35 | Арагонит (ромбическая) | CaCO ₃ | 0,99 | Кальцит (тригональная ромбоэдрическая) |
| PbCO ₃ | 1,32 | | MnCO ₃ | 0,82 | |
| SrCO ₃ | 1,13 | | FeCO ₃ | 0,75 | |
| CaCO ₃ | 0,99 | | ZnCO ₃ | 0,74 | |
| | | | MgCO ₃ | 0,65 | |

Изоморфизм между нитратом натрия NaNO₃ и кальцитом CaCO₃ проявляется в том (это встречается и в других случаях), что кристалл кальцита, введенный в пересыщенный раствор нитрата натрия, растет нормально, т. е. путем параллельного перемещения граней. Изоморфизм возможен благодаря тому, что ионы NO₃⁻ и CO₃²⁻ имеют почти одинаковые формы и размеры (см. стр. 100), а радиусы ионов Na⁺ и Ca²⁺ почти равны (см. стр. 122). Как мы видим, валентность ионов играет второстепенную роль. Зато нитрат калия изоморфен (при комнатной температуре) карбонатам из группы арагонита, поскольку радиус иона K⁺ совпадает с радиусами катионов этой группы. Нитраты рубидия и цезия RbNO₃ и CsNO₃ с еще более объемистыми катионами кристаллизуются в решетке иного типа. Другим примером изоморфизма между веществами, сильно различающимися химически, но состоящими из ионов с весьма сходной геометрией и близкими размерами, является изоморфизм между BaSO₄, KMnO₄, KClO₄ и KBF₄. В этом случае катионы также имеют радиусы одного порядка и размеров, а анионы имеют аналогичную структуру (четыре одинаковых атома связаны тетраэдрически с центральным атомом).

Изоморфизм играет важную роль в генезисе таких минералов, как силикаты, шпинели и квасцы.

Двойные соли. Некоторые ионные соединения, несмотря на то что они не образуют смешанных кристаллов или смешиваются лишь частично, кристаллизуются в молярном отношении 1:1, образуя обычно решетки, отличные от решеток обоих компонентов. Примером служит минерал *доломит* — двойной карбонат магния и кальция состава MgCO₃ + CaCO₃. В кристаллах доломита ионы Mg²⁺ и Ca²⁺ замещают друг друга не случайно, как в смешанных кристаллах, а локализованы в различных плоскостях. К двойным сульфатам, образующим октаэдрические кристаллы, относятся *квасцы* (см. соответствующий раздел).

Полиморфизм. *Диморфизмом* или *полиморфизмом* называют способность вещества кристаллизоваться в двух или нескольких кристаллических формах с различными решетками. Выше упоминались случаи диморфизма у хлорида цезия, солей аммония (стр. 115) и карбоната кальция.

Очень часто полиморфные формы превращаются одна в другую при изменении температуры. Различают два вида полиморфных превращений: а) необратимые превращения, называемые *монотропными превращениями*, и б) обратимые или *энантиотропные превращения*.

Монотропное превращение происходит в том случае, когда одна из форм устойчивее другой (или других) при любой температуре (находящейся, естественно, ниже температуры плавления или разложения). Превращение неустойчивой формы, более богатой энергией, в устойчивую форму сопровождается выделением энергии в виде тепла (*скрытая теплота полиморфного превращения*).

Часто бывает, что скорость превращения неустойчивой формы при определенной температуре очень мала, неизмерима и, таким образом, неустойчивая

форма, называемая поэтому *метастабильной*, длительное время сохраняется неизменной. Причина состоит в том, что структурные единицы (атомы, ионы или молекулы), фиксированные в определенную решетку, встречают *инерцию* и для перехода в решетку устойчивой формы нуждаются в определенной первоначальной энергии (*энергии активации*). Однако превращение ускоряется при повышении температуры. Так, арагонит представляет собой метастабильную форму, а кальцит является устойчивой формой. При обыкновенной температуре арагонит остается неизменным на протяжении геологических эпох, но при нагревании до 400° он переходит в кальцит. Монокрипное превращение испытывает и алмаз, который при длительном нагревании в отсутствие воздуха переходит в графит; следовательно, графит представляет собой устойчивую форму.

Часто при кристаллизации вещества сначала образуется метастабильная форма. Это явление наблюдается, например, у сульфида ртути HgS . Это соединение может существовать в четырех кристаллических формах, из которых самой устойчивой является минерал киноварь красного цвета. Из растворов солей ртути сероводород осаждает метастабильный сульфид ртути черного цвета, который при более высокой температуре переходит в киноварь.

Энантиотропное превращение наблюдается у веществ, кристаллизующихся в двух или нескольких кристаллических формах, каждая из которых устойчива в определенной области температур. Обратимый переход одной формы в другую происходит при строго определенной температуре, называемой *температурой полиморфного превращения*. Устойчивая при высокой температуре форма, естественно, более богата энергией; превращение устойчивой при низкой температуре формы в устойчивую при высокой температуре форму происходит с поглощением тепла, обратное превращение — с выделением тепла (так же как плавление кристалла и затвердевание расплава или кипение жидкости и конденсация паров). Так, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах. Ромбическая сера устойчива при низкой температуре, а моноклинная — при более высокой; температура превращения находится при $95,5^\circ$. Как было уже отмечено (см. стр. 115), две формы хлорида цезия превращаются одна в другую при 460° . Нитрат аммония кристаллизуется не менее чем в пяти кристаллических формах с четырьмя температурами превращения (при -16 , $+35$, 85 и 125°).

Давление также может вызывать полиморфные превращения. Хлорид, бромид и иодид рубидия при атмосферном давлении кристаллизуются в решетке хлорида натрия (координация 6 : 6; см. стр. 115); при давлении 5000 кг/см^2 эти соединения имеют более плотную решетку иодида цезия (координация 8 : 8).

Полиморфизм, встречающийся у многих металлов, играет важную роль в металлургии.

Обратимый полиморфизм объясняется тем, что структурные единицы (атомы, молекулы или ионы) кристаллической решетки не являются неподвижными, а находятся в непрерывном колебательном и вращательном движении. Когда при повышении температуры амплитуды колебательных движений достигают определенного значения, решетка перестает быть устойчивой, и происходит энантиотропное превращение в другую решетку, которая позволяет более широкие движения (по той же причине при определенной температуре решетка разрушается и кристалл плавится). Колебательные движения структурных единиц в кристалле распознаются по уменьшению при повышении температуры интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от поверхности атомов в кристалле.

С помощью рентгеновских лучей установлено также, что некоторые структурные единицы кристаллов совершают вращательные движения. Некоторые полиморфные формы возникают благодаря этому явлению. Формы, в которых ион или молекула вращается, обладают более высокой симметрией, чем устойчивые при низкой температуре формы, в которых не происходит подобных движений. Хлорид, бромид и иодид аммония кристаллизуются при низкой температуре в решетке хлорида натрия, а при повышенной температуре — в решетке иодида цезия. Температуры превращения для этих трех галогенидов находятся при $184,3$; $137,8$ и $-17,6^\circ$. При комнатной температуре ион NH_4^+ во всех этих формах находится в состоянии вращения. В одних из пяти полиморфных

форм нитрата аммония вращается ион NH_4^+ , в других — ион NO_3^- . В устойчивой выше 125° форме вращаются оба иона. В нитрате натрия ионы NO_3^- начинают вращаться вокруг тройной оси симметрии при температуре $180\text{--}275^\circ$. При более высокой температуре эти ионы свободно вращаются вокруг своего центра и ведут себя как шары радиусом $2,3 \text{ \AA}$.

Свободное вращение было замечено в случае молекулярных решеток, например, у таких веществ, как HCl , HBr , HI , Cl_2 , CH_4 и др., и у насыщенных углеводородов. Молекулы водорода вращаются в кристаллах этих простых веществ до самых низких достижимых температур, чем объясняется высокая гексагональная симметрия этих кристаллов (плотная структура, см. стр. 126).

Аллотропия. Под старым понятием *аллотропические формы* (Берцелиус, 1841) подразумеваются различные молекулярные или кристаллические формы элемента, например кислород O_2 и озон O_3 , алмаз и графит, белый фосфор и красный фосфор, белое олово и серое олово. Для всех кристаллических элементов в твердом состоянии аллотропия отождествляется с полиморфизмом, но последний термин более точен.

9. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

Отклонения от законов идеальных газов. Уравнение состояния идеальных газов $pV = RT$ (стр. 37) достаточно удовлетворительно описывает поведение реальных газов только при низких давлениях (не выше 1 атм) и при высоких температурах. Для идеального газа отношение $pV/RT = 1$. Отклонение от идеального поведения на примерах водорода, азота и двуокиси углерода показывают следующие данные:

ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ pV/RT В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

| Давление, атм | H ₂ (0°) | N ₂ (0°) | CO ₂ (40°) |
|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 50 | 1,033 | 0,985 | 0,741 |
| 100 | 1,064 | 0,985 | 0,270 |
| 200 | 1,134 | 1,037 | 0,409 |
| 400 | 1,277 | 1,256 | 0,718 |
| 800 | 1,566 | 1,716 | 1,299 |

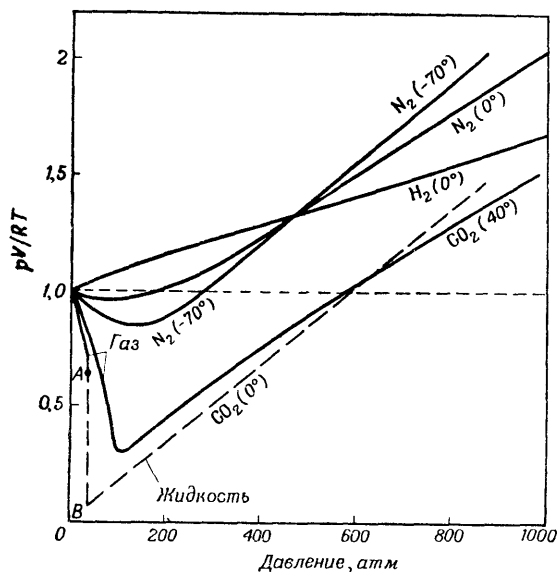
На графике, приведенном на рис. 58, зависимость $pV/RT = 1$ представлена горизонтальной прямой. Как видно из приведенных выше данных и из графика, кривые изменения отношения pV/RT при постоянной температуре (называемые *изотермами*) для различных газов отклоняются от поведения идеальных газов тем больше, чем выше давление. Самое небольшое отклонение наблюдается у водорода (наклон изотермы меньше). Изотерма водорода (и гелия) непрерывно возрастает, в то время как изотермы всех остальных газов проходят сначала через минимум, а затем наблюдается почти линейный рост. У азота этот минимум изотермы при -70° более резко выражен, чем при 0° . При высоких температурах изотермы всех газов становятся похожими на изотерму водорода; при очень низких температурах поведение водорода приближается к поведению остальных газов. Таким образом, идеальное поведение зависит не от природы газа, а от температуры, а именно отклонения тем больше, чем температура ближе к температуре, при которой возможно сжижение.

Сжижение. Критические константы. Изотерма двуокиси углерода при 0° (рис. 58) показывает разрыв (точка *A*) при давлении, когда начинается сжижение газа; сжижение продолжается до точки *B*. После этой точки, когда газ больше не существует, образовавшаяся жидкость сжимается линейно. Изотерма двуокиси углерода при 40° содержит только резко выраженный минимум. При этой температуре двуокись углерода остается газообразной до самых высоких давлений. Наиболее высокая температура, при которой двуокись углерода может существовать в жидком состоянии, равна $31,1^\circ$.

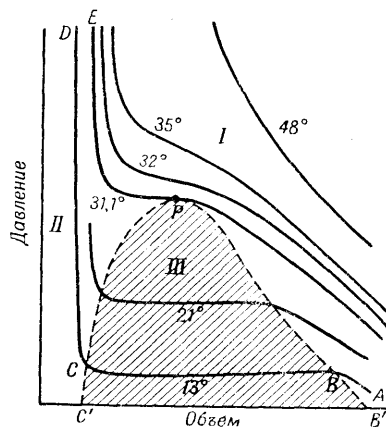
Экспериментально установлено (Эндрюс, 1869), что для каждого газа существует температура, выше которой газ не может быть сжижен путем изотермического сжатия. Эта температура называется *критической температурой* ($T_{кр}$). Давление, необходимое для сжижения какого-либо газа при критической температуре, называется *критическим давлением* ($P_{кр}$). Критические температура и давление представляют собой характерные физические кон-

станты вещества. Поскольку $P_{кр}$ и $T_{кр}$ постоянны, объем, занимаемый 1 молею газа при критических температуре и давлении, т. е. *критический объем* ($V_{кр}$), также является постоянным. Критический объем двуокиси углерода равен 95 см^3 (по сравнению с $22\,400 \text{ см}^3$ — молярным объемом идеального газа). В критической точке молярные объемы газа и жидкости равны (то же относится, естественно, и к плотности).

Условия, в которых происходит сжижение двуокиси углерода, были определены с помощью прибора, который состоит в основном из стеклянной трубки, содержащей определенное количество газа. Объем и давление газа



Р и с. 58. Отклонения от законов идеальных газов, наблюдаемые для водорода, азота и двуокиси углерода.



Р и с. 59. Изотермы объем — давление для двуокиси углерода.

можно изменять и замерять, в то время как температуру поддерживают постоянной погружением в баню (термостат). Результаты этих измерений приведены на рис. 59.

Например, при температуре 13° и низком давлении (точка A) двуокись углерода полностью газообразна. При увеличении давления объем уменьшается приблизительно по закону Бойля — Мариотта (участок AB). При давлении B начинается сжижение и объем газа быстро уменьшается, так как жидкость имеет намного большую плотность. При объеме C двуокись углерода полностью сжижена; начиная от этой точки при дальнейшем увеличении давления кривая становится почти вертикальной (CD), поскольку жидкости мало сжимаемы. Следует отметить, что участок AB изотермы представляет только газ, участок CD — только жидкость, в то время как на участке BC одновременно существуют газ и жидкость. До тех пор пока в присутствии жидкости имеется газ, давление остается постоянным (прямая BC параллельна оси объемов) независимо от относительных количеств газа и жидкости. Давление в точках B и C называется *давлением пара* жидкости (см. стр. 138).

Изотерма при 21° имеет тот же вид, что и изотерма при 13° , но горизонтальный участок, соответствующий одновременному существованию газа и жидкости, короче. Этот участок все больше укорачивается по мере увеличения температуры и превращается в точку P , когда температура достигает $31,1^\circ$. Изотерма при $31,1^\circ$ является касательной к кривой $C'CPBB'$ в точке P . Координаты точки P представляют собой координаты критического объема и критического давления. Участок $C'CPBB'$ (заштрихованная поверхность III)

соответствует области одновременного существования газа и жидкости. На участке II, левее ветви PE критической изотермы и левее кривой $C'CP$, существует только жидкость. На участке I, правее кривой $B'VPE$, существует только газ.

Таблица 22

КРИТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

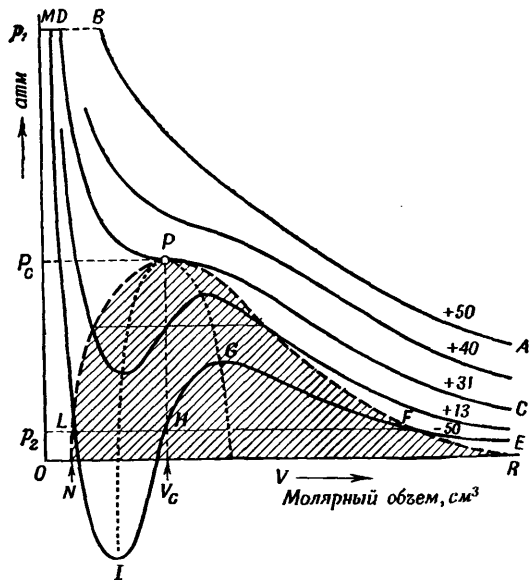
| Вещество | Критическая температура | | Критическое давление, атм | Критический объем, см ³ |
|------------------|-------------------------|--------|---------------------------|------------------------------------|
| | °К | °С | | |
| He | 5,3 | -267,8 | 2,26 | 60 |
| H ₂ | 33,3 | -239,8 | 12,8 | 68 |
| N ₂ | 126 | -147 | 33,5 | 90 |
| Ar | 151 | -122 | 48 | 75 |
| O ₂ | 154 | -118 | 49,7 | 74 |
| CO ₂ | 304 | 31 | 73,0 | 95 |
| Cl ₂ | 417 | 144 | 76,1 | 124 |
| NH ₃ | 405 | 132 | 111,5 | 72 |
| SO ₂ | 430 | 154 | 77,7 | 125 |
| H ₂ O | 647 | 374 | 218,5 | 57 |

В табл. 22 приведены критические константы нескольких обычных газов и жидкостей. Как видим, критические температуры некоторых газов, например кислорода, азота, водорода и аргона, ниже обычной температуры окружающей среды. Следовательно, эти газы нельзя сжимать простым сжатием (без охлаждения). В те годы, когда эти газы еще не удавалось перевести в жидкое состояние, они были названы постоянными газами. Парами называются газы при температурах, более низких по сравнению с их критической температурой, т. е. в состоянии, когда они могут сосуществовать с жидкостью при соответствующих давлениях.

Рис. 60. Изотермы для двуокиси углерода, построенные на основании данных, вычисленных по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Переход из жидкого состояния в газообразное при критической температуре можно наблюдать с помощью трубки из толстого стекла, заполненной CO₂ при высоком давлении и затем запаянной в пламени горелки. Если эту трубку погрузить в стакан с водой, имеющей температуру выше 31°, то видно, что поверхность раздела между жидкостью и газом становится вначале нечеткой, а затем совсем исчезает (при этом следует быть осторожным, так как трубка может взорваться). При охлаждении вначале заметно образование тумана, затем снова появляется жидкость.

Переход из одного состояния в другое может происходить постепенно без появления в какой-либо момент поверхности раздела между двумя фазами. Представим себе прибор, подобный описанному выше, но который позволяет также изменять объем (например, цилиндр с подвижным поршнем). Проследим за этим опытом с помощью диаграммы рис. 60 (во всем аналогичной рис. 59). В трубке находится CO₂ при -50°



и при очень большом давлении p_1 (около 230 атм), соответствующих точке M . В этих условиях вещество представляет собой жидкость, поскольку при уменьшении давления до p_2 (около 25 атм) без изменения температуры появляется слой паров, отделенный от жидкости поверхностью (точка L диаграммы). Если, возвращаясь в точку M и сохраняя постоянным давление, увеличить температуру до 50° , то это изменение выразится на диаграмме в виде горизонтальной линии, соединяющей точки M и B . При таком изменении условий вещество полностью превращается в газ без какого-либо разрыва непрерывности. В точке B вещество является газообразным, так как теперь при увеличении объема без изменения температуры происходит непрерывное расширение в соответствии с изотермой при 50° (BA). Если поступать наоборот, например исходить из точки A , то становится возможным непрерывное превращение газа в жидкость без образования поверхности раздела.

Таким образом доказывается непрерывность газообразного и жидкого состояний.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. В кинетической теории газов, на которой основано уравнение состояния идеальных газов (см. стр. 37), предполагается, что: а) реальный объем молекул настолько мал по сравнению с общим объемом газа, что им можно пренебречь, и б) между молекулами не существует сил притяжения и отталкивания. Оба эти предположения справедливы (приблизительно) лишь при очень низких давлениях и высоких температурах.

Однако имеются явные признаки того, что молекулы обладают значительным эффективным объемом, о чем свидетельствуют данные, полученные при изучении кристаллического состояния. В жидком состоянии молекулы должны занимать почти тот же объем, что и в твердом состоянии, поскольку различие между их плотностями мало. Тот факт, что жидкости и твердые вещества мало сжимаемы, доказывает, что между молекулами, находящимися на определенном близком расстоянии друг от друга, существуют большие силы отталкивания (обусловленные отталкиванием между внешними электронными слоями молекул). Несомненно, что в газообразном состоянии молекулы имеют такой же объем, как в жидком и твердом состоянии.

С другой стороны, между молекулами должны существовать и силы притяжения, поскольку без них жидкое состояние не отличалось бы от газообразного (жидкости, как и газы, стремились бы занять весь имеющийся в их распоряжении объем). Следовательно, необходимо допустить существование сил притяжения, когда молекулы находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, и сил отталкивания, когда молекулы сильно сближены.

Чтобы уравнение состояния идеальных газов было применимо к реальным газам, Ван-дер-Ваальс * (1873) ввел в него два поправочных члена. Чтобы учесть собственный объем молекул, из объема V , занимаемого идеальным газом, нужно вычесть постоянную b . (Как показывает более точное рассмотрение, поправка на объем b не равна реальному объему молекул, а примерно в 4 раза больше него.) На существование сил притяжения между молекулами указывает уже отмеченный факт, что при давлениях выше 1 атм реальный объем газа меньше, чем объем, вычисленный для идеального газа. Газ ведет себя так, как если бы он находился под большим давлением, чем эффективное давление p . Поэтому необходимо ввести также поправку на давление a/V^2 . Предполагается, что частично молекулы газа соединены по две слабыми силами притяжения. Хотя спаренные молекулы непрерывно образуются и исчезают, в любой момент существует определенная концентрация этих пар, которые, как и простые молекулы, вносят свою долю в давление газа. Поскольку число молекул газа обратно пропорционально его объему, число пар (согласно закону действия масс) должно быть пропорционально $1/V^2$. Если коэффициент пропорциональности обозначить a , то получим *уравнение состояния Ван-дер-Ваальса*:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT.$$

* Ж. Д. Ван-дер-Ваальс (1837—1923), голландский физик. Был профессором физики в Амстердаме; лауреат Нобелевской премии 1910 г.

Таблица 23

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА 1 МОЛЯ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА
ПРИ 40° В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

| Давление p , атм | Объем V , см ³ | | |
|--------------------|-----------------------------|--|--|
| | измерено | вычислено по уравнению $pV = RT$ | вычислено по уравнению Ван-дер-Ваальса |
| 1 | 25 574 | 25 705 | 25 597 |
| 10 | 2 449 | 2 571 | 2 471,3 |
| 50 | 380 | 513 | 395 |
| 100 | 69,3 | 256,7 | 88,4 |
| 500 | 44,0 | 51,3 | 59,4 |
| 1000 | 40,0 | 25,7 | 54,2 |

Постоянные a и b вычисляются из критических констант. В табл. 23 приведены объемы V 1 моля двуокиси углерода при различных давлениях и температуре 40°, найденные экспериментально, а также значения, вычисленные по уравнению состояния идеальных газов и по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Как видно, значения V , вычисленные с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, не очень точны, особенно при высоких давлениях (другими словами, величины a и b не являются постоянными). Известны и другие уравнения состояния с большим числом эмпирических параметров, которые описывают поведение реальных газов более точно, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Эти уравнения используются при инженерных расчетах. Однако уравнение состояния Ван-дер-Ваальса важно, поскольку оно основано на правильных физических предпосылках о причинах отклонения реальных газов от идеального поведения и о взаимном переходе между газами и жидкостями. В частности, с помощью теории Ван-дер-Ваальса впервые было выявлено существование слабых сил притяжения между молекулами сильно сжатых газов и жидкостей.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени по отношению к V . Следовательно, для каждого давления p и температуры T оно приводит либо к трем значениям, либо к одному значению молярного объема V . На рис. 60 приведено несколько изотерм двуокиси углерода, вычисленных с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Сходство с изотермами, определенными экспериментально (рис. 59), качественно хорошее. При температуре 50° (объем V большой, a/V^2 становится малым, а b незначительна) форма изотермы приближается к равносторонней гиперболы, а изотерма при 100° имеет почти такую же форму. Равносторонняя гипербола соответствует изменению pV , согласно закону Бойля — Мариотта. Таким образом, закон Бойля — Мариотта является частным случаем уравнения Ван-дер-Ваальса. Поэтому правильнее говорить не об идеальных газах, а об идеальном состоянии, которое может достигаться любым газом в определенных условиях температуры и давления.

Заштрихованная площадь на рис. 60 представляет (как и на рис. 59) область сосуществования газа и жидкости. Изотермы Ван-дер-Ваальса пересекают прямую сосуществования газ — жидкость в трех точках (например, L , H и F на изотерме при —50°). Физический смысл точек L и F (соответствующих точкам C и B на рис. 59) был рассмотрен выше (стр. 135); точка H не имеет физического смысла. Однако условия, соответствующие отрезкам изотермы Ван-дер-Ваальса из заштрихованного участка рис. 60, могут быть осуществлены экспериментально (см. стр. 144).

Эффект Джоуля — Томсона. Согласно кинетической теории газов, кинетическая энергия молекул идеального газа не зависит от объема. Если газ (например, воздух), находящийся в сосуде почти в идеальных условиях (при атмосферном давлении), может выходить из него в эвакуированный сосуд, то его температура не изменяется (см. опыт Гей-Люссака и Джоуля, описанный на стр. 42).

Иначе ведут себя реальные газы. Когда газ расширяется через узкое отверстие от высокого давления (100—200 *атм*) до низкого давления (например, 1 *атм*), температура понижается (Джоуль * и Томсон, 1852). Таким образом ведут себя все газы, за исключением водорода и гелия, которые нагреваются при расширении.

Эффект Джоуля — Томсона обусловлен тем, что в сильно сжатых газах часть молекул связана между собой слабыми вандерваальсовыми силами. При быстром увеличении объема расстояние между молекулами увеличивается и связи между ними разрываются. В этом процессе энергия поглощается так же, как она расходуется при испарении жидкости (в жидкости молекулы тоже связаны вандерваальсовыми силами). Расход энергии происходит за счет кинетической энергии молекул газа, которая, следовательно, уменьшается; при этом газ охлаждается.

Водород и гелий при комнатной температуре находятся в состоянии, значительно отличающемся от критической точки (см. выше). Между молекулами этих газов почти не действуют силы притяжения. Поэтому при их расширении проявляется только эффект, обусловленный исчезновением отталкивания между молекулами, находящимися очень близко друг к другу благодаря высокому давлению. Вследствие этого при расширении водорода и гелия кинетическая энергия молекул возрастает и газы нагреваются. Естественно, эффект отталкивания существует и у других сжатых газов; наблюдаемый эффект охлаждения Джоуля — Томсона равен разности между двумя взаимодействиями — притяжением и отталкиванием.

При низких температурах водород и гелий при расширении охлаждаются, как и другие газы. С другой стороны, при высокой температуре обычные газы расширяются с выделением тепла. Температура, при которой происходит переход между двумя типами эффектов Джоуля — Томсона, называется *температурой инверсии*. Эта температура изменяется в зависимости от природы газа.

Эффект Джоуля — Томсона изменяется с температурой и проявляется тем больше, чем ниже температура, т. е. ближе к температуре сжижения (к температуре кипения). В случае воздуха, находящегося при 20° и 50 *атм*, расширение до 1 *атм* сопровождается охлаждением приблизительно на 12°. При более низкой температуре эффект охлаждения выражен более резко.

Применение эффекта Джоуля — Томсона при сжижении газов будет описано ниже в этой главе.

Давление паров жидкостей. Как было указано выше, при температуре ниже критической газ начинает сжижаться при определенном давлении. При определенной температуре это давление остается постоянным до тех пор, пока еще существуют пары в присутствии жидкости (горизонтальный участок *BC* на рис. 59, стр. 134). Давление, при котором пары и жидкость существуют в равновесии при данной температуре, называется *давлением пара* жидкости при этой температуре. Из рис. 59 видно, что давление пара возрастает с температурой, достигая максимально возможного значения в критической точке. Выше критической температуры, где жидкости больше не существует, понятие о давлении пара не имеет смысла.

Выражение «в равновесии» необходимо понимать так. Предположим, что определенное количество жидкости помещено в закрытый сосуд, в котором часть объема остается не занятой жидкостью. Молекулы жидкости совершают непрерывное хаотическое движение, подобно молекулам газа (но средняя длина пути намного короче). Поскольку жидкость имеет поверхность, некоторые молекулы проходят через нее в пространство над жидкостью; жидкость

* Дж. П. Джоуль (1819—1889), пивовар из Манчестера, непревзойденный экспериментатор, первым определил механический эквивалент калории. О Томсоне см. стр. 35.

испаряется. Объем паров ограничен, и число молекул в этом объеме непрерывно увеличивается, поэтому часть молекул паров, ударяющихся о поверхность жидкости, возвращается в жидкое состояние. Число возвращающихся в жидкое состояние молекул возрастает по мере увеличения их числа в занимаемом парами объеме. В определенный момент число молекул, покидающих поверхность жидкости, становится равным числу возвращающихся молекул. Создается впечатление, что жидкость больше не испаряется, а давление пара не изменяется (при постоянной температуре). Жидкость находится в равновесии с парами.

Пространство над жидкостью в этих условиях содержит максимально возможное количество паров; пары, находящиеся в равновесии с жидкостью, называются *насыщенными*. Пары жидкости называются *ненасыщенными*, когда их давление меньше максимального давления паров жидкости при той же температуре (называемой поэтому *температурой насыщения*). Жидкость в присутствии ненасыщенных паров не может существовать (разве только временно); жидкость испаряется полностью или до достижения давления насыщения и установления равновесия жидкость — пары. Разумеется, что конденсироваться (изотермически), т. е. превращаться в жидкость, могут только насыщенные пары.

Давление пара жидкости не зависит от объема сосуда, пока имеется жидкость. Оно зависит только от температуры. Если объем сосуда увеличивается или уменьшается при постоянной температуре, то часть жидкости испаряется или часть паров конденсируется до достижения нового состояния равновесия. К ненасыщенным парам применимы (приблизительно) газовые законы.

При повышении температуры давление паров жидкостей растет, что можно видеть из приведенной ниже таблицы для воды. Даже при низких температурах жидкости имеют заметное давление паров.

Таблица 24

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ВОДЫ

| Температура, °С | Давление, мм рт. ст. | Температура, °С | Давление, атм |
|-----------------|----------------------|------------------|---------------|
| 0 | 4,6 | 100 | 1 |
| 10 | 9,2 | 120 | 1,96 |
| 20 | 17,5 | 150 | 4,70 |
| 30 | 31,1 | 200 | 15,3 |
| 40 | 55,1 | 250 | 39,3 |
| 60 | 149,2 | 300 | 84,4 |
| 80 | 355,1 | 350 | 176,3 |
| 100 | 760,0 | 374 ^a | 217,0 |

^a Критическая температура.

Из табл. 24 видно, что при температуре 100° давление паров воды равно 760 мм рт. ст. (или 1 атм). *Температура кипения* жидкости — это температура, при которой давление ее паров становится равным атмосферному (в открытых сосудах) или в общем случае суммарному давлению, которое создается над поверхностью жидкости. При уменьшении давления температура кипения жидкостей также понижается. Это свойство жидкостей используется при так называемой перегонке в вакууме, часто осуществляемой в лаборатории и промышленности. Эта операция по существу представляет собой перегонку при уменьшенном давлении. При удалении воздуха из перегонного аппарата тем-

пература кипения вещества уменьшается, что особенно важно в том случае, когда вещество не выдерживает высоких температур.

По данным табл. 24 построена *кривая давления пара* рис. 61. Мы видим, как давление, медленно возрастающее при низких температурах, все больше растет с температурой, и вблизи критической точки кривая становится вертикальной прямой (логарифмическая кривая). Кривая давления пара делит диаграмму на два участка: на участке *L* может существовать только жидкость (или, временно, пересыщенные пары, см. стр. 144), на участке *V* — только ненасыщенные пары. По кривой давления пара можно найти температуру кипения жидкости при любом давлении, например при 760 мм *рт. ст.* Ненасыщенные пары, соответствующие температуре и давлению, отмеченным точкой *x*

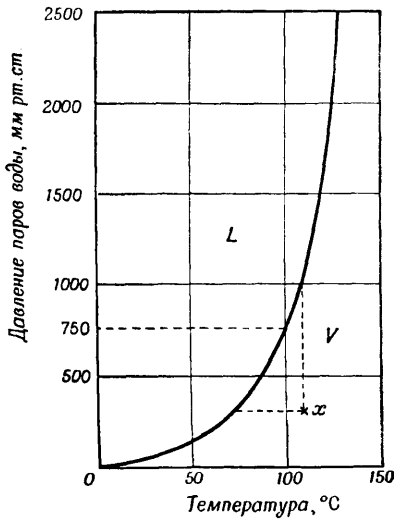


Рис. 61. Кривая давления паров воды.

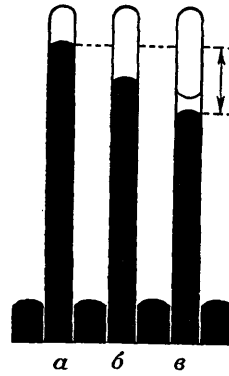


Рис. 62. Метод определения давления паров жидкости.

на участке *V*, могут превращаться в насыщенные пары и, следовательно, конденсироваться двумя путями: либо при понижении температуры (достигая, таким образом, кривой, идущей по горизонтали), либо при увеличении давления (достигая кривой, идущей по вертикали). Кривая выражает состояние равновесия жидкость — пары.

Известно несколько методов определения давления паров жидкостей. В одном из них, применимом в случае летучих жидкостей, используется ртутный манометр. Если в пустое пространство манометра внести каплю жидкости (воды или эфира), то она быстро испарится; при этом наблюдается некоторое понижение уровня столба ртути по сравнению с первоначальным уровнем (рис. 62, *а* и *б*). Если внести большее количество жидкости, то достигается точка, когда над ртутью остается тонкий слой жидкости и уровень ртути больше не понижается (рис. 62, *в*). Разность уровней ртути до и после опыта (с учетом жидкости в трубке) соответствует давлению паров жидкости (в мм *рт. ст.*).

Закон парциальных давлений Дальтона. Описание возникновения давления паров дает возможность рассмотреть закон парциальных давлений газов в их смеси, который, как и остальные газовые законы, строго применим только к идеальным газам. Возьмем сосуд емкостью 1 л, в котором находится кислород при атмосферном давлении. Если в этот сосуд ввести 1 л азота при давлении 1 *атм.*, то давление в сосуде будет равно 2 *атм.*, а парциальное давление каждого газа — 1 *атм.* Эффективный объем каждого из двух газов равен половине объема сосуда и доля давления каждого равна половине давления

смеси. *Парциальное давление каждого компонента смеси газов пропорционально доле объема, занимаемой этим компонентом.*

Воздух представляет собой смесь, состоящую в основном из трех газов — 78% азота, 21% кислорода и 1% аргона (по объему). Парциальные давления этих газов в воздухе при 1 атм следующие:

$$p_N = 0,78 \text{ атм}, p_O = 0,21 \text{ атм}, p_{Ar} = 0,01 \text{ атм}.$$

Из табл. 24 видно, что при 20° давление паров воды равно 17,5 мм рт. ст. Предположим, что в дождливый день воздух насыщен парами воды, атмосферное давление составляет 760 мм рт. ст. и температура равна 20°. В этом случае парциальное давление постоянных газов воздуха равно лишь 742,5 мм рт. ст.

Теплота испарения. При кипении какой-либо жидкости при постоянном давлении, например воды, в открытом сосуде (1 атм) расходуется тепло, хотя температура как жидкости, так и паров не изменяется (100°). *Теплотой испарения* называется количество тепла (в калориях), израсходованное на испарение 1 г жидкого или твердого вещества.

При испарении жидкости тепло затрачивается на преодоление сил притяжения между молекулами и на увеличение кинетической энергии молекул жидкости. Поскольку поглощенное при испарении жидкости тепло не вызывает повышения температуры, теплота испарения называется *скрытой теплотой* (скрытыми теплотами называют также теплоту плавления и теплоту полиморфного превращения, см. стр. 146 и 130). При конденсации паров выделяется такое же количество тепла, которое поглощается при образовании паров за счет испарения жидкости при той же температуре.

В табл. 25 приведены теплоты испарения нескольких обычных жидкостей и сжиженных газов. Как мы видим, вода имеет исключительно большую теплоту испарения. Это объясняется тем, что молекулы воды связаны между собой более прочными силами (водородные связи), чем молекулы других жидкостей, которые связаны только вандерваальсовыми силами.

Молярной теплотой испарения называется тепло, поглощенное при испарении 1 моля вещества (или произведение теплоты испарения и молекулярного веса).

Таблица 25

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ ЖИДКОСТЕЙ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ КИПЕНИЯ

| Жидкость | Теплота испарения, кал/г | Жидкость | Теплота испарения, кал/г |
|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Жидкий водород | 100 | Вода | 538,9 |
| Жидкий кислород | 51 | Этанол | 202 |
| Жидкий азот | 48 | Диэтиловый эфир | 90 |
| Жидкий хлор | 67 | Бензол | 94,5 |
| Жидкая двуокись углерода | 142 | Хлороформ | 80 |
| Жидкая ртуть | 68 | | |

Для многих веществ, температуры кипения которых выше приблизительно —100° С (173° К), существует простая зависимость между молярной теплотой испарения и абсолютной температурой кипения $T_{\text{кип}}$ (правило Трутона):

$$\frac{\text{Молярная теплота испарения}}{T_{\text{кип}}} \approx \text{const} = 21,5.$$

Правило Трутона служит для приблизительного расчета теплоты испарения, когда она не определена экспериментально, и, кроме того, для определения молекулярного

веса. Так, для бензола, температура кипения которого равна 80°C (353°K), а теплота испарения составляет $94,5 \text{ кал/г}$, молекулярный вес M определяется следующим образом:

$$\frac{M \cdot 94,5}{353} = 21,5 \quad \text{или} \quad M = \frac{21,5 \cdot 353}{94,5} = 80.$$

Вычисленное таким путем значение M хорошо совпадает с истинным значением (78). Однако было замечено, что правило Трутона неприменимо к таким жидкостям, как вода и спирты, молекулы которых соединены водородными связями (см. раздел «Вода»). Таким образом, правило Трутона может служить для выявления ассоциации молекул.

Сжижение газов. Тот факт, что на испарение жидкости расходуется тепло, часто используется для достижения низких температур.

В лаборатории для этого применяют твердую CO_2 . В этом случае наблюдается редкое явление: ее давление пара достигает 1 атм при более низкой температуре (-78°) по сравнению с температурой плавления; при температуре плавления (-57°) давление пара равно 5 атм . Поэтому твердая двуокись углерода переходит из твердого состояния непосредственно в газообразное. Это явление называется *возгонкой*. Следовательно, температура возгонки, аналогичная температуре кипения, равна -78° .

У многих других веществ, например иода и нафталина, температура плавления которых находится ниже температуры кипения, давление пара может быть высоким (но не достигает давления насыщения) при более низких температурах по сравнению с температурой плавления. В этом случае также наблюдается непосредственный переход из твердого состояния в газообразное. Это явление тоже называется *возгонкой*.

Опыт. К вентилю перевернутого баллона с двуокисью углерода прикрепляют трубку из толстой бумаги диаметром около 4 см и длиной $30\text{—}40 \text{ см}$. Ее помещают в полотняный мешок, привязанный шпагатом к отверстию баллона, как указано на рис. 63. Быстро открывают вентиль баллона и выпускают жидкую двуокись углерода в течение 1 мин . Часть двуокиси углерода мгновенно испаряется; при этом расходуется столько тепла, что остальная часть жидкости превращается в твердую двуокись углерода, напоминающую снег. Последняя легко испаряется (возгоняется), поэтому лучше всего ее хранить в сосудах Дьюара (стеклянные сосуды с двойными посеребренными стенками, образующими пространство, из которого удален воздух). Испарение твердой двуокиси углерода происходит значительно медленнее, если она спрессована в компактные блоки или кубики, известные под названием сухого льда.

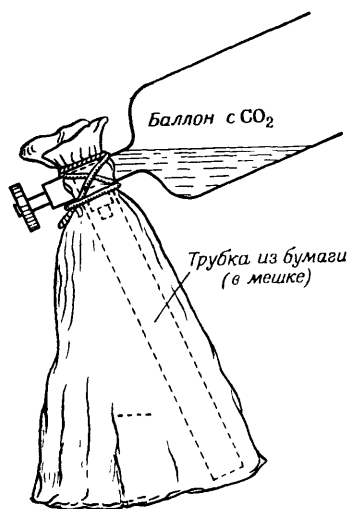
Твердая двуокись углерода используется для достижения низких температур. В лаборатории часто применяют бани из двуокиси углерода; для этого твердую двуокись углерода добавляют в жидкость с низкой температурой плавления, например ацетон или бензин, находящуюся в сосуде Дьюара. Эти бани имеют температуру -78° (до тех пор, пока содержится твердая CO_2).

Поскольку некоторые газы могут сжижаться путем сжатия только при одновременном охлаждении ниже определенной температуры, были разработаны различные приемы для сжижения газов и соответственно для достижения низких температур. При быстром испарении жидкой двуокиси серы может быть достигнута температура -65° . При испарении двуокиси углерода при пониженном давлении была достигнута температура -130° . Этой температуры достаточно для сжижения сжатого кислорода (Пикте, 1887).

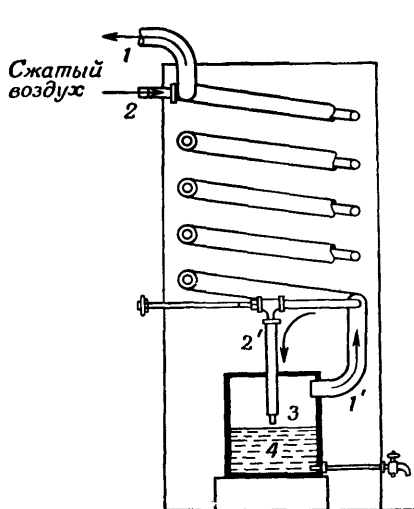
Обычные холодильные установки состоят из компрессора, холодильника (с воздухом или водой) и испарителя (расположенного в предназначенном для охлаждения пространстве). Эти три аппарата соединены герметично трубами, и вся система заполнена газом, который может быть сжижен путем сжатия при комнатной температуре [двуокись серы SO_2 , аммиак NH_3 , хлористый метил CH_3Cl или дифтордихлорметан (фреон) CF_2Cl_2]. Теплую жидкость, полученную при сжатии, охлаждают в холодильнике и затем оставляют испаряться в испарителе, после чего ее возвращают в цикл. Тепло, полученное газом в испарителе, и тепло, выделившееся в результате механической работы при сжатии, удаляют из системы с помощью холодильника.

Для сжижения газов (так называемых постоянных газов), критическая температура которых ниже комнатной температуры, используется эффект охлаждения Джоуля — Томсона. Применяемая установка показана на

рис. 64 (цикл Линде). Сжатый компрессором газ (воздух примерно до 250 атм) вводится через трубку 2 во внутреннюю трубу металлического змеевика, состоящего из двух concentрических труб. После прохождения через узкое отверстие 3 воздух расширяется в закрытом, термически изолированном приемнике 4 и одновременно охлаждается, покидая затем этот сосуд через внешнюю трубу 1 змеевика. На своем пути этот воздух охлаждает свежий



Р и с. 63. Простой способ получения твердой двуокиси углерода.



Р и с. 64. Схема установки для сжижения воздуха и других газов.

сжатый воздух из трубки 2 до тех пор, пока температура последнего не понижается настолько, что он сжижается в момент расширения. Жидкий воздух собирается в приемнике 4.

На установках такого типа можно сжижать все газы, за исключением водорода и гелия, которые проявляют при температуре окружающей среды эффект нагревания Джоуля — Томсона. Водород (температура инверсии которого равна -80°) может быть сжижен, если после сжатия он охлаждается жидким воздухом или лучше жидким азотом (т. кип. -196°) и затем расширяется (Дьюар, 1898). Гелий также можно сжижать, если предварительно его охладить жидким водородом (Каммерлинг-Оннес, 1908). Гелий имеет самую низкую температуру кипения из всех известных веществ ($4,2^\circ\text{K}$). Путем испарения гелия при низком давлении достигается температура $0,82^\circ\text{K}$ (Каммерлинг-Оннес, 1923). Исключительно низкая температура ($0,001^\circ\text{K}$) была достигнута при разманичивании некоторых парамагнитных веществ, предварительно охлажденных жидким гелием (Жиок, 1928).

Пересыщенные пары и переохлажденные жидкости. Выше были рассмотрены только системы пары — жидкость в состоянии равновесия. Как пары, так и жидкость могут существовать непродолжительное время в условиях, отличающихся от равновесных (*метастабильные* или *лабильные* состояния).

Жидкость не всегда начинает кипеть, когда она нагрета до температуры кипения, соответствующей суммарному давлению, которое действует на ее поверхность. При дальнейшем нагревании температура жидкости поднимается выше температуры кипения при данном давлении. Так, воду определенной степени чистоты (при отсутствии растворенных газов) можно нагреть при атмосферном давлении до 180° . Естественно, жидкости не могут сохраняться длительное время в перегретом состоянии. Рано или поздно они начинают очень бурно кипеть, их температура резко падает до обычной температуры кипения из-за расхода тепла на образование паров. Состояние такой пере-

гретой жидкости может быть представлено на диаграмме рис. 60 (стр. 135) любой точкой заштрихованного участка, ограниченного точками NPV_c .

Причина перегрева жидкостей следующая: образование пузырьков паров внутри жидкости, называемое кипением, определяется присутствием следов газа, адсорбированного поверхностью сосуда, особенно если она шероховата. Каждый пузырек паров начинает образовываться с мелкого пузырька газа и быстро растет вследствие испарения жидкости с поверхности этого пузырька к его внутренней части.

Явление перегрева приносит много неприятностей на практике. Его можно устранить, поместив в кипящую жидкость кусочки пористого материала (например, фаянса), которые выделяют небольшие пузырьки газа из своих пор, или капилляр, через который в жидкость пропускают слабый ток воздуха или какого-либо другого газа.

Таким же образом пары могут быть временно охлаждены или сжаты так, что они будут соответствовать той или иной точке внутри заштрихованной поверхности RPV_c рис. 60. Такие пересыщенные пары вскоре выделяют жидкость, обычно в виде капель тумана, переходя при этом в состояние равновесия пары — жидкость, представленное горизонтальной линией на рис. 59. Причина этого подобна описанной для перегретых жидкостей: конденсация паров происходит не по всей их массе, а только вокруг центров конденсации, которыми могут быть частицы пыли или газообразные ионы. Пары конденсируются также на холодных поверхностях. При конденсации выделяется количество тепла, равное теплоте испарения вещества. Этим явлением объясняется и образование тумана в природе; оно используется в камере Вильсона (см. соответствующий раздел).

Поверхностное натяжение жидкостей и явление капиллярности. Молекула внутри жидкости окружена (в среднем) постоянным числом молекул, в результате чего она притягивается равномерно во всех направлениях. Молекула на поверхности жидкости притягивается молекулами жидкости сильнее, поскольку число молекул на единицу объема в жидкости намного больше, чем в парах. По этой причине поверхность жидкости стремится сжаться до возможно меньшей площади. Капли жидкости (например, падающие в вакууме капли или небесные тела), как только это становится возможным, принимают сферическую форму, поскольку сфера из всех возможных геометрических форм имеет наименьшую поверхность при данном объеме. Такую же форму принимают и частицы паров или газов, образующиеся внутри жидкости.

Поверхностным натяжением называется сила сжатия в динах, действующая перпендикулярно на длину 1 см поверхности жидкости. Вода при 20° имеет поверхностное натяжение 72,8 *дин/см*.

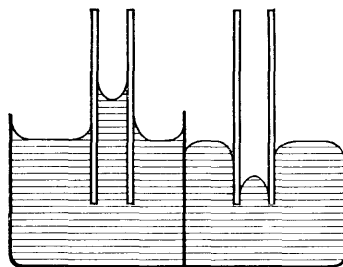
Межповерхностным натяжением называется сила, подобная поверхностному натяжению, которая устанавливается на поверхности раздела двух несмешивающихся или мало смешивающихся жидкостей. Межповерхностное натяжение, как правило, меньше самого большого натяжения двух жидкостей. Это происходит вследствие того, что молекулы двух жидкостей притягиваются через поверхность раздела, и притяжение молекул одной из жидкостей стремится уничтожить притяжение внутрь молекул другой жидкости. Чем больше притяжение между молекулами двух жидкостей, тем меньше межповерхностное натяжение. Так, между водой и нерастворимыми спиртами (которые содержат ОН-группы) притяжение велико, а поверхностное натяжение мало (10—15 *дин/см*); между водой и жидким парафином, жирами или многими пластическими материалами молекулярные силы притяжения слабы, поэтому межповерхностное натяжение между ними велико (50—60 *дин/см*).

Аналогичное явление, называемое *капиллярностью*, наблюдается и на поверхностях контакта между жидкостями и твердыми телами. Когда силы притяжения велики, жидкость «смачивает» поверхность твердого тела, т. е.

образует с ней угол контакта, вогнутый наружу. Когда силы притяжения малы, капли жидкости на твердой поверхности образуют выпуклый наружу угол. Первый случай встречается при соприкосновении воды со стеклом, второй — при соприкосновении воды с парафином или ртути с большинством твердых тел.

Если трубку малого диаметра (капиллярную трубку) ввести вертикально в жидкость, смачивающую материал этой трубки (например, стеклянную трубку в воду, спирт или органическую жидкость), то жидкость поднимается в трубке, стремясь таким путем увеличить свою поверхность. Высота жидкости в капиллярной трубке тем больше, чем меньше диаметр трубки. По высоте

Р и с. 65. Проявление поверхностного натяжения в капиллярах со смачивающей и несмачивающей жидкостями.



жидкости в капиллярной трубке можно вычислить ее поверхностное натяжение. В месте контакта жидкости и трубки поверхность жидкости искривляется, образуя *мениск*, края которого продолжают вверх по мокрой поверхности стекла (рис. 65). Ртуть, которая не смачивает стекло, наоборот, опускается в трубке так, чтобы уменьшилась ее поверхность. В этом случае мениск вогнут, так как ртуть стремится обойти как можно больше поверхность твердого тела (преобладают силы отталкивания).

Сходство между жидкостями и твердыми веществами. Выше были описаны основные характеристики твердого и жидкого состояния (стр. 34). Было отмечено также, что аморфные твердые вещества имеют характер переохлажденных жидкостей (стр. 110). Кроме того, между жидким состоянием и кристаллическим твердым состоянием (единственным, которое здесь рассматривается) не существует непрерывного перехода, как между жидким и газообразным состоянием. Явления при плавлении и затвердевании, подобные критическим явлениям, также не наблюдаются.

Устойчивую форму твердых веществ нельзя считать характерным для них свойством, с одной стороны, потому, что многие кристаллы деформируются необратимо под влиянием внешних механических воздействий (и, следовательно, являются пластическими), и, с другой стороны, потому, что многие аморфные вещества сохраняют свою внешнюю форму (случайную) длительное время.

По некоторым своим свойствам жидкости очень похожи на твердые вещества и существенно отличаются от газов. Так, *плотности* даже при низких давлениях и *сжимаемости* веществ в твердом и жидком состоянии — величины одного и того же порядка. Удельные теплоты веществ в твердом и жидком состоянии отличаются лишь немного, а при температуре плавления почти одинаковы.

Эти общие свойства обусловлены тем, что строение жидкостей в некоторых отношениях сходно со строением твердых веществ. В жидких и твердых веществах силы притяжения между структурными единицами (ионами или молекулами) не слишком различаются. Кроме того, в жидкостях каждая структурная единица окружена в среднем теми же структурными единицами (имеет то же координационное число), что и в кристалле. Различие состоит в том, что в жидкостях структурные единицы постоянно меняются друг с другом местами.

Структурные единицы в жидкостях совершают вращательные и колебательные движения по отношению друг к другу, во многом напоминающие такие движения в кристаллах, и не располагают для своих движений большой средней длиной пути свободного пробега, как в случае газов. Различие между жидкими и твердыми веществами состоит также в том, что в первых имеется некоторое количество незанятых мест, или *пустот*, вокруг структурных единиц (хотя такие пустоты, как мы это увидим, появляются и в кристаллах). Теория пустот Эйринга и Френкеля объясняет многие свойства жидкостей.

Температура плавления. Теплота плавления. Когда чистое кристаллическое соединение нагревается, то при определенной температуре — температуре плавления — оно сразу превращается в жидкость. Температура плавления зависит от давления, но значительно в меньшей степени, чем температура кипения жидкостей. Поэтому при небольших изменениях давления нет необходимости указывать давление, при котором определялась температура плавления

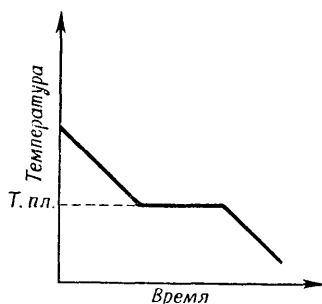


Рис. 66. Кривая охлаждения вещества (изменение температуры в зависимости от времени).

Горизонтальный участок кривой соответствует температуре плавления.

(например, обычные изменения атмосферного давления не сказываются заметно на температуре плавления веществ).

При охлаждении жидкости затвердевают при определенной температуре — *температуре затвердевания*, равной температуре, при которой плавится это вещество в твердом состоянии.

подавляющее большинство веществ обладает в твердом состоянии большей плотностью и, следовательно, меньшим объемом, чем в жидком состоянии. Вода представляет собой одно из немногих исключений из этого правила: объем льда больше, чем объем воды, образующейся при его плавлении, а повышение давления приводит к понижению температуры плавления. Поскольку различие в объеме между твердым и жидким состоянием мало, изменения объема, вызванные изменениями давления, тоже невелики. При 100 атм температура плавления льда равна $-0,72^\circ$.

Такое поведение соответствует общему закону природы — *принципу смещения равновесия* (принцип Ле Шателье, 1884), который формулируется обычно следующим образом: *если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих состояние равновесия, то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается*. Физическими факторами, от которых зависит равновесие, являются температура и давление.

В частном случае равновесия твердое вещество — жидкость увеличение давления приводит к уменьшению объема. Поэтому при увеличении давления более устойчива та фаза, которая имеет меньший удельный объем. Следовательно, в случае льда при увеличении давления образуется вода, поскольку она обладает меньшим объемом, чем лед. В случае обычных твердых веществ давление стабилизирует твердое состояние, так как в этом случае меньше объем; следовательно, температура плавления повышается.

Исключительное поведение воды объясняется особой природой связей между молекулами воды (водородные связи, см. раздел «Вода»), в то время

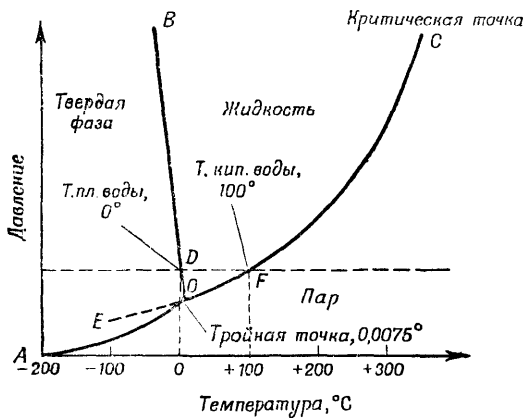
как в молекулярных кристаллах связи между молекулами обусловлены ван-дерваальсовыми силами, а в ионных кристаллах — электростатическими силами.

При плавлении поглощается тепло, *теплота плавления*. То же количество тепла выделяется при затвердевании. Теплота плавления воды равна 80 кал/г . На превращение 1 г льда при 0° в 1 г воды при 0° затрачивается такое же количество тепла, как и для повышения температуры 1 г воды от 0 до 80° . Таким образом, плавить снег для получения воды невыгодно.

Смесь льда и воды сохраняет постоянную температуру 0° до тех пор, пока имеется лед, как при введении тепла в систему, так и при удалении тепла. При охлаждении с постоянной скоростью температура жидкости понижается равномерно, пока не будет достигнута температура плавления, остается постоянной до затвердевания всей жидкости и затем снова понижается (рис. 66).

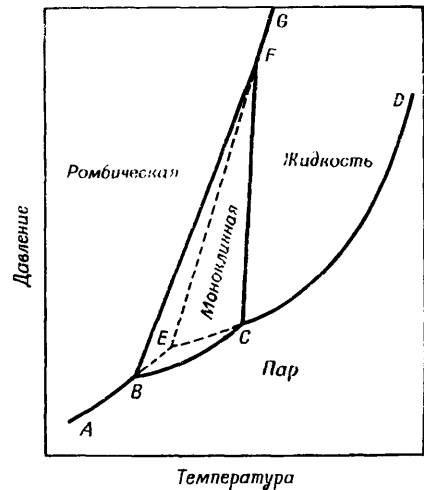
Равновесие лед — вода — пары. Выше было показано, что давление паров жидкостей, хотя и уменьшается сильно с температурой, не исчезает полностью при низких температурах. Даже у твердых веществ можно измерить давление паров, которое, естественно, ниже давления паров соответствующих жидкостей.

Представим на диаграмме (рис. 67) кривой CO изменение давления паров воды в зависимости от температуры (как и на рис. 61). Проведем на той же



Р и с. 67. Диаграмма равновесия лед — вода — пары.

Для наглядности наклоны кривых увеличены.



Р и с. 68. Равновесная диаграмма состояния серы.

диаграмме кривую AO изменения давления паров льда. Обе кривые имеют различные наклоны и кривизну, но встречаются в одной и той же точке O , называемой *тройной точкой*.

Кривая CO представляет состояние равновесия между жидким и газообразным состоянием, а кривая AO — состояние равновесия между твердым и газообразным состоянием. (Продолжение OE кривой CO представляет давление пересыщенных паров воды, т. е. неравновесное состояние.) На этой же диаграмме можно представить также равновесие между твердым и жидким состоянием с помощью кривой OB . При условии, что температура плавления мало изменяется в зависимости от давления, кривая OB представляет собой почти прямую линию. В случае воды эта кривая наклонена влево (для большей ясности наклон увеличен), для остальных веществ — вправо (см. далее диаграмму серы; рис. 68).

Поскольку твердое и жидкое состояния находятся в равновесии в тройной точке O , эта точка, несомненно, соответствует температуре плавления. Точка O не представляет, однако, температуру плавления льда при нормальных условиях (0° , 1 атм). Тройная точка O представляет единственные возможные условия температуры и давления, при которых лед, вода и пары находятся в равновесии. Эта точка соответствует температуре $+0,0075^\circ$ и давлению 4,6 мм рт. ст. При небольшом увеличении температуры или давления в равновесии будут находиться только жидкость и пары; если температура или давление понижается, то в равновесии будут находиться только твердое вещество и пары. Следует отметить, что могут существовать и неравновесные состояния, например пересыщенные пары (кривая OE). Но это состояние непродолжительно, поскольку система стремится самопроизвольно, без какого-либо внешнего воздействия достигнуть состояния равновесия.

Приведенные выше данные, полученные на основании теоретических термодинамических соображений, были проверены экспериментально. Для тройной точки воды найдены координаты $0,0075^\circ$ и 4,58 мм рт. ст.

Правило фаз. Под фазой понимают гомогенную часть системы, отделенную от остальных частей системы поверхностями или границами раздела, вблизи которых происходит внезапное изменение физических свойств. Ограниченная система может состоять из одной газообразной фазы (поскольку все газы взаимно смешиваются), но из нескольких жидких фаз (несмешивающиеся жидкости) или из нескольких твердых фаз. Степеньями свободы системы называют изменяющиеся в определенных пределах физические факторы (без изменения природы системы) — температура, давление и концентрация, которые определяют состояние равновесия системы. Под компонентами понимают отдельные вещества, которые входят в состав фаз. Так, система лед — вода — пары, рассмотренная выше, содержит один компонент — вещество H_2O .

Сформулированное Гиббсом * в 1874 г. правило фаз устанавливает число фаз (Φ), компонентов (K) ** и степеней свободы (C) какой-либо системы, находящейся в равновесии. Правило фаз выражается следующей формулой:

$$C + \Phi = K + 2.$$

Смысл степеней свободы можно объяснить с помощью рис. 67, на котором представлен случай, когда $K=1$. Система, состоящая из одной фазы — твердой, жидкой или газообразной, показана на диаграмме определенным участком. Чтобы точно определить такую систему, необходимо указать температуру и давление, так как для нахождения расположенной в одном из трех участков точки необходимы две координаты. Такая система имеет две степени свободы и называется *бивариантной системой*. Если две фазы находятся в равновесии, условия должны соответствовать какой-либо точке на кривой OA , OB или OC . Чтобы определить подобную систему, достаточно знать одно из условий — температуру или давление; другое условие, которое легко найти на диаграмме, не может изменяться без изменения первого. Эта система имеет одну степень свободы и представляет собой *моновариантную систему*. Если одновременно существуют все три фазы в точке O , система не имеет степеней свободы и представляет собой *инвариантную систему*.

Правило фаз особенно пригодно для установления состояния равновесия систем с несколькими компонентами, в которых число фаз не так легко различить, как в рассмотренном выше случае H_2O .

* Джошуа Уиллард Гиббс (1839—1903), американский физик, родился в Нью-Хейвене (шт. Коннектикут, США), преподаватель математики Йельского колледжа. Мыслитель выдающейся оригинальности, один из создателей химической термодинамики.

** Согласно строгому определению, число компонентов K представляет собой минимальное число веществ, с помощью которого можно выразить состав каждой фазы.

Рассмотрим в свете правила фаз (рис. 68) также систему с одним компонентом, систему простого вещества — серы, которая может образовать две различные твердые фазы: ромбическую серу и моноклинную серу (диморфизм, см. стр. 131). Температура плавления ромбической серы равна $112-113^\circ$, моноклинной серы 119° , а температура полиморфного превращения составляет $95,5^\circ$. Температуру плавления ромбической серы можно определить, нагревая только очень быстро, и даже в этом случае с пониженной точностью, поскольку она расположена далеко от состояния равновесия (точка E на диаграмме). Кривая AB представляет давление пара ромбической серы, кривая BC — давление пара моноклинной серы, а отрезок CD — давление пара жидкой серы. Кривая BF представляет равновесие между ромбической и моноклинной серой, а кривая CF — равновесие между моноклинной серой и жидкостью. Следует отметить, что эти кривые по указанным выше причинам наклонены вправо.

Система серы содержит три тройные точки — B , C и F . В каждой из них в равновесии находятся три фазы. Все три точки являются инвариантными, без степеней свободы и, следовательно, соответствуют постоянным давлениям и температурам. На диаграмме имеется шесть кривых, представляющих состояние равновесия между двумя фазами:

| | |
|------|-------------------------------------|
| AB | ромбическая сера — пары |
| BC | моноклинная сера — пары |
| CD | жидкость — пары |
| BF | ромбическая сера — моноклинная сера |
| FC | моноклинная сера — жидкость |
| FG | ромбическая сера — жидкость |

Эти кривые представляют шесть моновариантных систем. Зная природу двух фаз, находящихся в равновесии, можно установить, какая из этих кривых применима. Если известна одна из координат — температура или давление, можно точно установить отдельную точку, представляющую описанную систему, и тем самым полностью определить эту систему.

Каждая из четырех фаз серы занимает один участок на диаграмме состояния. Следовательно, каждая фаза представляет собой бивариантную систему, так как для точного определения какой-либо точки в каждой фазе необходимо знать две координаты — температуру и давление.

Точка F (151° и 1290 атм) показывает максимальную температуру (и соответствующее давление), до которой может существовать моноклинная сера.

Тройная точка E , находящаяся внутри треугольника, охватывающего область равновесного существования моноклинной серы, представляет состояние метастабильного равновесия. При быстром нагревании превращение ромбической серы в моноклинную не всегда происходит сразу. Температура плавления ($112-113^\circ$) выражена не очень четко из-за начала полиморфного превращения. Точка E была бы тройной точкой, если бы не происходило образования моноклинной серы. В отсутствие этой полиморфной формы диаграмма состояния становится подобной диаграмме, приведенной на рис. 67.

У п р а ж н е н и я

1. Из стального баллона объемом 40 л, в котором находится 40 кг хлора при давлении 8 атм и температуре 20° , расходуют 5 кг хлора. Каково давление оставшегося в баллоне газа?

2. Определите объем высушенного и приведенного к нормальным условиям температуры и давления (0° , 760 мм рт. ст.) влажного воздуха, содержавшегося в количестве 300 см³ в цилиндре над водой при 20° и 765 мм рт. ст.

3. В стальной баллон, в котором находится воздух при 35 атм, вводят щелочной раствор пирогаллола, поглощающий количественно кислород, и затем этот раствор удаляют (все операции выполняются без потерь газа). Каково конечное давление газа в баллоне, если температура остается постоянной? (Давление пара раствора пирогаллола не учитывать.)

4. В трубке барометра длиной 1 м уровень ртути показывает атмосферное давление $741,1$ мм рт. ст. В свободное пространство над ртутью наливают воду так, чтобы осталась микроскопическая капля жидкой воды. Определите высоту барометрического столба, если опыт проводится при 30° . Какое количество воды необходимо ввести в трубку, если ее сечение равно 2 см²?

5. Константы из уравнения Ван-дер-Ваальса для метана CH_4 имеют следующие значения: $a = 2,24$ и $b = 0,0426$. Вычислите давление 1 м³ метана при нормальных условиях температуры и давления после сжатия в стальном баллоне объемом 4 л при температуре -50° . Сравните его со значением, которое получилось бы при использовании закона идеальных газов.

6. В стальном баллоне небольшое количество воды смешивают под давлением с большим количеством гремучей смеси [66,6% H_2 и 33,3% O_2 (по объему), как образуется при электролизе воды]. Определите состав в об.% газа, который образуется при десорбции вышеуказанного насыщенного водного раствора. (Примените закон Дальтона.)

7. Хлороформ CHCl_3 имеет температуру кипения 61° . Вычислите его теплоту испарения (в *кал/г*). (Примените правило Трутона.)

8. Жидкость имеет температуру кипения 358° и теплоту испарения 68 кал/г . Вычислите молекулярный вес жидкости.

9. Эвакуированный сосуд заполнен на одну треть водой и на одну треть бензолом. Зная, что тройная точка воды находится при $0,0075^\circ$, а бензола — при $5,48^\circ$, и применяя правило фаз, определите число фаз в системе при следующих температурах: а) $-3,0^\circ$; б) $0,0075^\circ$; в) $3,0^\circ$; г) $5,48^\circ$; д) 10° . (Изменение температуры плавления льда, обусловленное давлением пара бензола, не учитывать.)

10. Сколько степеней свободы имеют системы, состоящие из следующих компонентов и фаз: а) пары — лед — вода — жидкий сероуглерод; б) пары — вода — твердый бромформ — жидкий бромформ; в) вода — твердый бромформ — жидкий бромформ; г) пары — вода — жидкий гексан; д) вода — жидкий толуол?

(Ответы см. на стр. 790—791.)

10. РАСТВОРЫ

Растворы. Концентрация. *Раствором* называется однородная смесь, состоящая из двух (или нескольких) веществ, образующих одну фазу (см. предыдущую главу). Согласно этому определению, могут существовать газообразные, жидкие и твердые растворы. Здесь будут рассмотрены только жидкие растворы.

Раствор состоит из *растворителя* и *растворенного вещества*. Последнее может быть газообразным, жидким или твердым. В растворах количество растворителя обычно намного превышает количество растворенного вещества. Если оба компонента находятся примерно в равных количествах, то такой раствор чаще называют *смесью*.

Существует много способов выражения количества растворенного вещества по отношению к растворителю, или *концентрации раствора*. Например, можно указать число граммов вещества, содержащегося в 100 г или в 1 л раствора. Для физикохимических целей концентрацию растворов удобно выражать числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора (*молярная концентрация*, или *молярность*). В других случаях необходимо указывать число молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя (*моляльная концентрация*, или *моляльность*).

В некоторых случаях соотношение между компонентами раствора или смеси удобно выражать в *мольных долях*. В растворе, состоящем из n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, молярная доля x_2 вещества определяется выражением

$$x_2 = \frac{\text{Число молей вещества}}{\text{Общее число молей}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице ($x_1 + x_2 = 1$).

Обычно объем раствора не равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества, так как часто происходит уменьшение объема.

Концентрации растворов часто определяют по какому-либо физическому свойству, например плотности, или путем химического анализа. Для растворов многих широко применяемых веществ составлены таблицы, в которых указано изменение плотности в зависимости от концентрации.

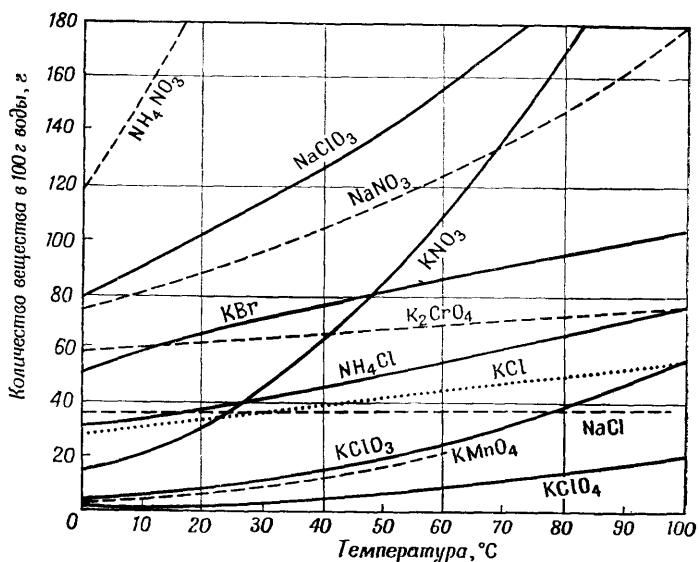
Растворимость. Жидкость может растворять различные количества вещества до тех пор, пока не достигается определенная концентрация, которая не может увеличиться, как бы долго ни продолжался контакт между раствором и оставшимся нерастворенным веществом. Достигший таким образом равновесия раствор (при определенной температуре) является *насыщенным*; концентрация вещества в насыщенном растворе называется *растворимостью*.

Растворимость веществ очень сильно зависит от их природы, природы растворителя и температуры. Так, водный раствор хлорида натрия при 20° насыщен, когда содержит 358 г NaCl в 1 л; растворимость иодида серебра равна лишь $3 \cdot 10^{-6}$ г/л. На рис. 69 приведена растворимость некоторых солей в воде между 0 и 100°. Обычно растворимость повышается с температурой, причем это изменение у одних веществ мало, у других велико.

Возникает естественный вопрос, почему некоторые вещества легко растворимы (т. е. имеют хорошую растворимость) в определенных растворителях

и трудно растворимы или нерастворимы в других. Согласно упрощенному взгляду, растворимость обусловлена общей тенденцией вещества расширяться, сравнимой со способностью газа распространяться по всему занимаемому им объему или со способностью жидкости испаряться с поверхности. Хотя это и играет, несомненно, какую-то роль при растворении, ясно, что растворитель также участвует в процессе растворения, поскольку иначе нельзя было бы объяснить неодинаковую растворимость веществ в различных растворителях.

Давно было замечено, что вещества растворяются в родственных им с химической точки зрения растворителях. Это доказывает, что между молекулами или ионами растворенного вещества и молекулами растворителя образуются



Р и с. 69. Кривые растворимости некоторых солей в воде.

слабые связи. Образование этих связей — экзотермический процесс, благодаря чему компенсируется энергия, затраченная на отрыв от поверхности кристалла молекул или ионов. Слабые связи между молекулами растворителя и растворенного вещества непрерывно разрываются и образуются снова, но в данных условиях существуют всегда в постоянном количестве (*сольватация*; см. стр. 106). Природа сил сольватации определяется природой кристаллической решетки вещества и природой растворителя.

В случае кристаллов с молекулярными решетками (например, кристаллы парафина и нафталина), которые растворимы в таких растворителях, как бензин и бензол, силы решетки и силы сольватации в растворе представляют собой слабые вандерваальсовы силы. В растворении таких веществ отмеченная выше тенденция к расширению, несомненно, играет большую роль. Растворение твердого насыщенного углеводорода в жидком, например в гептане, из всех типов растворения больше других напоминает испарение жидкости. Теплота растворения представляет собой разность между теплотой испарения и теплотой сольватации вещества.

В кристаллах с ионными решетками (например, кристаллы хлорида натрия и многих других солей) компенсация сильных электростатических сил решетки возможна только в том случае, если молекулы растворителя способны образовать эквивалентные силы сольватации. Молекулы воды, которые являются электрическими диполями (стр. 104), обладают большой способностью к сольватации ионов *ион-дипольными силами*. Энергии, которые осво-

бождаются при сольватации ионов, были рассмотрены выше (стр. 92). По отношению к ряду веществ вода проявляет и другой тип связи, называемый *водородной связью*. Исключительные свойства воды как растворителя будут рассмотрены ниже (см. раздел «Вода»).

Такие ионные соединения, как иодид или хлорид серебра, с трудом растворяются в воде, поскольку силы решетки в случае этих веществ больше, чем силы сольватации. В воде не могут растворяться также молекулярные кристаллы, какими являются кристаллы парафина и нафталина, так как молекулы воды сравнительно прочно связаны между собой водородными связями, и эти связи могут разорваться лишь при образовании связей той же природы и прочности с молекулами вещества. Парафин и нафталин могут образовывать лишь вандерваальсовы силы, а они слишком слабы, чтобы при их образовании разрывались водородные связи между молекулами воды.

Кристаллы с атомными решетками, например кристаллы алмаза и графита, не растворяются ни в одном растворителе, поскольку ни один из них не способен разорвать ковалентные связи этих решеток. (Такой разрыв ковалентных связей представлял бы собой химическое превращение.) По той же причине металлы не растворяются без химических превращений ни в одном растворителе (растворение щелочных металлов в жидком аммиаке обусловлено образованием слабых комплексных соединений).

Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. В 1 л воды при 20° и 1 атм растворяется 19 см³ воздуха. Растворимость газов растет с давлением и уменьшается при повышении температуры.

Коэффициентом поглощения газа (Бунзен, 1857) жидкостью называется объем газа (приведенного к температуре 0° и давлению 1 атм), который растворяется в единице объема растворителя (например, число литров газа в 1 л растворителя) при температуре опыта и давлении 1 атм. Поскольку 1 моль газа в этих условиях занимает объем примерно 22,4 л, в результате деления коэффициента поглощения на 22,4 получается концентрация растворенного газа, выраженная в *моль/л*. Приведенные ниже числовые значения дают представление о растворимости некоторых газов и о зависимости растворимости от температуры.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ ВОДОЙ
(В ЛИТРАХ ГАЗА НА 1 л ВОДЫ)

| | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | NH ₃ |
|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 0° | 0,017 | 0,023 | 0,049 | 1,71 | 58,2 |
| 30° | 0,006 | 0,013 | 0,026 | 0,66 | 8,6 (при 100°) |

Согласно закону Генри (1803), *количество газа, растворенного при постоянной температуре в определенном объеме растворителя, пропорционально давлению газа*. Если речь идет о растворении не одного газообразного вещества, а смеси газов, то в приведенном выше определении выражение *давление газа* необходимо заменить (согласно Дальтону) выражением *парциальное давление газа*. Другими словами, закон Генри применим к каждому отдельному газу независимо от давления других присутствующих газов. Поскольку коэффициент поглощения растворенного газа, как было показано выше, пропорционален молярной концентрации газа в растворе, объем каждого растворенного газа (при 0° и 1 атм) в единице объема растворителя пропорционален произведению *ар*, где *a* — коэффициент поглощения, а *p* — парциальное давление газа.

Как было показано (стр. 141), парциальные давления трех основных газов атмосферы — азота, кислорода и аргона — равны

$$p_N = 0,78 \text{ атм}, \quad p_O = 0,21 \text{ атм}, \quad p_{Ar} = 0,01 \text{ атм}.$$

Газы, входящие в состав воздуха, растворенного в 1 л (1000 см³) воды при 0° и 1 атм, согласно вышесказанному (коэффициент поглощения аргона при 0° равен 0,053), имеют следующие объемы:

| | |
|-----------|---|
| Азот: | $1000 \cdot 0,023 \cdot 0,78 = 18,72 \text{ см}^3 = 63,3\%$ |
| Кислород: | $1000 \cdot 0,049 \cdot 0,21 = 10,29 \text{ см}^3 = 34,9\%$ |
| Аргон: | $1000 \cdot 0,053 \cdot 0,01 = 0,53 \text{ см}^3 = 1,8\%$ |

Объем растворенного газа = 29,54 см³

Как можно видеть, вследствие различных коэффициентов поглощения три газа содержатся в растворенном газе в ином соотношении, чем в воздухе: содержание кислорода намного больше, а содержание азота меньше. Этот факт важен для живущих в воде организмов.

Закон Генри справедлив только для малых концентраций газов в растворе. В частности, он неприменим к таким хорошо растворимым газам, как СО₂, NH₃, SO₂, HCl и др., т. е. к тем газам, которые не растворяются без изменения своей природы, а образуют с водой химические соединения.

Как уже говорилось, растворимость газов в жидкостях уменьшается с повышением температуры. При кипячении газы почти полностью удаляются из раствора (не удаляются при кипячении газы, образующие с водой очень устойчивые химические соединения, например HCl, HBr и HI). Подобным же образом растворенный газ вытесняется почти полностью из раствора при пропускании через него в течение длительного времени какого-либо трудно-растворимого газа (например, СО₂ и NH₃ удаляются из раствора полностью током воздуха; однако галогеноводородные кислоты не удаляются).

Давление пара растворов. Закон Рауля. Давление пара раствора меньше, чем давление пара чистого растворителя. (Обсуждение ограничивается случаем, когда давление пара растворенного вещества равно нулю или пренебрежимо мало.) На основании многочисленных измерений Рауль * (1887) доказал, что *уменьшение давления пара раствора относительно давления пара растворителя прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества.* Если через p^0 и p обозначить соответственно давления паров растворителя и раствора, а через x_2 — мольную долю растворенного вещества, то закон Рауля можно записать в виде

$$p^0 - p = x_2 p^0. \quad (1)$$

Из хорошо обоснованных теоретических соображений следует, что закон Рауля применим только тогда, когда растворение происходит без изменения объема (в этом случае теплота растворения равна нулю). Такие растворы, называемые *идеальными растворами*, встречаются лишь очень редко. Тем не менее для *разбавленных растворов* отклонения от закона Рауля, как правило, настолько малы, что ими можно пренебречь, так что этот закон находит важное практическое применение. Одно из них — возможность определения молекулярного веса растворенного вещества.

Учитывая определение мольной доли (стр. 151) и обозначая через n_1 и n_2 соответственно число молей растворителя и число молей растворенного вещества, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (2)$$

Если раствор состоит из g_1 граммов растворителя с молекулярным весом M_1 и g_2 граммов вещества с молекулярным весом M_2 , то получаем

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1} \quad \text{и} \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad (3)$$

* Ф. М. Рауль (1830—1901), профессор химии в Гренобле (Франция).

и уравнение (2) принимает вид

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{g_2/M_2}{(g_1/M_1) + (g_2/M_2)}. \quad (4)$$

Поскольку раствор *разбавлен*, число молей n_2 мало по сравнению с n_1 , и им можно пренебречь. Тогда

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}. \quad (5)$$

Физические константы p^0 и M_1 растворителя известны (их можно найти в справочниках), массы g_1 и g_2 определяются при приготовлении раствора. Чтобы вычислить неизвестный молекулярный вес M_2 , остается измерить давление пара раствора p (точнее уменьшение давления пара $p^0 - p$). Существует несколько методов определения молекулярного веса, основанных на измерении давления пара. Однако с экспериментальной точки зрения для определения молекулярного веса проще использовать другие, более легко измеримые свойства растворов, также зависящие от давления пара раствора (см. ниже).

Закон Рауля можно сформулировать также следующим образом: давление пара растворителя в растворе прямо пропорционально мольной доле растворителя. Следовательно,

$$p = p^0 x_1,$$

где x_1 — мольная доля растворителя (всегда меньше единицы, так как $x_1 + x_2 = 1$). Отсюда вытекает, что уменьшение давления пара растворителя в растворе обусловлено кинетической причиной: поскольку число молекул растворителя в растворе в x_1 раз меньше, чем в чистом растворителе, естественно, что с поверхности раствора в равновесную паровую фазу переходит в x_1 раз меньше молекул, чем с поверхности чистого растворителя.

Повышение температуры кипения растворов. Эбулиоскопия. Как известно, растворы нелетучих веществ имеют более высокие температуры кипения, чем чистые растворители. При постоянном давлении (например, при 760 мм рт. ст.) *повышение температуры кипения разбавленного раствора пропорционально концентрации раствора*. При таких измерениях концентрацию принято выражать в молях вещества на 1000 г растворителя (моляльность, см. стр. 151).

Так, при атмосферном давлении вода кипит при 100°; раствор 34,2 г ($1/10$ моля) сахарозы (обычный чистый сахар) в 1000 г воды кипит при 100,052°; раствор удвоенной концентрации (68,4 г в 1000 г воды) кипит при 100,104°. Подобным же образом раствор 6 г ($1/10$ моля) мочевины в 1000 г воды кипит при 100,052°; раствор удвоенной концентрации кипит при 100,104° и т. д.

В результате многочисленных опытов, проведенных с различными веществами (и различными растворителями), был сделан вывод, что природа вещества не оказывает влияния, и повышение температуры кипения определяется только моляльной концентрацией вещества. *Моляльным повышением температуры кипения*, или *эбулиоскопической константой K_a* , называется повышение температуры кипения, которое происходит при растворении 1 моля вещества в 1000 г растворителя. (На практике работают с гораздо более разбавленными растворами, но измерения относят к моляльному раствору.) Следовательно, эбулиоскопическая константа воды равна 0,52°. Эбулиоскопическая константа является свойством растворителя и изменяется в зависимости от его природы, как видно из следующих данных (определенных при давлении 1 атм):

| Растворитель | Вода | Диэтиловый эфир | Хлороформ | Этиловый спирт | Бензол |
|--------------|------|-----------------|-----------|----------------|--------|
| K_a | 0,52 | 2,11 | 3,88 | 1,15 | 2,57 |

Если известны эбулиоскопическая константа растворителя и повышение температуры кипения раствора $\Delta t = t - t^0$ (где t — температура кипения

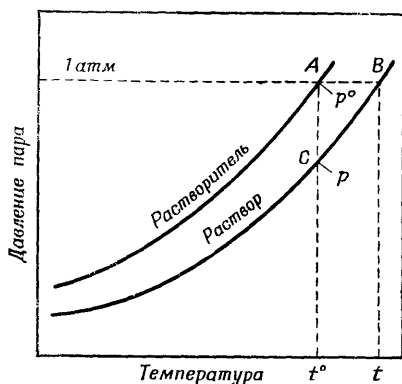
раствора, t^0 — температура кипения растворителя), то можно определить молекулярный вес M_2 растворенного вещества, используя формулу

$$\Delta t = K_3 \frac{1000g_2}{M_2g_1} \quad \text{или} \quad M_2 = K_3 \frac{1000g_2}{\Delta t g_1}, \quad (6)$$

где g_1 — вес растворителя, g ; g_2 — вес вещества, g .

Эбуллиоскопический метод определения молекулярного веса применяется для веществ, которые не могут быть превращены в пар и для которых, следовательно, нельзя использовать метод плотности пара (стр. 39). Обычно вначале измеряют температуру кипения растворителя, затем добавляют отвешенное количество вещества и измеряют температуру кипения раствора. Для этого пользуются термометрами Бекмана, дающими показания с точностью до $0,001^\circ$.

Повышение температуры кипения растворов происходит вследствие того, что растворы обладают меньшим давлением пара, чем растворитель. Это можно доказать, если представить графически кривые давления паров растворителя и раствора (рис. 70).



Р и с. 70. Повышение температуры кипения раствора.

Поскольку температуры кипения соответствуют температурам, при которых давления паров жидкостей равны атмосферному давлению, на графике они появляются при пересечении кривых давления паров с горизонтальной (штриховой) линией. Как мы видим, температура кипения раствора t находится выше температуры кипения растворителя t^0 .

Повышение температуры кипения $\Delta t = t - t^0$ соответствует на рис. 70 расстоянию AB . Точка A показывает давление пара растворителя p^0 , а точка C — давление пара раствора p (оба значения при температуре t^0). Следовательно, расстояние AC представляет разность $p^0 - p$. Поскольку давление пара p^0 постоянно, AC пропорционально отношению $(p^0 - p)/p^0$. Кривые давления паров растворителя и разбавленных растворов в области температуры кипения почти параллельны. Поэтому для разбавленных растворов отношение расстояний AB/AC должно быть постоянным. Другими словами, повышение температуры кипения $AB (= \Delta t)$ пропорционально AC и, следовательно, $(p^0 - p)/p^0$:

$$\Delta t = K \frac{p^0 - p}{p^0}, \quad (7)$$

где K — константа пропорциональности. Подставляя значение из уравнения (5), полученного из закона Рауля, получаем

$$\Delta t = K \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}. \quad (8)$$

Включение значения M_1 (постоянный молекулярный вес растворителя) в константу K приводит к выражению

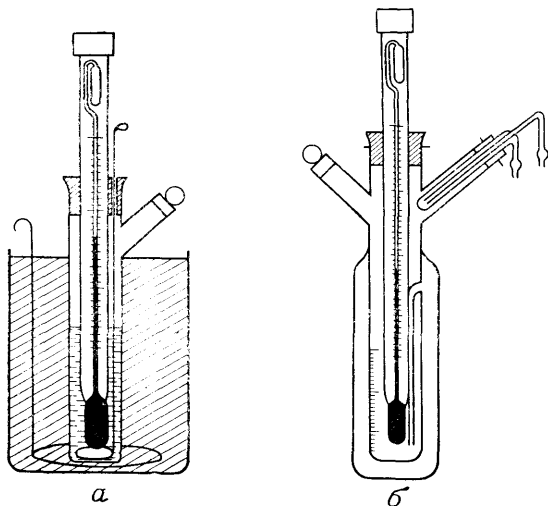
$$\Delta t = K_3 \frac{g_2}{g_1 M_2}. \quad (9)$$

Константа K_3 из этого уравнения отличается от значения из уравнения (6) только фактором 1000, что обусловлено различием в способе выражения концентраций.

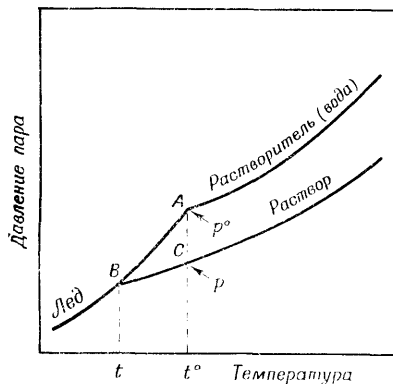
Понижение температуры плавления. Криоскопия. Температура плавления раствора ниже, чем температура плавления чистого растворителя (твердая фаза, которая выделяется вначале, представляет собой чистый растворитель). У разбавленных растворов *понижение температуры плавления пропорциональ-*

но концентрации растворенного вещества. Так, раствор, содержащий 34,2 г ($1/10$ моля) сахара в 1000 г воды, затвердевает при $-0,186^\circ$; раствор, содержащий 6 г ($1/10$ моля) мочевины, затвердевает при той же температуре; раствор, содержащий 3 г мочевины в 1000 г воды, затвердевает при $-0,093^\circ$ и т. д.

Как и в случае повышения температуры кипения, понижение температуры плавления не зависит от природы растворенного вещества. Различные вещества в одинаковых концентрациях вызывают одинаковое понижение температуры плавления. Молярным понижением температуры плавления, или криоскопической константой K_k , называется понижение, обусловленное 1 молем вещества, растворенного в 1000 г растворителя. Криоскопическая константа пред-



Р и с. 71. Приборы Бекмана для определения молекулярного веса растворенных веществ.
а — криоскопический метод; б — эбуллиоскопический метод



Р и с. 72. Понижение температуры плавления растворов.

ставляет собой свойство, характерное для растворителя, и неодинакова для различных растворителей, что можно видеть из следующих примеров:

| Растворитель | Вода | Бензол | Нафталин | Циклогексан | Камфора |
|--------------|------|--------|----------|-------------|---------|
| K_k | 1,86 | 5,12 | 7,0 | 20,2 | 40,0 |

Если обозначить температуру плавления растворителя t^0 , температуру плавления раствора t , а измеренное понижение температуры плавления исследуемого раствора $\Delta t = t^0 - t$, то получим выражение, подобное используемому в эбуллиоскопии, где параметры имеют те же обозначения:

$$\Delta t = K_k \frac{1000g_2}{M_2g_1} \quad (10)$$

или

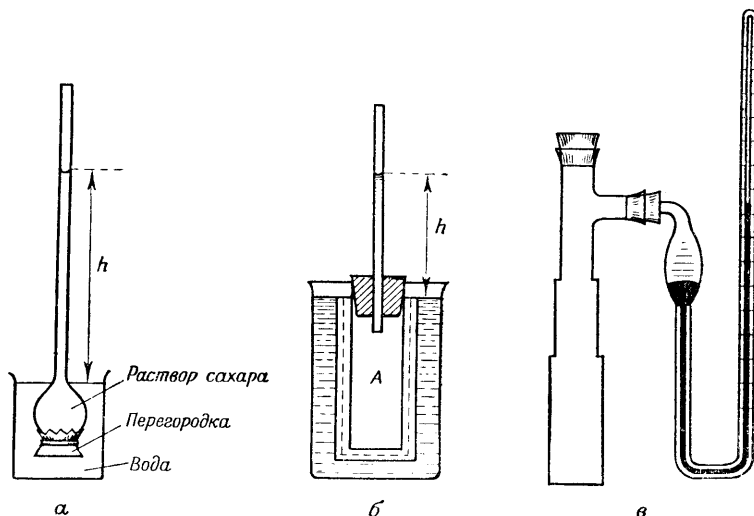
$$M_2 = K_k \frac{1000g_2}{\Delta t g_1} .$$

Криоскопический метод определения молекулярного веса широко применяется в обычной химической практике, особенно в органической химии. В этом случае температуры измеряют также с помощью термометров Бекмана большой точности (рис. 71). Камфора обладает настолько большой криоскопической константой, что понижение температуры плавления может быть определено обычными термометрами (камфора имеет т. пл. 172° , K_k равна 40°).

Понижение температуры плавления растворов происходит вследствие уменьшения их давления пара по отношению к чистому растворителю, как это видно из рис. 72.

Точка A на графике представляет температуру плавления растворителя t^0 , которой соответствует давление пара p^0 ; при температуре t^0 давление пара раствора p меньше p^0 . Уравнение (10) получено из закона Рауля путем таких же рассуждений, как и для эбулиоскопии.

Осмоз и осмотическое давление. Явление, одновременно любопытное и важное своим применением, происходит в том случае, когда два раствора с *неравными концентрациями* (или раствор и чистый растворитель) разделены перегородкой (особого рода): растворитель через мембрану проникает из разбавленного раствора в концентрированный раствор. Это явление, впервые наблюдавшееся в 1748 г., было названо *осмосом*.



Р и с. 73. Осмотические ячейки или осмометры.

a — осмотическая ячейка, в которой используется животная мембрана; b — осмотическая ячейка, представляющая собой сосуд из пористого фарфора, пропитанного ферроцианидом меди; v — осмометр, предназначенный для прямого измерения осмотического давления.

Осмоз происходит тогда, когда перегородка пропускает молекулы растворителя, но задерживает молекулы растворенного вещества. Такая перегородка называется *полупроницаемой*.

Явление осмоса можно иллюстрировать, например, с помощью прибора, изображенного на рис. 73, a . Этот прибор состоит из полукруглой воронки с длинной трубкой, у горла которой привязана животная мембрана, лучше всего свиной мочевой пузырь. В воронку вводят насыщенный раствор сахара в воде и затем погружают ее в стакан с водой. В начале опыта обе жидкости находятся на одном уровне. Через несколько часов жидкость поднимается в трубке воронки. Такое приспособление называется *осмотической ячейкой* (или *осмометром*). Очевидно, что при проникновении воды снаружи объем жидкости в ячейке увеличивается. Вода проникает в ячейку с определенным давлением, называемым *осмотическим давлением*. Вода поднимается по трубке воронки до определенной высоты h , при которой гидростатическое давление столба жидкости становится равным осмотическому давлению. Следовательно, высота столба жидкости h является мерой осмотического давления. Осмотическое давление возрастает с температурой.

Животные мембраны не являются идеально полупроницаемыми. Намного лучше перегородки из ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Траубе, 1864), но они очень хрупки. Это затруднение было преодолено (Пфедфер, 1877) пропиткой пористого фарфорового сосуда раствором ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и погружением этого сосуда в раствор сульфата меди. Не растворимый в воде

ферроцианид меди осаждается в порах сосуда, образуя прочную ячейку (рис. 73, б). Другой экспериментальный прибор (рис. 73, в) состоит из описанной выше ячейки, сообщающейся с ртутным манометром. В этом приборе количество растворителя, проникающего в ячейку через перегородку, невелико, поэтому раствор разбавляется лишь незначительно и манометр показывает непосредственно осмотическое давление. С помощью такого прибора Пфеффер произвел многочисленные измерения осмотического давления растворов различных веществ. Более совершенные приборы могут быть использованы для измерения осмотических давлений, достигающих 270 атм.

О п ы т ы. а) Приготавливают два раствора: один из 6,25 г пентагидрата сульфата меди и другой из 5,5 г ферроцианида калия, каждый в 250 мл воды. Из этих растворов можно изготовить осмотическую ячейку, подобную приведенной на рис. 73, б, как указано выше. После осаждения ферроцианида меди ячейку тщательно промывают водой и заполняют концентрированным раствором сахара в воде.

б) Растворяют 10 г сахара в 50 мл раствора ферроцианида калия, полученного, как указано выше. С помощью капельной воронки, трубка которой сужена на пламени до диаметра капилляра, капли этого раствора вводят на дно стакана, содержащего сульфат меди. Каждая капля сразу же покрывается тонкой пленкой ферроцианида меди. Через эту пленку вода из внешнего раствора проникает внутрь капли, которая увеличивается в объеме. Через некоторое время полупроницаемая перегородка лопается, но сразу же восстанавливается за счет выпадения новой порции ферроцианида калия. Когда в каплях столько воды, что плотность жидкости внутри них становится меньше плотности внешнего раствора, они всплывают на его поверхность.

в) Жидкую полупроницаемую перегородку можно легко получить следующим образом. В капельной воронке взбалтывают около 10 г фенола с 50 мл воды. При этом образуются насыщенный раствор воды в феноле и насыщенный раствор фенола в воде. Образовавшиеся два раствора сливают отдельно. Таким же путем фенолом насыщают 50 мл концентрированного раствора нитрата кальция. Этот раствор наливают в градуированный цилиндр или в запаянную с одного конца стеклянную трубку диаметром 3—4 см и емкостью 100 мл. С помощью делительной воронки на поверхность этого раствора наливают слой фенола, насыщенного водой, толщиной 3—4 мм. Затем таким же путем на поверхность фенола наливают слой насыщенной фенолом воды толщиной 3—4 см, не допуская смешения жидкостей. Уровень фенольного слоя отмечают, наклеивая на цилиндр бумажную ленту. Через несколько часов можно видеть, что фенольный слой поднимается.

Механизм осмоса можно понять, если учесть стремление каждого раствора разбавляться или каждого вещества распределяться равномерно по всему объему растворителя, стремление, которое можно сравнить с распределением газа по всему занимаемому объему. (Согласно общему естественному принципу, все молекулярные системы стремятся к состоянию наиболее равномерного распределения или неупорядоченности, см. стр. 191.)

Если на дно вертикального цилиндра, заполненного водой, налить с помощью пипетки концентрированный раствор сульфата меди, не допуская смешивания обеих жидкостей, то через некоторое время становится заметным проникновение нижнего окрашенного слоя в верхний бесцветный слой. Спустя продолжительное время концентрация всего раствора становится однородной. Это явление, называемое *диффузией*, обусловлено тепловым движением молекул. Диффузия происходит в двух противоположных направлениях: молекулы растворенного вещества диффундируют в водный слой, а молекулы воды диффундируют в раствор, который при этом разбавляется. Следовательно, существуют давление диффузии молекул вещества и давление разбавления молекул растворителя, направленные в противоположную сторону. Если два раствора разделены полупроницаемой перегородкой, то происходит только диффузия молекул растворителя в раствор, и можно измерить давление разбавления последнего, т. е. осмотическое давление.

Тенденция растворов к разбавлению зависит от давления их паров и может наблюдаться также и при отсутствии полупроницаемой перегородки, как это показывает следующий опыт. Под колоколом (из-под которого откачан воздух) ставят два открытых сосуда: один, заполненный концентрированным раствором, а другой — чистым растворителем. Пары обеих жидкостей выде-

ляются в общее пространство над ними (вся система находится при постоянной температуре). Давление пара растворителя больше давления пара раствора даже до достижения давления насыщения паров растворителя. В сосуде с раствором происходит конденсация, или так называемая *изотермическая перегонка*. Спустя достаточно продолжительное время весь растворитель переносится в сосуд с раствором. Если вместо чистого растворителя в соответствующий сосуд поместить более разбавленный раствор, изотермическая перегонка заканчивается, т. е. достигается равновесие, в тот момент, когда жидкости в обоих сосудах имеют одинаковые давления паров. Если в обоих сосудах содержится одно и то же растворенное вещество, концентрации растворов в этих сосудах при равновесии будут одинаковыми; если в сосудах содержатся растворы различных веществ, равновесие будет достигнуто тогда, когда числа молей в обоих растворах станут равными (или, точнее, когда будут одинаковы активности веществ в обоих сосудах; см. стр. 162).

Законы осмотического давления. Используя выполненные Пфеффером измерения для растворов многочисленных веществ, Вант-Гофф * в 1887 г. установил законы осмотического давления. При постоянной температуре осмотическое давление раствора сахара в воде возрастает пропорционально концентрации, что вытекает из следующих данных (согласно Морзе и Фрэзеру):

| Концентрация c , число молей на 1000 г воды | Осмотическое давлени- е π при 25°, <i>атм</i> | Отношение π/c |
|---|---|-------------------|
| 0,1 | 2,63 | 26,3 |
| 0,2 | 5,15 | 25,7 |
| 0,3 | 7,73 | 25,8 |
| 0,4 | 10,30 | 25,7 |
| 0,5 | 12,94 | 25,9 |

Если обозначить осмотическое давление π и концентрацию c , можно написать соотношение

$$\frac{\pi}{c} = \text{const.} \quad (11)$$

Поскольку концентрация c обратно пропорциональна объему раствора, при постоянной температуре справедливо выражение

$$\pi V = \text{const.} \quad (12)$$

Очевидно, что это уравнение аналогично закону Бойля — Мариотта для идеальных газов, где вместо p находится π .

Влияние температуры на осмотическое давление можно проследить путем измерений, произведенных для раствора сахара с концентрацией 0,1 моль в 1000 г воды (или 0,1 м раствора):

| Температура | | Осмотическое давление π , <i>атм</i> | Отношение π/T |
|-------------|-------|---|-------------------|
| °С | °К | | |
| 0 | 273,1 | 2,462 | 0,0090 |
| 10 | 283,1 | 2,498 | 0,0088 |
| 20 | 293,1 | 2,590 | 0,0088 |
| 25 | 298,1 | 2,634 | 0,0088 |

* *Якоб Генрик Вант-Гофф* (1852—1911), родился в Роттердаме, был профессором химии в Утрехте, Амстердаме и Берлине. Он приобрел известность в возрасте 22 лет благодаря теоретической работе по стереохимии («Химия в пространстве») (1874). Вант-Гофф был одним из основоположников современной физической химии. Большое значение имели его работы в области термодинамики и химической кинетики. В свое время он первым из химиков стал лауреатом Нобелевской премии, которую начали присуждать с 1901 г.

Из этих данных следует, что к растворам применим также закон, аналогичный закону Гей-Люссака для идеальных газов:

$$\frac{\pi}{T} = \text{const.} \quad (13)$$

Комбинируя уравнения (12) и (13), получаем уравнение для осмотического давления, аналогичное уравнению состояния идеальных газов:

$$\pi V = RT, \quad (14)$$

где постоянная R приблизительно равна универсальной газовой постоянной (стр. 37).

Как показал Вант-Гофф, не только формальная, но и численная аналогия между уравнением (14) и уравнением состояния идеальных газов приводит к заключению, что *осмотическое давление раствора равно давлению, которое проявляло бы растворенное вещество, если бы оно было газообразным и занимало объем, равный объему раствора.*

Отсюда легко сделать вывод, что уравнение (14), как и уравнение состояния идеальных газов (см. стр. 37), можно использовать для определения молекулярных весов растворенных веществ. Метод находит широкое применение, особенно при определении молекулярных весов очень больших молекул (макромолекул), например каучука, целлюлозы и белков. Эбулиоскопический и криоскопический методы не дают хороших результатов для этих веществ, поскольку повышение температуры кипения и понижение температуры плавления у них слишком малы для точного измерения, тогда как небольшие осмотические давления могут быть измерены с достаточной точностью. Кроме того, намного легче найти полупроницаемые перегородки для макромолекул, чем для молекул обычных веществ.

Явление осмоса в живых клетках. Диффузия, осмос и осмотическое давление играют важную роль в животных и растительных организмах. Протоплазма клеток представляет собой идеальную полупроницаемую перегородку, через которую в клетку могут проникать или удаляются из нее только определенные вещества, но она непроницаема для других веществ. Так, стенки эритроцитов (красных кровяных телец) непроницаемы для хлорида натрия, но проницаемы для воды. Если эритроциты ввести в раствор хлорида натрия, осмотическое давление которого больше, чем осмотическое давление внутри клеток (*гипертонический раствор*), то вода диффундирует из клеток наружу, и клетки сжимаются. В растворе, осмотическое давление которого меньше внутреннего давления (*гипотонический раствор*), осмос происходит в противоположном направлении. Вода извне проникает в клетки, при этом они набухают. Объем клеток увеличивается до тех пор, пока их стенки не лопаются и содержимое не вытекает в окружающую жидкость. Два раствора, которые имеют одинаковое осмотическое давление независимо от состава растворенных веществ, обуславливающих это давление, называются *изотоническими* или *изоосмотическими растворами*. Жидкость крови, в которой взвешены красные кровяные тельца, — плазма крови — является изотонической с жидкостью, находящейся в красных кровяных тельцах и других клетках организма.

Когда в организм в терапевтических целях необходимо ввести водные растворы, эти растворы должны иметь осмотическое давление, равное осмотическому давлению плазмы крови, т. е. должны быть изотоническими с ней. Осмотическое давление жидкостей организма человека равно давлению 0,86%-ного раствора хлорида натрия (так называемый *физиологический раствор*). Клетки организмов холоднокровных животных являются изотоническими с более разбавленными растворами хлорида натрия (у лягушек — с 0,6%-ным раствором). Жидкости организмов низших морских животных имеют осмотическое давление, почти равное осмотическому давлению морской

воды. Осмотическое давление в организме поддерживается постоянным за счет работы почек, удаляющих избыток воды или солей.

Эти явления могут быть использованы и для определения осмотического давления в живых клетках, особенно в клетках растений. Внешняя проницаемая оболочка из клетчатки покрыта протоплазмой, которая играет роль полупроницаемой перегородки. Если такую клетку ввести в гипертонический раствор, то вода выходит изнутри через протоплазму. Протоплазменная оболочка морщится, отрываясь от оболочки из клетчатки, — происходит *плазмолиз*. Более разбавленный раствор, в котором плазмолиз прекращается, является изотоническим по отношению к жидкости, находящейся внутри клетки. При введении в гипотонические растворы клетки набухают за счет проникающей извне через протоплазменную оболочку воды. Поскольку в обычных условиях вода, поглощаемая растениями, содержит мало растворенных веществ, она проникает через оболочку и создает внутри клетки давление, которое действует на стенки клетки (*тургорность*). Это давление определяет упругость растений, особенно молодых, зеленых. Когда клетки при испарении теряют больше воды, чем проникает снаружи за счет осмоса, они теряют упругость, растение как бы увядает.

Идеальные растворы. Активности. Важно отметить, что закон Рауля и законы зависящих от него явлений (повышение температуры кипения, понижение температуры плавления и осмотическое давление растворов) соблюдаются точно только в случае *разбавленных растворов*. В более концентрированных растворах наблюдаются отклонения, которые тем больше, чем выше концентрация.

Так, при определении молекулярного веса нитробензола $C_6H_5NO_2$ (мол. вес 123) криоскопическим методом в бензоле экспериментально были получены следующие значения: 126,7 в 0,12 м, 137 в 0,5 м и 150 в 1,0 м растворе.

Чтобы устранить эти расхождения, обычно поступают следующим образом: определяют молекулярный вес при нескольких концентрациях и полученные значения линейно экстраполируют до нулевой концентрации.

Так же как для газов, которые (в определенных условиях температуры и давления) подчиняются уравнению состояния $pV = RT$, было введено понятие идеального газа, раствор, который подчиняется закону Рауля, можно определить как *идеальный раствор*.

В тех случаях, когда закон Рауля и другие вытекающие из него законы идеальных растворов неприменимы точно, их можно использовать, если вместо концентрации раствора c в соответствующие уравнения ввести величину a , называемую *активностью* и определяемую равенством

$$a = fc.$$

Как мы видим, *коэффициент активности* f представляет собой поправочный множитель, применяемый к концентрации таким образом, что величина a подчиняется законам идеальных растворов. Коэффициент f имеет значения меньше единицы и стремится к 1 в случае очень разбавленных растворов. Для растворов, которые ведут себя как идеальные растворы, $a = c$. Числовые значения a и коэффициентов активности f зависят, естественно, от единиц, в которых выражена концентрация c .

Понятие «активность» полезно для количественной оценки химических реакций, в частности химических равновесий.

Причины отклонения от законов идеальных растворов сложны. Они хорошо понятны только для одной группы соединений — сильных электролитов. Теория сильных электролитов позволяет вычислить активности из основных свойств ионов (см. главу 13). Для остальных соединений активности определяются эмпирически — путем измерения давления пара или осмотического давления растворов (см. приводимый далее пример: осмотический коэф-

фициент). Поэтому определенные таким образом активности веществ при рассмотрении химических равновесий и других реакций, протекающих в концентрированных растворах, позволяют использовать законы идеальных растворов.

Отклонения, наблюдаемые в случае растворов электролитов. Другие отклонения от законов идеальных растворов были замечены у водных растворов кислот, оснований и солей. Их изучение привело к важному химическому открытию.

Если обозначить через Δ° повышение температуры кипения, понижение температуры плавления или осмотическое давление для такого соединения, как NaCl (мол. вес $M^\circ = 23 + 35,5 = 58,5$), то можно заметить, что значения Δ больше вычисленных и соответствуют меньшим молекулярным весам, чем рассчитано. Результаты выражаются в удобной форме в виде величины i , называемой *фактором Вант-Гоффа*:

$$i = \frac{\Delta}{\Delta^\circ} = \frac{M^\circ}{M}. \quad (15)$$

Для таких солей, как NaCl, NaNO₃ и MgSO₄, при бесконечном разбавлении i стремится к предельному значению 2,0. Для K₂SO₄, CaCl₂, NaHSO₄ и других солей i стремится к 3,0, для K₃[Fe(CN)₆] — к 4,0, а для K₄[Fe(CN)₆] — к 5,0, когда концентрация очень сильно уменьшается.

Аррениус (1887) объяснил эти результаты с помощью своей теории *электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, соли, кислоты и основания при растворении в воде самопроизвольно диссоциируют на ионы; например,



Для соединений, которые образуют два иона, фактор Вант-Гоффа $i = 2,0$; для соединений, образующих три иона, $i = 3,0$ и т. д. Как было отмечено выше, повышение температуры кипения, понижение температуры плавления и осмотическое давление зависят только от числа частиц в растворе и не зависят от их природы. Такое истолкование согласуется с тем, что все соединения, которым присущи эти свойства, в водном растворе проводят электрический ток, поэтому они были названы *электролитами*. (Как будет показано ниже, теория электролитической диссоциации справедлива в отношении существования ионов в растворе, но не их образования в момент растворения; см. главу 13.)

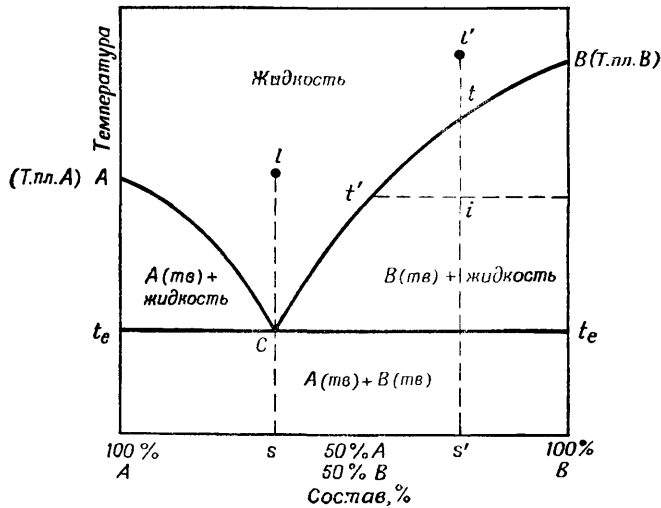
Факторы $i = 2,0$; 3,0 и т. д. представляют собой предельные значения, которые достигаются только при бесконечном разбавлении. В растворах с большими концентрациями факторы i меньше предельных значений. Для 0,1 м раствора KCl $i = 1,86$, а для 0,01 м раствора $i = 1,96$. Вследствие причин, которые будут рассмотрены далее, ионы принимают тем меньшее участие в понижении давления пара раствора, в увеличении осмотического давления и т. д., чем больше концентрация. *Осмотическим коэффициентом* f_0 называется отношение между измеренным значением i для раствора и максимальным числом ионов n при бесконечном разбавлении (2,0 для NaCl, 3,0 для K₂SO₄ и т. д.):

$$f_0 = \frac{i}{n}. \quad (16)$$

При бесконечном разбавлении $i = n$ и $f_0 = 1$. Для растворов с конечными концентрациями значения осмотического коэффициента меньше единицы. *Осмотический коэффициент представляет собой ту часть общего количества вещества, присутствующего в рассматриваемом растворе в виде свободных ионов, которая способна вызвать понижение давления пара и осмотического давления.* Часть ионов не может вызывать эти явления, так как они связаны с ионами противоположного заряда в виде пар ионов и в других состояниях.

Равновесие в системах жидкость — твердое вещество. Выше было рассмотрено равновесие пары — жидкость; теперь следует рассмотреть кратко равновесие жидкость — твердое вещество, оставляя для отдельного рассмотрения равновесие жидкость — твердое состояние металлов.

Полное описание системы жидкость — твердое вещество должно было бы учитывать и газообразную фазу, образующуюся при испарении различных компонентов. Такие системы в состоянии равновесия необходимо представлять в виде трехмерных моделей, которые действительно часто используются. Однако, поскольку во многих случаях влияние давления мало и работу проводят в открытых сосудах при атмосферном давлении, фактором давления можно пренебречь. Следовательно, при описании этих систем необходимо



Р и с. 74. Фазовое равновесие смеси двух компонентов — А и В.

учитывать только две переменные — температуру и концентрацию или состав, так что могут быть использованы обычные прямоугольные координаты.

При охлаждении жидкой смеси, состоящей из двух компонентов — А и В, твердая фаза начинает выделяться при определенной температуре — *температуре затвердевания*. Температура затвердевания зависит от концентраций компонентов А и В. Если определить ряд температур затвердевания смесей А и В, взятых в различных соотношениях, и полученные значения представить в зависимости от состава, то получится диаграмма, подобная приведенной на рис. 74. На этой диаграмме отчетливо видны две кривые — АС и ВС. Точки А и В соответствуют температурам затвердевания чистых компонентов А и В. Следовательно, при добавлении В к А и А к В их температуры затвердевания понижаются вдоль кривых АС и ВС. Если смесь содержит В меньше, чем состав, представленный точкой С, то выделяется твердая фаза, состоящая только из А; если смесь содержит В больше, чем состав точки С, то выделяется только В. При выделении этих чистых твердых фаз состав оставшейся жидкости, естественно, изменяется. Кривые АС и ВС представляют равновесия между чистыми компонентами А и соответственно В и жидкостями различного состава. Следовательно, такая диаграмма представляет собой *фазовую диаграмму*.

Кривые АС и ВС пересекаются в точке С, называемой *эвтектической точкой*, в которой обе твердые фазы — А и В — находятся в равновесии с жидкостью. *Температура* в точке С t_e — самая низкая температура, при которой может существовать жидкость. Таким образом, эвтектическая точка пред-

ставляет единственные условия температуры и состава, при которых могут находиться в равновесии три фазы. Поскольку система состоит из двух компонентов, используя правило фаз (стр. 148), можно вычислить число степеней свободы системы:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Эта степень свободы представляет собой давление. Поскольку давление постоянно, система является инвариантной в точке C , т. е. существуют только одна температура и один состав, при которых из жидкости выделяются одновременно две твердые фазы, образуя одну смесь постоянного состава — *эвтектическую смесь*. Точка C соответствует самой низкой температуре, при которой может плавиться смесь $A + B$.

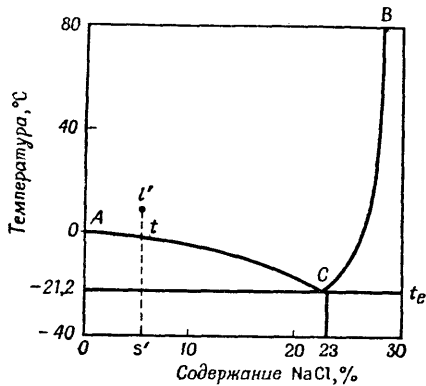
С помощью фазовой диаграммы можно предсказать поведение смеси двух (или более) компонентов при нагревании или охлаждении. Диаграмма делится на четыре части: в верхней части, ограниченной кривыми AC и CB , устойчива жидкая фаза; в нижней части, расположенной под эвтектической точкой (прямая $t_e t_e$) существуют смеси двух твердых фаз — A и B — различных составов, в том числе и эвтектическая смесь; остальные две части представляют смеси между твердыми фазами A и соответственно B и жидкими фазами $A + B$ переменного состава.

Представим себе жидкую смесь $A + B$ состава, отвечающего линии ls . При охлаждении эта смесь остается жидкой, пока не достигнет температуры t_e . При этой температуре жидкая фаза исчезает полностью, а образующаяся твердая смесь имеет состав, который соответствует точке C , т. е. это эвтектическая смесь. Рассмотрим теперь смесь состава $l's'$ при температуре, соответствующей точке l' . Если эту смесь охлаждать, то в тот момент, когда достигается температура t на кривой температур затвердевания BC , начинает выделяться компонент B . При выделении твердого вещества B оставшаяся жидкость обогащается веществом A . Если температуру уменьшать еще больше, приближаясь к точке i , то выделяется больше B , а смесь обогащается большим количеством A , так что оставшаяся жидкость имеет теперь состав, соответствующий точке l' . На самом деле точка i не может быть достигнута (как состояние равновесия) и процесс охлаждения и выделение B происходят (при сохранении равновесия между фазами) путем бесконечных изменений, т. е. практически непрерывно. Когда в результате более сильного охлаждения достигается температура t_e , начинает выделяться также компонент A ; жидкая фаза полностью исчезает, а образующаяся твердая фаза, помимо твердого вещества B , содержит эвтектическую смесь. Подобное явление происходит, естественно, и тогда, когда начальная точка расположена на диаграмме левее линии ls . В этом случае твердая фаза наряду с эвтектической смесью содержит A .

На рис. 75 показана фазовая диаграмма системы хлорид натрия — вода. Следует обратить внимание на вертикальный подъем кривой CB ; это обусловлено тем, что растворимость хлорида натрия в воде мало зависит от температуры (рис. 69). Например, если охлаждается раствор хлорида натрия, имеющий начальную концентрацию NaCl 5% и температуру около 10° (точка l'), то при температуре $t = -2,85^\circ$ (пересечение линий AC и $l's'$) начинает выделяться чистый лед. При дальнейшем охлаждении продолжает выделяться лед до достижения эвтектической температуры, равной $-21,2^\circ$. При этой температуре полностью затвердевшая смесь содержит лед и эвтектическую смесь, в состав которой входит 23% соли и 77% воды. Если же раствор хлорида натрия имеет начальную концентрацию NaCl 26% и температуру 75° , то при охлаждении сначала выпадает в осадок только соль до достижения температуры $-21,2^\circ$, когда затвердевает и эвтектическая смесь.

Описанное выше явление объясняет понижение температуры, которое наблюдается при приготовлении охлаждающих смесей. Когда смешивается колотый лед при 0° с солью, образуется жидкий раствор, и температура пони-

жается. Понижение температуры обусловлено стремлением системы достигнуть состояния равновесия. Система из льда и соли находится в равновесии не при 0° , а при температуре той точки кривой AC, которая соответствует составу раствора. Расходуемое при этом тепло представляет собой теплоту плавления льда и поступает от окружающей среды. В том случае, когда состав смеси соответствует эвтектической смеси, температура может понизиться до $-21,2^\circ$, т. е. до самой низкой температуры, которая может быть достигнута при использовании смеси льда и соли. Посыпать улицы солью, что часто делается для расплавления льда,



Р и с. 75. Фазовая диаграмма системы хлорид натрия — вода.

бесполезно, если температура ниже $-21,2^\circ$. С помощью охлаждающих смесей льда и кристаллического хлорида кальция достигается понижение температуры до -55° .

Эвтектические смеси играют большую роль в металлургии (см. главу «Металлы»).

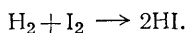
У п р а ж н е н и я

1. Сколько граммов вещества на 100 г растворителя содержит 0,35 м раствор сахара, если молекулярный вес сахарозы равен 342?
2. Удельный вес 9%-ного раствора сахарозы (мол. вес 342) в воде при 20° равен 1,034. Вычислите: а) концентрацию в г/л; б) молярность раствора; в) моляльность раствора.
3. 10%-ный раствор едкого натра при 20° имеет удельный вес 1,109. Какова молярная концентрация этого раствора?
4. Растворив 5,000 г нелетучего вещества в 100 г воды, получают раствор с давлением пара при 25° , равным 23,412 мм рт. ст. Вычислите молекулярный вес вещества. (Давление паров воды при 25° равно 23,756 мм рт. ст.).
5. Температура кипения раствора 0,60 г антрацена (мол. вес 178) в 10,0 г хлороформа повышается по сравнению с температурой кипения чистого хлороформа на $1,225^\circ$. Вычислите эбуллиоскопическую константу хлороформа.
6. Вычислите осмотическое давление л следующих водных растворов, предполагая, что все растворы имеют осмотический коэффициент $f_0 = 1$:
 - а) 0,3000 г безводного Na_2SO_4 в 1 л раствора при 20° ;
 - б) 1,0000 г BaCl_2 в 1 л раствора при 18° ;
 - в) 1,2000 г алюминиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора при 15° .
7. При растворении 0,087 г безводного K_2SO_4 в 5 г воды образуется раствор с температурой затвердевания $-0,457^\circ$. Вычислите осмотический коэффициент f_0 раствора.
8. Вычислите температуру затвердевания морской воды, в которой содержится 3,2 г солей на 100 г; состав солей следующий: 80% NaCl , 11% MgCl_2 , 5% MgSO_4 и 4% CaSO_4 . Предполагается, что все соли имеют осмотический коэффициент $f_0 = 0,855$.
9. 0,005 м водный раствор ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает понижение температуры плавления на $0,035^\circ$. Вычислите осмотический коэффициент f_0 и фактор Вант-Гоффа i этого раствора.
10. а) Раствор 0,514 г уксусной кислоты в 50 г воды дает понижение температуры плавления на $0,312^\circ$. б) Раствор 1,527 г уксусной кислоты в бензоле дает понижение температуры плавления на $1,254^\circ$. Вычислите факторы Вант-Гоффа для обоих растворов. Объясните разницу.
11. Вычислите уменьшение объема при приготовлении 1 л указанного ниже раствора, если удельный вес хлорида натрия равен 2,165, а удельный вес 10%-ного раствора хлорида натрия — 1,071 при 20° .
12. Смешивают при 20° 1 кг 12%-ного раствора NaCl (уд. вес 1,086) и 1 кг дистиллированной воды (уд. вес 0,998 при 20°). Вычислите уменьшение объема при приготовлении 6%-ного раствора, удельный вес которого при 20° равен 1,041.

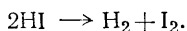
(Ответы см. на стр. 791.)

11. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

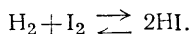
Обратимые и необратимые реакции. Существует множество реакций, которые прекращаются прежде, чем исходные вещества прореагируют полностью. Так, реакция смеси эквимольных количеств (1 моль : 1 моль) водорода и иода при нагревании в закрытом сосуде до 356° идет до тех пор, пока не образуется 80% того количества иодистого водорода, которое должно образоваться, согласно химическому уравнению



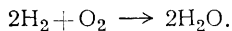
Остальные 20% остаются в виде H_2 и I_2 независимо от длительности нагревания. Если нагревать в тех же условиях при 356° иодистый водород, то он разлагается на H_2 и I_2 , но только до тех пор, пока не образуется 10% H_2 и 10% I_2 . Следовательно, протекает неполная реакция



Исходим ли мы из H_2 и I_2 или из HI , при определенной заданной температуре смесь содержит H_2 , I_2 и HI в тех же соотношениях. Указанные соотношения H_2 , I_2 и HI представляют состояние *химического равновесия*, т. е. состояние, в котором уже не происходит изменения состава смеси, если температура, а в некоторых случаях (которые будут рассмотрены ниже) и давление остаются постоянными. Такие реакции называются *обратимыми*. В обратной реакции при одинаковых условиях достигается то же состояние равновесия независимо от того, из каких исходят веществ — написанных в правой или в левой части химического уравнения. Поэтому приведенные выше уравнения объединяют обычно в одно, используя для обозначения прямой и обратной реакций две противоположно направленные стрелки:



Рассмотрим теперь реакцию другого типа, которая происходит между водородом (2 объема) и кислородом (1 объем). Если к этой смеси поднести пламя или пропустить через нее электрическую искру, то произойдет мгновенная реакция:



По окончании реакции не обнаруживается даже следов H_2 или O_2 , так как они полностью превратились в H_2O . Следовательно, эта реакция *необратима*. Однако, если вместо того, чтобы исходить из H_2 и O_2 при комнатной температуре, оба газа смешать при 2000° , значительная часть их не реагирует. Точно так же, если нагреть воду в закрытом сосуде до 2000° , часть ее разлагается на H_2 и O_2 . Итак, при высокой температуре достигается состояние равновесия, подобное равновесию между H_2 и I_2 . На основании этого можно сделать вывод, что при комнатной температуре тоже существует равновесие между H_2 , O_2 и H_2O , но количества H_2 и O_2 настолько малы, что они не могут быть обнаружены. Другими словами, вполне вероятно, что *все* реакции обратимы, но при определенных условиях равновесие смещено в одном из возможных направлений, поэтому такие реакции могут рассматриваться как необратимые.

Следует обратить внимание и на другую сторону вопроса. Смесь H_2 и O_2 может находиться при комнатной температуре длительное время; при этом

не было замечено образования воды даже в следовых количествах. И все же эта смесь не находится в равновесии, так как достаточно поджечь ее искрой или ввести в нее в качестве катализатора небольшое количество губчатой платины, чтобы образовалась вода. Таким образом, только кажется, что смесь H_2 и O_2 при комнатной температуре находится в равновесии, т. е. она находится в кажущемся равновесии. Речь идет о *метастабильном состоянии*. Молекулы H_2 и O_2 при комнатной температуре обладают большой *химической инертностью*. Эту инертность преодолевают путем нагревания до высокой температуры или введения катализатора.

Можно установить, в каком состоянии находится химическая система (т. е. вещество или смесь веществ в определенных количествах и условиях) — истинного или кажущегося равновесия. В случае истинного равновесия бесконечно малые изменения одного из условий (например, повышение температуры на один или несколько градусов) приводят к бесконечно малым изменениям соотношения веществ, находящихся в равновесии; *равновесие смещается* незначительно. В случае метастабильного состояния изменение условий либо остается без последствий, либо приводит к резкому химическому превращению — например, вызывает взрыв смеси H_2 и O_2 , в результате которого происходит почти количественное образование H_2O .

Для пояснения сказанного выше рассмотрим механическую аналогию. Стрелка аналитических весов может находиться в нулевой точке по двум причинам: либо грузы на обеих чашках одинаковы, либо колебания коромысла заторможены стопорным механизмом. В первом случае, если добавить малейший груз на одну из чашек, она наклонится. Во втором случае добавление груза остается безрезультатным до тех пор, пока не будет устранена причина торможения колебаний коромысла.

Как было показано выше, состояние равновесия можно определить также по достижению одинакового содержания компонентов, находящихся в равновесии, при прямой и обратной реакциях.

Химическое равновесие — динамическое явление. Тот факт, что в состоянии равновесия не происходит никакого химического превращения, можно объяснить двояко: либо компоненты системы совсем не взаимодействуют, либо непрерывно и одновременно протекают реакции в обоих направлениях, так что число молей веществ, которые превращаются в единицу времени при одной из реакций, равно числу молей, которые превращаются при реакции, идущей в обратном направлении. Первое объяснение справедливо для метастабильного состояния, второе — для истинного равновесия.

Чтобы лучше понять динамическое равновесие, рассмотрим обратимую реакцию:



Согласно сказанному, одновременно протекают две реакции: реакция I, в которой участвуют молекулы или атомы A и B, а продуктами реакции являются C и D, и реакция II, в которой принимают участие C и D, а образуются A и B. В соответствии с общим законом, справедливым для всех химических реакций, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Таким образом,

$$\text{Скорость реакции I} = k_1[\text{A}][\text{B}], \quad (2)$$

$$\text{Скорость реакции II} = k_2[\text{C}][\text{D}]. \quad (3)$$

Здесь величины в квадратных скобках представляют собой концентрации соответствующих реагирующих веществ. Константы пропорциональности k_1 ,

и k_2 называются константами скоростей реакций. При равновесии скорость реакции, протекающей слева направо, равна скорости реакции, протекающей в обратном направлении. Следовательно,

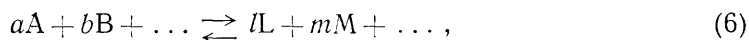
$$k_1[A][B] = k_2[C][D]. \quad (4)$$

В этом уравнении $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ — равновесные концентрации веществ. Уравнение (4) можно записать также в следующем виде:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K, \quad (5)$$

где K — константа равновесия. Вывод уравнения (5) может быть назван кинетическим доказательством закона химического равновесия. Однако в действительности уравнение (5) является следствием законов химической термодинамики, из которых оно вытекает независимо от приведенной выше аргументации, основанной на скоростях реакций. (Физический смысл констант k_1 и k_2 будет рассмотрен в главе 16.)

Закон действия масс. Уравнение (5) (без учета k_1 и k_2) представляет собой частный случай, так как в реакции (1) принимает участие только по 1 молю веществ А, В, С и D. Обратимая реакция в общем виде может быть выражена уравнением



где коэффициенты a , b , l , m — числа молей присутствующих веществ. Подобно тому как было сделано выше, получаем уравнение химического равновесия:

$$\frac{[L]^l[M]^m \dots}{[A]^a[B]^b \dots} = K. \quad (7)$$

Это уравнение является количественным выражением основного закона химического равновесия, называемого обычно *законом действия масс* (Гульдберг и Вааге*, 1864). Этот закон можно сформулировать следующим образом. *В состоянии равновесия отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций реагирующих веществ постоянно, причем каждая из концентраций взята в степени, равной числу молей вещества, участвующего в реакции.*

В числителе принято указывать концентрации веществ из правой части химического уравнения, а в знаменателе — концентрации веществ из его левой части. Поскольку первые обычно являются веществами, которые желательно получить в результате реакции, при таком написании уравнения высокий выход L, M и т. д. будет тогда, когда константа равновесия K имеет большое числовое значение.

Отсюда следует, что равновесие определяется не массами веществ, принимающих участие в реакции, а их *концентрациями* (отношениями массы к объему). Реакцию (7) правильнее было бы назвать *законом влияния концентраций на химическое равновесие* или короче *законом химического равновесия*.

Числовое значение константы равновесия K зависит, конечно, от единиц, в которых выражены концентрации веществ. Концентрации удобно выражать в *моль/л* (молярные концентрации; см. стр. 151). В этом случае константу равновесия обозначают K_c . Для реакций в газовой фазе вместо молярных концентраций часто измеряют парциальные давления газов, которые пропорциональны концентрациям. Константу равновесия при этом обозначают K_p .

Равновесные концентрации, а следовательно, и константа K изменяются с температурой, поэтому всегда необходимо указывать температуру, при

* К. Максимилиан Гульдберг (1836—1902) — профессор математики и Петер Вааге (1833—1900) — профессор химии в Осло (Норвегия).

которой измерялись равновесные концентрации. В случае реакций в газовой фазе, при которых происходит изменение объема (или, что одно и то же, изменение числа молей в ходе реакции), константа K_c изменяется также в зависимости от давления.

Практическое значение закона действия масс заключается в том, что он устанавливает взаимосвязь между концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции при достижении состояния равновесия. Независимо от количества исходных веществ А, В, . . . , а также от того, присутствуют ли образующиеся при реакции вещества L, M, . . . в первоначальной реакционной смеси, равновесные концентрации взаимосвязаны таким образом, что уравнение (7) всегда справедливо. Если известны константа равновесия какой-либо реакции при определенной температуре и начальные концентрации компонентов системы, то можно вычислить концентрации всех компонентов системы, достигшей равновесия при данной температуре.

Принцип Ле Шателье. Выше была показана (см. стр. 146) применимость этого закона в случае физического равновесия. Для химического равновесия принцип Ле Шателье * может быть сформулирован следующим образом.

Если изменить одно из условий системы, находящейся в состоянии равновесия, то равновесие смещается таким образом, что вызванное этим изменение уменьшается, насколько это возможно. Состояние равновесия зависит от трех факторов — концентрации, температуры и давления. Если повышается температура, равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла, т. е. эндотермической реакции. При увеличении концентрации или парциального давления одного из компонентов системы, находящейся в состоянии равновесия, равновесие смещается в направлении, в котором расходуетя соответствующий компонент. При увеличении давления образуется компонент с меньшим объемом (происходит реакция, при которой число молекул уменьшается). Принцип Ле Шателье может быть сформулирован иначе. *Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.* Влияние температуры и давления на равновесие можно определить количественно на основании законов термодинамики. Однако принцип Ле Шателье является полезным качественным указателем при изучении химического равновесия.

Рассмотрим несколько реакций, чтобы пояснить на примерах закон действия масс и принцип Ле Шателье. Наиболее часто встречаются равновесие в гомогенной газовой фазе, равновесие в гомогенной жидкой фазе и равновесие в гетерогенных системах (состоящих, например, из одной газовой и одной или больше твердой фазы).

Равновесие в газовой фазе без изменения числа молекул. Равновесие при реакции образования подистого водорода было обстоятельно изучено Боденштейном (1897).

Установлено, что при нагревании a молей H_2 с b молями I_2 до достижения равновесия исчезает x молей каждого вещества; следовательно, образуется $2x$ молей HI. Если объем сосуда равен v , то равновесные концентрации будут такими:

$$[H_2] = \frac{a-x}{v}, \quad [I_2] = \frac{b-x}{v}, \quad [HI] = \frac{2x}{v},$$

откуда следует

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}. \quad (8)$$

* *Анри Ле Шателье* (1850—1936) — профессор Парижской горной школы, а также Сорбонны и Французского коллежа. Проводил исследования в области цемента, химического равновесия и металлургии.

Как мы видим, v из уравнения исключается, т. е. объем не влияет на равновесие. Из химической реакции видно, что число молекул в правой и левой частях уравнения одно и то же. Поскольку объем сосуда не изменяется, давление остается постоянным и, следовательно, также не влияет на равновесие.

В ряде определений стеклянные колбы заполняли смесью H_2 и I_2 или иодистым водородом HI , запаивали на горелке и нагревали при 356° до установления равновесия. При быстром охлаждении колб до комнатной температуры скорость реакции снижалась настолько, что можно было считать, что реакция прекращается. Затем колбы разбивали и путем анализа определяли их содержимое. В одном из определений (случай $a = 1$ и $b = 1$) было найдено, что $x = 0,8036$. Подставляя эти значения в уравнение (8), получаем

$$K = \frac{4 \cdot 0,8036^2}{(1 - 0,8036)^2} = 66,97.$$

Поскольку константа равновесия K известна, можно вычислить состав смеси в состоянии равновесия для любых первоначальных значений a и b . Для этого подставляем значение константы K в уравнение (8), которое принимает вид

$$\frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} = 66,97$$

или

$$0,9403x^2 - (a+b)x + ab = 0.$$

Из двух решений этого уравнения только одно имеет физический смысл (то, для которого $x < a$ и $x < b$):

$$2x = \frac{a+b - \sqrt{(a+b)^2 - 3,761ab}}{0,9403}.$$

В ряде измерений исходили примерно из того же значения a , изменяя b от 1 до 9. Затем путем анализа определяли концентрации H_2 , I_2 и HI в смесях в состоянии равновесия при 356° и рассчитывали концентрации HI по приведенному выше уравнению. Результаты приведены в табл. 26; количество

Таблица 26

РЕАКЦИЯ: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (при 356°)

| Начальные концентрации | | Равновесные концентрации | | | |
|------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|
| H_2 a | I_2 b | $[\text{H}_2]$ $a-x$ | $[\text{I}_2]$ $b-x$ | $[\text{HI}]$ $2x$ | |
| | | | | измерено | вычислено |
| 6,63 | 2,59 | 4,12 | 0,08 | 5,02 | 4,98 |
| 6,22 | 5,71 | 1,42 | 0,90 | 9,60 | 9,55 |
| 6,41 | 10,40 | 0,57 | 4,56 | 11,68 | 11,88 |
| 6,51 | 22,49 | 0,17 | 15,96 | 12,68 | 12,71 |

каждого газа (в см^3 при 0° и 760 мм рт. ст.) пропорционально числу молей этого газа, присутствующего в смеси. Как видно из таблицы, совпадение между расчетными и экспериментальными данными очень хорошее.

Следовательно, с увеличением концентрации одного из реагирующих веществ выход образующихся при реакции веществ повышается.

При формулировке закона действия масс вместо молярных концентраций можно использовать парциальные давления газов. Если парциальные давле-

ния H_2 , I_2 и HI обозначить p_1 , p_2 и p_3 , закон действия масс приобретает вид

$$K = \frac{(p_3)^2}{p_1 p_2}. \quad (9)$$

Поскольку парциальное давление любого газа в смеси равно произведению суммарного давления $P (= p_1 + p_2 + p_3)$ и мольной доли газа [т. е. числу молей n_1 , n_2 или n_3 каждого из газов, деленному на общее число молей $n (= n_1 + n_2 + n_3)$], парциальные давления водорода, иода и иодистого водорода будут иметь следующие значения:

$$p_1 = \frac{n_1}{n} P, \quad p_2 = \frac{n_2}{n} P, \quad p_3 = \frac{n_3}{n} P,$$

так что

$$K = \frac{\left(\frac{n_3}{n} P\right)^2}{\frac{n_1}{n} P \frac{n_2}{n} P} = \frac{(n_3)^2}{n_1 n_2}. \quad (10)$$

Константа равновесия, выраженная в молярных концентрациях, парциальных давлениях или числах молей, имеет одинаковое числовое значение для всех реакций, протекающих без изменения числа молей. Как видно из уравнения (10), суммарное давление исключается; отсюда следует, что P не оказывает влияния на равновесные концентрации компонентов, а следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье и на константу равновесия.

При 356° между водородом и иодом протекает слабо экзотермическая реакция. С повышением температуры равновесие смещается в сторону образования большего количества веществ, которое происходит с поглощением тепла, т. е. образуются H_2 и I_2 . Поэтому выход HI тем выше, чем ниже температура.

Равновесие в газообразном состоянии с изменением числа молекул. 1. Реакция диссоциации. Молекулы многих веществ при нагревании обратимо разлагаются на атомы или более простые молекулы, которые при охлаждении соединяются и снова образуют исходные молекулы. Это явление, открытое одновременно Каннишаро, Коппом и Сент-Клер Девиллем (1857), можно наблюдать с помощью прибора В. Майера для определения молекулярных весов (стр. 40), измененного таким образом, что вместо объема выделяющегося газа измеряется давление P . По изменению давления P рассчитывается молекулярный вес.

При низкой температуре молекулярный вес M молекул иода I_2 равен 254. При очень высокой температуре, когда молекулы иода полностью диссоциируют на атомы, согласно реакции



молекулярный вес равен $M/2 = 127$ (атомный вес иода). При промежуточных температурах, когда диссоциирует только часть молекул I_2 , измеренные кажущиеся молекулярные веса m имеют значения между 127 и 254 и представляют по существу средние молекулярные веса всех атомов и молекул, присутствующих в смеси. В одном из таких измерений при 842° и 1 атм было найдено, что кажущийся молекулярный вес $m = 231$ (Боденштейн).

Степень диссоциации α называется та часть первоначального общего числа молекул, которая диссоциировала при достижении равновесия:

$$\alpha = \frac{\text{Число диссоциированных молекул (молей)}}{\text{Первоначальное общее число молекул (молей)}}. \quad (12)$$

Таким образом, степень диссоциации α может изменяться от 0 до 1; 100α представляют количество диссоциированных молекул, выраженное в процентах (или молей диссоциированного вещества на 100 молей исходного вещества).

Смесь после установления состояния равновесия состоит из n_1 молей I_2 и n_2 молей I . Из выражения (12) видно, что $n_2 = 2\alpha$, а $n_1 = 1 - \alpha$. Общее число молей n в состоянии равновесия равно $n_1 + n_2$, поэтому

$$n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha. \quad (13)$$

Степень диссоциации α может быть определена по кажущимся молекулярным весам m . Действительно, если исходить из 1 моля реагирующего вещества I_2 , вес которого равен M граммов ($M =$ молекулярный вес $= 254$), то вес реакционной смеси будет

$$M = (1 + \alpha)m, \quad \text{откуда} \quad \alpha = \frac{M - m}{m}. \quad (14)$$

Если в уравнение (14) ввести числовое значение данного измерения, то получим

$$\alpha = \frac{254 - 231}{231} = 0,10.$$

Итак, при 842° и 1 атм 10% исходных молекул I_2 диссоциирует на атомы.

Если степень диссоциации α известна, можно применить закон действия масс. Константа равновесия может быть выражена в зависимости от концентраций (K_c) или от парциальных давлений (K_p). Для вычисления K_c примем, что v — объем смеси в состоянии равновесия; тогда концентрации обоих компонентов будут определяться как

$$[I_2] = \frac{1 - \alpha}{v}, \quad [I] = \frac{2\alpha}{v},$$

откуда

$$\frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K_c. \quad (15)$$

Для определения константы равновесия K_p необходимо знать суммарное давление P смеси газов в момент равновесия, а также степень диссоциации α . Обе эти величины могут быть измерены с помощью видоизмененного прибора В. Майера. Если обозначить p_1 парциальное давление недиссоциированных молекул I_2 и p_2 парциальное давление атомов I в состоянии равновесия, то суммарное давление, согласно определению (стр. 153), $P = p_1 + p_2$. Суммарное давление P при равновесии выражается общим числом молей компонентов, содержащихся в данной смеси; согласно уравнению (13), $n = 1 + \alpha$. Следовательно, парциальные давления будут следующими:

$$p_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P, \quad p_2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P, \quad (16a), (16b)$$

а закон действия масс примет вид

$$\frac{(p_2)^2}{p_1} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1 + \alpha)(1 - \alpha)P} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} = K_p. \quad (17)$$

Константы равновесия K_c и K_p , естественно, имеют различные числовые значения.

Между K_c и K_p существует простая зависимость, которую можно установить следующим образом. По определению, молярная концентрация $c = n/v$, где n — общее число молей, содержащихся в объеме v . С другой стороны, согласно уравнению состояния идеальных газов [уравнение (10), стр. 38], имеем

$$P = \frac{n}{v} RT$$

и, следовательно,

$$v = \frac{nRT}{P}. \quad (18)$$

Подстановка в уравнение (15) значения ν с учетом того, что $n = 1 + \alpha$, приводит к уравнению

$$K_c = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)RT} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2) RT}, \quad (19)$$

откуда, согласно уравнению (17), следует, что

$$K_p = K_c RT. \quad (20)$$

Это выражение действительно только для системы, подобной рассматриваемой, где число молей в правой части уравнения реакции ($I_2 \rightleftharpoons 2I$) на единицу больше числа молей в левой части уравнения. Когда коэффициенты уравнения реакции показывают, что разность чисел молей в левой и правой частях уравнения равна Δn , то выражение для взаимного перевода констант равновесия принимает вид

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}. \quad (21)$$

В случае когда число молей в уравнении реакции не изменяется, например при реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, показатель степени равен нулю, и $K_c = K_p$, как было показано выше при обсуждении этой химической реакции.

Уравнение (17) показывает, что давление P входит в выражение закона действия масс. Поскольку K_p постоянна (при постоянной температуре), при повышении P α должна уменьшаться, и наоборот. Таким образом, при реакциях, в которых число молей увеличивается, повышение давления вызывает сдвиг равновесия в направлении уменьшения числа молей (и, следовательно, объема), как этого и требует принцип Ле Шателье.

Следует отметить, что в тех случаях, когда степень диссоциации α имеет малые величины, членом α^2 в знаменателе уравнения (17) можно пренебречь, так как он намного меньше единицы, так что α приблизительно обратно пропорциональна P . Этот вывод, основанный на законе действия масс, был подтвержден экспериментально.

Таблица 27

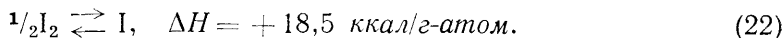
ДИССОЦИАЦИЯ ИОДА ПРИ 1000°

| Содержание I_2 , ммоль | P , атм | α | K_p [по уравнению (17)] |
|-----------------------------|--------------|----------|------------------------------|
| 1,131 | 0,5988 | 0,246 | 0,158 |
| 1,524 | 0,7767 | 0,221 | 0,159 |
| 1,958 | 0,9835 | 0,202 | 0,164 |
| 2,386 | 1,169 | 0,173 | 0,154 |

Среднее значение 0,159

В табл. 27 приводятся результаты ряда опытов, в которых проводили нагревание в кварцевых сосудах емкостью $\nu = 0,25$ л различных количеств иода при 1000° С (1273° К) и измеряли давление P . Найдено, что в пределах экспериментальной ошибки K_p остается постоянной.

2. Влияние температуры на химическое равновесие. Диссоциация молекулы иода на свободные атомы является эндотермической реакцией:



Эту химическую реакцию проводили с определенным количеством иода в кварцевом сосуде, который сообщался с манометром. Сосуд нагревали в печи при различных температурах до установления равновесия. Измеряли давление

P при каждой температуре и отсюда вычисляли α . Из табл. 28 видно, что чем выше температура, тем больше степень диссоциации и константа равновесия.

Таблица 28
ДИССОЦИАЦИЯ ИОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
(0,497 г I в сосуде емкостью 0,25 л)

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $P, \text{ атм}$ | α | K_p |
|---------------------|---------------------|------------------|----------|--------|
| 800 | 1073 | 0,732 | 0,062 | 0,0114 |
| 900 | 1173 | 0,844 | 0,117 | 0,0474 |
| 1000 | 1273 | 0,983 | 0,202 | 0,165 |
| 1100 | 1373 | 1,15 | 0,312 | 0,492 |
| 1200 | 1473 | 1,34 | 0,435 | 1,23 |

Мы видим, что повышение температуры вызывает сдвиг равновесия слева направо (стрелка \rightarrow в приведенном выше химическом уравнении). Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры благоприятствует образованию того соединения, которое поглощает тепло, т. е. продукта диссоциации.

3. Методы определения степени диссоциации. Подобно иоду, термически диссоциируют и другие вещества в газообразном состоянии, например H_2 , O_2 и Cl_2 (но при более высоких температурах; см. стр. 286), «Свободные атомы в газовой фазе», а также многие соединения, например H_2O , NH_3 и т. д. Если диссоциация какого-либо соединения происходит при высокой температуре, то степень диссоциации определяют по одному из следующих методов, разработанных Нернстом.

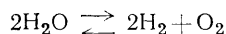
а) Метод истечения через трубку. Вещество или смесь веществ пропускают при постоянной температуре через трубку, нагреваемую электрическим током. Для достижения химического равновесия вещества пропускают через трубку довольно долго. При выходе из трубки газы проходят через капилляр, в котором резко охлаждаются, так что равновесие не может установиться, а из-за низкой температуры скорость реакции вообще очень мала. Таким образом получают смесь газов низкой температуры, например H_2 и O_2 из H_2O , того же состава, как и в момент равновесия. Эту смесь анализируют обычными методами.

б) Метод полупроницаемых стенок. Нагретый водород диффундирует через некоторые металлы, например палладий, в то время как другие газы не обладают этим свойством. Для изучения реакций, в которых одним из продуктов диссоциации является водород, в сосуд с равновесной смесью при высокой температуре вводят сосуд меньших размеров из палладия, соединенный с манометром. По росту давления в этом сосуде определяют степень диссоциации.

в) Метод нагретого катализатора. В исследуемый газ, например в пары воды, вводят платиновую проволоку, нагретую электрическим током до определенной постоянной температуры. В непосредственной близости к проволоке устанавливается равновесие диссоциации; продукты реакции диффундируют немедленно в окружающий холодный газ и не могут соединиться друг с другом. Спустя некоторое время весь газ имеет состав равновесной смеси при температуре платиновой проволоки.

г) Метод взрыва. Во время взрыва за очень короткий промежуток времени достигается очень высокая температура, при которой устанавливается равновесие. Чаще всего в последующий период охлаждения газы снова соединяются. Так, при реакции смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, происходящей в эвдиометре (см. опыт на стр. 24), газы реагируют полностью с образованием воды. Однако можно точно измерить максимальное давление при взрыве и, зная количество выделившегося при реакции тепла, вычислить степень диссоциации.

4. Диссоциация воды. Максимальная температура пламени. Если для равновесной реакции



известна степень диссоциации α (при определенной постоянной температуре), то равновесная смесь будет содержать $2(1 - \alpha)$ молей H_2O , 2α молей H_2 и α

молей O_2 . Следовательно, общее число молей в равновесной смеси будет определяться выражением

$$n = 2(1 - \alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha. \quad (23)$$

Если суммарное давление системы, находящейся в состоянии равновесия, равно P , то константа равновесия по аналогии с уравнением (17) определяется как

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} P. \quad (24)$$

Константу K_c вычисляют по уравнению (20). Таким образом были установлены следующие степени диссоциации и константы равновесия для воды при различных температурах:

| $T, ^\circ C$ | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 2000 | 2200 | 2400 |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| α | 0,00003 | 0,00081 | 0,0086 | 0,051 | 0,588 | 1,42 | 2,92 |
| K_c | $5,5 \cdot 10^{-23}$ | $2,7 \cdot 10^{-18}$ | $2,8 \cdot 10^{-15}$ | $4,9 \cdot 10^{-13}$ | $6,2 \cdot 10^{-10}$ | $8,1 \cdot 10^{-9}$ | $6,6 \cdot 10^{-8}$ |

Как мы видим, вода при температурах ниже 1000° практически не диссоциирует (равновесие сильно смещено влево), и константа K_c имеет очень малую величину. Когда H_2 и O_2 соединяются при низкой температуре, реакция практически идет до конца и кажется необратимой. При более высокой температуре, наоборот, водород и кислород не реагируют полностью.

Этот факт определяет максимальную температуру пламени. Если бы реакцию $2H_2 + O_2$ проводили даже в условиях, когда выделяющееся в результате горения тепло не передается окружающей среде, то температура не превышала бы определенного максимума, так как при более высокой температуре продукт реакции H_2O диссоциировал бы с поглощением тепла. Зная константу равновесия, можно вычислить максимальную (теоретически возможную) температуру пламени. При сжигании водорода в кислороде эта температура равна 3150° , а в воздухе — 2130° . В действительности даже при сжигании в кислороде не развивается температура 3000° , так как еще до достижения этой температуры начинается диссоциация молекул H_2 и O_2 на атомы, которая также происходит с поглощением тепла.

5. *Влияние давления на равновесие. Синтез аммиака.* Большое практическое значение имеет синтез аммиака из элементов, согласно следующей обратимой реакции:



На практике работают со смесью азота и водорода, соответствующей химическому уравнению (25), т. е. берут 1 моль N_2 и 3 моля H_2 , поскольку такая смесь дает максимальный выход аммиака. Соотношение 1 : 3 сохраняется и после частичного превращения смеси в NH_3 , так как именно при таком соотношении реагируют H_2 и N_2 . Количество образовавшегося во время реакции аммиака определяют путем анализа. Для этой реакции концентрации компонентов удобно выражать в мольных долях (см. стр. 151). Если x — мольная доля аммиака в равновесной смеси при определенных температуре и давлении, то сумма мольных долей азота и водорода будет $1 - x$. Но, поскольку азот и водород содержатся в смеси в соотношении 1 : 3, мольная доля азота x_1 и мольная доля водорода x_2 будут определяться следующим образом:

$$x_1 = \frac{1}{4}(1 - x), \quad x_2 = \frac{3}{4}(1 - x).$$

Парциальные давления p , p_1 и p_2 для NH_3 , N_2 и H_2 соответственно вычисляют, умножая мольные доли на суммарное давление $P (= p + p_1 + p_2)$. Тогда константа равновесия

$$K_p = \frac{p^2}{p_1 (p_2)^3} = \frac{(xP)^2}{\frac{1}{4}(1-x) P [\frac{3}{4}(1-x) P]^3} = \frac{4^4}{3^3} \frac{x^2}{(1-x)^4 P^2} = \frac{256x^2}{27(1-x)^4 P^2}. \quad (26)$$

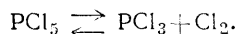
С помощью этого уравнения можно вычислить K_p , исходя из значений x , полученных экспериментальным путем. Зная K_p при различных температурах, можно вычислить молярные доли аммиака x для различных давлений. Ниже приводятся несколько значений $100x$ (число молей NH_3 в 100 молях смеси), вычисленных по уравнению (26) при двух температурах и нескольких давлениях:

| | K_p | 1 атм | 30 атм | 100 атм | 300 атм | 600 атм |
|------|-----------|-------|--------|---------|---------|---------|
| 400° | 0,000182 | 0,44 | 10,6 | 24,8 | 42,9 | 54,6 |
| 600° | 0,0000021 | 0,05 | 1,4 | 4,3 | 11,3 | 18,8 |

Эти цифры показывают возможные выходы аммиака при указанных условиях. Реакция синтеза аммиака является экзотермической ($\Delta H = -11,0$ ккал/моль). Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры происходит сдвиг равновесия в сторону реакции, протекающей с поглощением тепла, т. е. реакции разложения аммиака. С другой стороны, синтез аммиака сопровождается уменьшением объема; следовательно, давление благоприятствует реакции синтеза аммиака. Таким образом, наилучшие выходы аммиака получаются при возможно более низких температурах и более высоких давлениях. Однако при низких температурах из-за большой химической инертности N_2 скорость реакции очень мала. Для устранения этого недостатка применяют катализатор. Тем не менее для получения практически приемлемой скорости реакции нельзя использовать температуры ниже 500°. Что касается давления, то оно ограничено лишь прочностью материала, из которого изготовлено оборудование. Обычно работают при 300 атм, а по некоторым более новым способам — даже при 1000 атм. (Более подробно эта реакция описана в разделе «Аммиак NH_3 ».)

6. *Отклонения от законов идеальных газов.* Уравнения действия масс, рассмотренные выше в различных формулировках, основаны на применимости закона идеальных газов. Естественно, что отклонение от этих законов при высоких давлениях, при которых проводятся некоторые реакции, велики (см. стр. 133), поэтому полученные данные тем менее точны, чем ниже температура и выше давление. Фактически закон действия масс строго применим только для активностей, но не для концентраций. Существуют различные методы расчета с учетом отклонений от законов идеальных газов.

7. *Влияние избытка реагирующих веществ или продуктов реакции на равновесие.* Закон действия масс важен тем, что он устанавливает определенную взаимосвязь между концентрациями реагирующих веществ и их превращением при равновесии. В результате повышения концентрации одного из реагирующих веществ вследствие постоянства K_c повышается выход продуктов реакции. И, наоборот, при наличии в смеси одного из продуктов реакции равновесие смещается таким образом, что этот продукт реакции образуется в меньшем количестве. Так, если при реакции разложения хлорида фосфора(V) на хлорид фосфора(III) и хлор (приблизительно при 250°) добавить с самого начала Cl_2 , то равновесие смещается таким образом, что PCl_5 диссоциирует в меньшей степени, чем до добавления хлора:



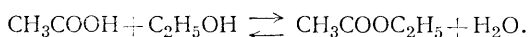
Закон действия масс в общем виде выражается формулой

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}.$$

При увеличении одного из множителей числителя величины остальных двух множителей меняются таким образом, что дробь сохраняет постоянное зна-

чение K . Если, например, повышают концентрацию хлора $[Cl_2]$, то увеличивается и знаменатель $[PCl_5]$, в то время как $[PCl_3]$ должен уменьшиться.

Равновесие в гомогенных жидких системах. Закон химического равновесия, рассмотренный на примерах реакций в газовой фазе, справедлив и для реакций, протекающих в жидких системах и даже при участии в них какого-либо твердого вещества (реакции в конденсированной фазе). Классическим примером является реакция уксусной кислоты и этилового спирта (реакция образования сложного эфира):



Первыми изучили эту реакцию Бертло и Пеан де Сен-Жиль. Полученные ими результаты Гульдберг и Вааге использовали для установления закона действия масс.

Согласно закону действия масс,

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}.$$

Если исходить из 1 моля спирта и 1 моля уксусной кислоты, то равновесная смесь содержит $\frac{2}{3}$ моля этилацетата, $\frac{2}{3}$ моля воды, $\frac{1}{3}$ моля уксусной кислоты и $\frac{1}{3}$ моля спирта. Подстановка этих значений (чисел молей, пропорциональных мольным долям) в уравнение дает $K = 4$. При вычислении с помощью этой константы равновесия равновесных концентраций этилацетата в тех случаях, когда исходят из других соотношений реагирующих веществ, чем 1 моль : 1 моль, получены следующие данные, которые хорошо совпадают с экспериментальными (в молях):

| Уксусная кислота | Этиловый спирт | Образовавшийся этилацетат | |
|------------------|----------------|---------------------------|---------|
| | | вычислено | найдено |
| 1,00 | 0,18 | 0,171 | 0,171 |
| 1,00 | 0,33 | 0,301 | 0,293 |
| 1,00 | 0,50 | 0,423 | 0,414 |
| 1,00 | 1,00 | 0,667 | 0,667 |
| 1,00 | 2,00 | 0,850 | 0,858 |
| 1,00 | 8,00 | 0,970 | 0,966 |

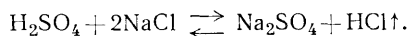
Очевидно, что для получения высокого выхода этилацетата требуется избыток спирта. При молярном отношении кислота : спирт 1 : 8 выход этилацетата достигает 96,6%. Такой же результат, естественно, будет получен, если молярное отношение кислота : спирт равно 8 : 1.

Когда работают без растворителя, как в только что описанном примере, равновесие лучше всего вычислять на основании молярных долей или чисел молей. В случае разбавленного раствора, который ведет себя как идеальный раствор, в расчетах можно применять молярные концентрации реагирующих веществ.

Обратимая реакция в конденсированной фазе протекает количественно, если удаляется один из продуктов реакции. Так, если при реакции этерификации отгоняют сложный эфир или воду или удаляют воду, добавляя в раствор какое-либо гигроскопичное вещество, то равновесие смещается в сторону образования сложного эфира и воды.

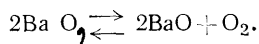
Реакция между кислотой и солью обычно приводит к установлению равновесия. Последнее может смещаться в ту или другую сторону, если один из про-

дуктов реакции (HCl) удалять из системы в свободном состоянии:



Реакция в растворе протекает практически количественно, если какой-либо из продуктов реакции нерастворим (или очень плохо растворим) и выпадает в осадок. Многие реакции, при которых образуются труднорастворимые осадки, практически идут до конца, если не считать очень незначительных количеств реагирующих веществ, остающихся в растворе. Этот факт имеет большое значение для аналитической химии (примеры см. в разделе «Произведение растворимости»).

Равновесие в гетерогенных системах. Рассмотрим реакцию термического разложения, например разложение перекиси бария на окись бария и кислород. Из трех компонентов, участвующих в этой реакции, два — твердые вещества, а третий — газообразный:



Допустим, что BaO_2 и BaO существуют и в газообразном состоянии; тогда закон действия масс можно будет записать следующим образом:

$$K_p = \frac{p_{\text{BaO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{BaO}_2}^2}.$$

Компоненты BaO_2 и BaO присутствуют и в твердом состоянии, так что их парциальные давления равны давлениям их паров, которые (при постоянной температуре) постоянны. Поэтому давления паров можно включить в константу; тогда получаем

$$p_{\text{O}_2} = K_p \frac{p_{\text{BaO}_2}^2}{p_{\text{BaO}}^2} = \text{const.}$$

Следовательно, если перекись бария нагревать в закрытом сосуде, парциальное давление выделяющегося кислорода остается постоянным (при постоянной температуре) до тех пор, пока имеется в наличии BaO_2 . Это явление похоже на давление пара жидкости. Давление кислорода в этих условиях называют *давлением диссоциации* перекиси бария. Это давление зависит от температуры. *Температурой диссоциации* называют ту температуру, при которой давление диссоциации равно 1 атм. Следовательно, эта величина аналогична температуре кипения.

Давления диссоциации перекиси бария при различных температурах следующие:

| | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 500 | 600 | 700 | 800 |
| $p, \text{мм рт. ст.}$ | 15 | 45 | 130 | 800 |

Таким образом, разложение перекиси бария в закрытой системе при постоянной температуре идет лишь до момента достижения определенного парциального давления — давления диссоциации. Если парциальное давление кислорода повышается, например при введении в систему под давлением O_2 , то часть BaO переходит в BaO_2 до установления равновесия. Если же, наоборот, кислород удаляется в свободном состоянии из сосуда, в котором нагревают BaO_2 , то последний полностью разлагается. На этом основан старый метод получения кислорода из воздуха.

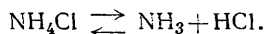
Подобным образом ведут себя при термическом разложении и многие окиси (см. получение кислорода) и другие соединения, например карбонаты кальция, магния и т. д. При применении закона действия масс к равновесным реакциям, в которых участвуют газы и твердые вещества, вообще учитывают лишь парциальные давления газовых фаз.

Упражнения

1. Смесь газов, содержащую 25% азота и 75% водорода (по объему), для синтеза аммиака при 400° и 300 атм приводят в соприкосновение с катализатором. Спустя некоторое время, достаточное для достижения равновесия, газы удаляют из каталитической среды, приводят к обычному давлению и быстро охлаждают. Полученная таким образом смесь газов содержит 43,9% (по объему) аммиака. Вычислите K_p при указанных выше условиях.

2. Определите количество кислоты, переходящей в этилацетат, если исходная смесь содержит 1 моль уксусной кислоты, 1 моль этилового спирта и 1 моль воды.

3. Твердый хлорид аммония при нагревании диссоциирует на газообразные хлористый водород и аммиак, согласно уравнению



В трех запаянных сосудах емкостью 1 л каждый содержится соответственно 0,2; 1 и 2 моля хлорида аммония. Сосуды нагревают до температуры, при которой давление в сосуде, содержащем 0,2 моля вещества, достигает $0,33 \text{ атм}$. Вычислите давление в других сосудах.

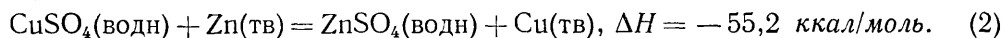
(Ответы см. на стр. 791.)

12. ТЕРМОХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Теплота реакции. Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла; в первом случае реакции называются *экзотермическими*, во втором — *эндотермическими*. Термохимия составляет тот раздел физической химии, в котором изучают изменения тепла, происходящие при химических реакциях. Выделившееся или поглощенное при химических реакциях тепло — *теплоту реакции* — измеряют в калориях или килокалориях (см. примечание на стр. 44) и относят обычно к 1 молю израсходованного или образовавшегося во время реакции вещества.

Количество тепла обычно обозначают q . Если реакция идет с изменением объема (с изменением числа молей), что часто наблюдается при реакциях, в которых участвуют газы, то необходимо различать теплоту реакции, измеренную *при постоянном давлении* (обозначается через ΔH), и теплоту реакции, измеренную *при постоянном объеме* (ΔE) (см. стр. 186).

Выделившееся тепло, т. е. тепло, потерянное системой при экзотермической реакции, берут со знаком *минус*, а поглощенное тепло, или тепло, израсходованное на систему извне, — со знаком *плюс*. Необходимо указывать температуру, при которой измеряли теплоту реакции (так как теплота реакции зависит от температуры). Следует также указывать состояние участвующих в реакции веществ — твердое (тв), жидкое (ж) или газообразное (г). Учитывая все это, можно написать, например, такие термохимические реакции:



Первая реакция означает, что 12,01 г твердого углерода (графита) при постоянном давлении реагируют с 32,00 г газообразного кислорода, образуя 44,01 г газообразной двуокиси углерода (или 22,4 л CO_2 при 0° и 1 атм); в результате этой реакции выделяется 94,00 ккал. Обозначение (водн) в реакции (2) указывает на то, что соответствующие вещества находятся в виде разбавленных водных растворов (настолько разбавленных, что при дальнейшем добавлении воды не происходит ни выделения, ни поглощения тепла).

Значения ΔH и ΔE относятся к реакциям, протекающим вправо до конца между веществами, количества которых указаны в химических уравнениях в молях.

О п ы т ы. а) В качестве *калориметра* применяют обычный термос емкостью 1 л. Необходим также термометр на 100° с ценой делений $0,1^\circ$. Его вставляют в термос через просверленную пробку таким образом, чтобы резервуар термометра находился в середине жидкости. В пробке делают еще одно широкое отверстие, в которое вводят медную проволоку, согнутую на конце в виде кольца. С помощью этой проволоки перемешивают жидкость, чтобы температура в сосуде была равномерной.

б) *Определение водного эквивалента калориметра.* Когда какое-либо теплое тело погружают в воду калориметра, повышается не только температура воды, но также и температура сосуда и термометра. Поэтому необходимо установить теплоемкость прибора, выражая ее в граммах воды, добавляемой в плюс. Для этой цели градуированным цилиндром в калориметр наливают 500 мл воды. Пользуясь лупой, отмечают начальную температуру t_1 с точностью до $0,01^\circ$. Одновременно на водяной бане в стакане нагревают 200 мл воды приблизительно до 90° и тем же термометром измеряют ее температуру (t_2). Когда температура t_2 установилась, воду из стакана быстро и осторожно, без разбрыз-

гивания, приливают к воде, имеющейся в калориметре. Воду перемешивают термометром и отмечают ее температуру каждую минуту в течение 10 мин. Наблюдаемую за это время максимальную температуру обозначают t_3 . Количество тепла, отданного теплой водой, составляет $200(t_2 - t_3)$ кал. Такое же количество тепла поглощается $500 + C$ граммами воды (где C — водный эквивалент калориметра) при повышении температуры смеси на $t_3 - t_1$ градусов. Следовательно,

$$500 + C = \frac{200(t_2 - t_3)}{t_3 - t_1}.$$

Величину C определяют несколько раз и среднее значение используют в приведенных ниже опытах.

в) *Теплота реакции разложения перекиси водорода* (см. стр. 339). 50 мл 3%-ного раствора перекиси водорода хорошо перемешивают с 450 мл воды. Отбирают 400 мл этой смеси и вливают в калориметр. Часть остатка смеси используют для количественного определения содержания H_2O_2 . Предположим, что, согласно результатам анализа, водный раствор, находящийся в калориметре, содержит 1,200 г (0,03529 моля) H_2O_2 . В течение 10 мин каждую минуту отмечают температуру t_1 по возможности с точностью до $0,01^\circ$. Точно на 11-й минуте в калориметр сразу добавляют 2 г тонкоизмельченной двуокиси марганца, приготовленной заранее на небольшом куске картона. Начиная с 12-й минуты, снова ежеминутно отмечают температуру до момента, когда она остается постоянной. Эта постоянная температура и является температурой t_2 .

Количество тепла q , выделяющегося при реакции, определяется выражением

$$q = (t_2 - t_1) 400dc + (t_2 - t_1) C,$$

где d — плотность раствора; c — удельная теплоемкость раствора. В данном случае обе эти величины приблизительно равны 1. Предположим, что измерения дали следующие результаты: $t_1 = 20,15^\circ$, $t_2 = 22,12^\circ$ и $C = 13,2$; тогда $q = -0,814$ ккал.

Молярную теплоту реакции ΔH вычисляют по уравнению

$$\Delta H = \frac{q}{\text{Число молей вещества}} = -\frac{0,814}{0,03529} = -23,3 \text{ ккал/моль.}$$

Точное значение ΔH , определенное с помощью более совершенных приборов, составляет $-22,8$ ккал/моль.

г) Этот же калориметр может служить и для определения теплот других реакций, например теплоты нейтрализации кислоты основанием, теплоты осаждения хлорида серебра при реакции $AgNO_3$ и HCl , теплоты растворения $NaNO_3$ в воде и т. д.

Для измерения теплот реакций, особенно *теплот сгорания* органических веществ, используют прочный герметичный сосуд из нержавеющей стали — так называемую калориметрическую бомбу, в которой сжигают отвешенное количество вещества под давлением кислорода 20—40 атм. Вещество поджигают стальной проволокой, через которую пропускают электрический ток; при этом вещество испаряется. Во время сгорания, которое происходит мгновенно, калориметрическую бомбу погружают в калориметр с водой (Томсен, 1851; Бергло, 1864).

С помощью калориметрической бомбы определяют теплоту реакции при постоянном объеме ΔE . Между этой величиной и теплотой реакции при постоянном давлении существует следующая зависимость:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V\Delta n,$$

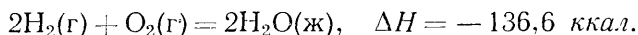
где, как это будет показано ниже, V — объем 1 моля выделяющегося при реакции газа; ΔV — изменение объема газа (рассматриваемого как идеальный) во время реакции; Δn — изменение числа молей газа во время реакции; p — давление.

Если реагирующие вещества и продукты реакции являются твердыми или жидкими, изменение объема незначительно, и им можно пренебречь. В этом случае $\Delta H = \Delta E$.

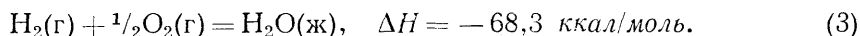
$\Delta H = \Delta E$ и тогда, когда реакция, в которой участвуют газы, протекает без изменения числа молей.

Теплотой образования называют теплоту реакции при образовании 1 моля вещества из элементов (см. существенное дополнение к этому определению на стр. 187). Так, теплота образования двуокиси углерода CO_2 — это теплота

реакции соединения углерода с кислородом, как это видно из термохимической реакции (1). Теплота реакции соединения водорода с кислородом, согласно приведенному ниже уравнению, равна

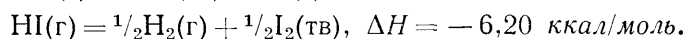
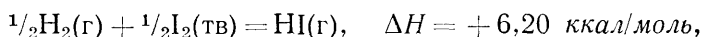


Следовательно, теплота образования воды будет



Не все вещества могут быть синтезированы из элементов в условиях, позволяющих производить калориметрические измерения. Но теплоту образования любого вещества можно определить косвенным путем — вычислить описанным ниже методом по теплотам образования других веществ, определенным непосредственно.

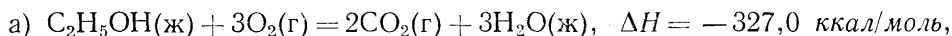
Термохимические законы. 1. Количество тепла, поглощаемого при разложении какого-либо вещества на входящие в его состав элементы, равно количеству тепла, выделяющегося при его образовании из тех же элементов (Лавуазье и Лавлас, 1780). Когда термохимическое уравнение пишут в обратном порядке, теплоту реакции оставляют той же, но указывают с обратным знаком, например



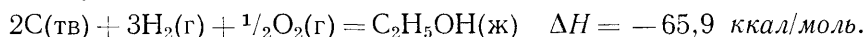
2. Закон Гесса * (1840), или закон постоянства сумм тепла, можно формулировать следующим образом: тепловой эффект ряда последовательных химических реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций с теми же самыми исходными веществами и конечными продуктами.

Непосредственным следствием этого закона является то, что термохимические реакции можно складывать и вычитать так же, как и алгебраические уравнения. Таким путем, исходя из термохимических данных, можно вычислить теплоты всех реакций, включая теплоты образования соединений из элементов. Так определяют тепло, которое выделяется или поглощается, когда вещества реагируют при 25° и 1 атм или точнее когда реагирующие вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (см. стр. 187).

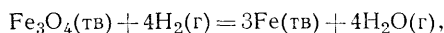
Для примера вычислим теплоту образования этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которую нельзя определить с помощью калориметра при прямом синтезе спирта из элементов. Известны следующие теплоты реакций (теплоты сгорания):



Умножая уравнение (б) на 2, а уравнение (в) на 3 и вычитая (а) из их суммы, получаем



Зная теплоты образования веществ **, участвующих в реакции, можно вычислить теплоту любой химической реакции, например



$$\Delta H = -266,9 \quad 0 \quad 0 \quad - (4 \cdot 57,8)$$

$$\Delta H = -231,2 + 266,9 = 35,7 \text{ ккал/моль.}$$

* Г. И. Гесс (1802—1850) был профессором химии в Петербурге.

** Теплоты образования большого числа веществ приведены в таблицах в различных источниках; см., например, «Справочник химика», т. I, изд-во «Химия», М., 1965.

Использованная при расчете теплота образования воды представляет собой теплоту образования паров воды в стандартном состоянии. Молярную теплоту испарения воды (при 25°), равную 10,5 ккал/моль, вычитают из теплоты образования жидкой воды: 68,8 — 10,5 = 57,8. Как мы видим, реакция идет с поглощением тепла (при 25° С = 298° К).

Теплоты растворения. Теплоты ионных реакций в растворах. При растворении какого-либо вещества выделяется или поглощается тепло, называемое *теплотой растворения*.

Теплота растворения является положительной, если энергия, которую необходимо затратить для отрыва молекул или ионов из кристаллической решетки, больше энергии, освобождающейся при взаимодействии молекул или ионов с растворителем, и отрицательной, если энергия отрыва меньше последней.

Если при растворении между растворяемым веществом и растворителем происходит химическая реакция, например сольватация ионов электролита, образование гидрата или ионизация какого-либо ковалентного соединения (например, кислоты) и т. д., то выделяющееся или поглощаемое при этом тепло входит в измеренную теплоту растворения. Такие процессы наблюдаются особенно при растворении электролитов в воде. В этом случае теплота растворения зависит от количества воды, в котором растворится вещество, достигая максимального значения при бесконечном разбавлении — при соотношении примерно 200—1000 молей воды на 1 моль электролита.

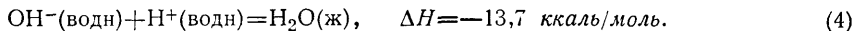
При растворении 1 моля серной кислоты в n молях воды выделяются следующие количества тепла (при 18° и 1 атм):

| | | | | | | | | |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n , число молей | 1 | 2 | 4 | 9 | 99 | 199 | 399 | 1599 |
| ΔH , ккал | —6,7 | —10,0 | —12,8 | —15,6 | —17,6 | —17,8 | —18,1 | —19,5 |

Теплота образования концентрированной серной кислоты $\Delta H = -196,3$ ккал/моль; следовательно, теплота образования серной кислоты в водном растворе при бесконечном разбавлении будет равна $-(196,3 + 19,5) = -215,8$ ккал/моль.

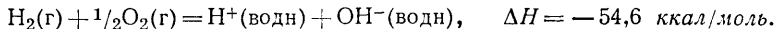
При смешивании бесконечно разбавленных растворов двух электролитов никакого изменения тепла не происходит, естественно, в том случае, если оба электролита полностью ионизированы. Иначе обстоит дело, когда в результате реакции между двумя ионами осаждается какое-либо нерастворимое соединение или образуется ковалентная молекула.

Теплота нейтрализации всех сильных кислот и оснований в водном растворе при бесконечном разбавлении всегда одинакова и равна $-13,7$ ккал/моль (при 18° и 1 атм). Это указывает на то, что при нейтрализации сильных кислот и сильных оснований в водном растворе всегда протекает одна и та же химическая реакция:



Теплоты нейтрализации слабых кислот и слабых оснований имеют более низкие значения (в случае $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ $\Delta H = -7,7$ ккал/моль). Теплоты нейтрализации сильных кислот и оснований в отсутствие воды также отличаются от значения, равного $-13,7$ ккал/моль.

Используя уравнение (4) с учетом закона Гесса, можно вычислить теплоты образования отдельных ионов в растворе при бесконечном разбавлении. Вычитая уравнение (4) из уравнения (3), получают теплоту образования из элементов (при 25° и 1 атм) ионов водорода и гидроксила в растворе при бесконечном разбавлении:



Если считать, что теплота образования иона водорода в этих условиях равняется нулю ($\Delta H = 0$), то



Зная теплоту образования одного иона в разбавленном водном растворе, можно вычислить теплоты образования в тех же условиях и других ионов. Таким образом, исходя из теплоты образования NaOH и теплоты растворения этого вещества, вычисляют, как и выше, теплоту образования едкого натра в растворе при бесконечном разбавлении; $\Delta H = -112,1$ ккал/моль. Теплота образования иона $\text{Na}^+(\text{водн})$ $\Delta H = -112,1 + 54,6 = -57,5$ ккал/моль.

Химическая термодинамика. Термодинамика — это наука, изучающая превращения одних форм энергии в другие. Поскольку химические реакции сопровождаются изменениями энергии, ясно, что термодинамика имеет в химии такое же важное применение, как в механике, электротехнике, оптике и т. д.

Термодинамика — наука абстрактная, дедуктивная, которая исходит из двух принципов, или законов, основанных на большом опыте в том смысле, что никогда ни одно наблюдение не было в противоречии с ними.

Химическая термодинамика изучает условия устойчивости химических систем и законы, по которым они изменяются для достижения наибольшей устойчивости — состояния химического равновесия. (Под химической системой понимают определенное количество одного или нескольких веществ при известных температуре, давлении и концентрации.) Химическая термодинамика изучает методы, позволяющие предвидеть, будет ли идти определенная химическая реакция в данной химической системе, а также направление сдвига равновесия в системе в зависимости от изменения температуры, давления и концентрации веществ.

В исследованиях *химической термодинамики рассматриваются лишь начальные и конечные состояния химических систем* в процессе их превращения и предсказываются изменения энергий этих превращений независимо от характера изменений, скорости реакции и природы промежуточных продуктов, образующихся при реакции. Такими важными вопросами занимается *химическая кинетика* (см. главу 16).

Первый закон термодинамики, или *закон сохранения энергии*, может быть сформулирован следующим образом: *энергия не создается и не исчезает*, а может только превращаться из одной формы в другую. Всегда при появлении одной формы энергии исчезает точно эквивалентное количество другой ее формы. Поэтому невозможно построить машину, которая давала бы энергию без того, чтобы одновременно не исчезала другая форма энергии. Так называемый *перпетуум мобиле не может существовать*.

Кропотливые опыты, впервые проведенные Джоулем (1848 и 1873), доказали, что при превращении определенного количества механической или электрической энергии в тепло всегда выделяется одно и то же количество тепла.

Энергия имеет размерность $\text{Масса} \times (\text{Скорость})^2$ или $\text{Масса} \times (\text{Длина})^2 \times (\text{Время})^{-2}$. Единица энергии *эрг* равна механической работе, которую производит 1 *дина* при перемещении своей точки приложения в направлении действия силы на 1 *см* (*дина* — это сила, которая, действуя на массу 1 *г*, сообщает ей ускорение 1 *см/сек*²). Поскольку *эрг* очень мал, применяют и другую единицу измерения — *джоуль*; 1 *дж* = 10⁷ *эрг*. Между этими единицами энергии и единицей тепла существует точная зависимость, называемая *механическим эквивалентом энергии*: 1 *кал* = 4,185 *дж*.

Можно легко доказать, что закон Гесса (и другие термохимические законы) вытекает из первого закона термодинамики. Предположим, что при непосредственном превращении какого-либо вещества А в вещество Z выделяется количество тепла Q_1 . Допустим, что Z может образоваться из А и другим путем — через три последовательные стадии: $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow Z$. При этом на каждой стадии выделяется соответствующая теплота реакции: $q_1 + q_2 + q_3 = Q_2$. Количества тепла Q_1 и Q_2 должны быть равны. Если бы, например, Q_2 было больше Q_1 , то при превращении $A \rightarrow Z$ вторым путем получился бы выигрыш в энергии, равный разности энергий $Q_2 - Q_1$, т. е. энергия создавалась бы из ничего.

Теплоемкость. Внутренняя энергия. Энтальпия. Под *теплоемкостью* системы понимают то количество тепла, которое необходимо для повышения температуры системы на 1°. Теплоемкость 1 *г* вещества называют *удельной теплоемкостью* c ; теплоемкость 1 моля вещества называют *молярной теплоемкостью* C . Различают *молярную теплоемкость при постоянном давлении* C_p и *молярную теплоемкость при постоянном объеме* C_v . Разность между C_p и C_v для всех идеальных газов одинакова, а именно $C_p - C_v \approx R = 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$

(см. стр. 38). Однако разность удельных теплоемкостей реальных газов и паров, которые отклоняются от идеальных газов, отличается от этой величины. Для жидких и твердых веществ C_p приблизительно равна C_v .

Согласно приведенным выше определениям, теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме даются уравнениями

$$C_p = \frac{dq_p}{dT}, \quad C_v = \frac{dq_v}{dT}, \quad (6)$$

в которых dq_p и dq_v — бесконечно малые количества тепла, поглощаемые соответственно при постоянном давлении и постоянном объеме при очень малом изменении температуры dT .

Необходимо дать также определение двух других свойств веществ, называемых *внутренней энергией* и *энтальпией* (или *теплосодержанием*). Внутренняя энергия E представляет собой количество энергии (поступательной, колебательной или энергии любой другой формы), заключенной в 1 моле вещества. Энтальпия 1 моля вещества определяется уравнением

$$H = E + pV. \quad (7)$$

Изменение энтальпии химической системы, сопровождающееся изменением объема ΔV , связано с изменением внутренней энергии системы выражением

$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V, \quad (8)$$

где произведение $p\Delta V$ — энергия (см. стр. 38); $p\Delta V$ — внешняя работа, совершаемая при изменении объема на ΔV при постоянном давлении. Предположим, что химическое превращение происходит в цилиндре, в котором может перемещаться без трения герметично установленный поршень. На этот поршень снаружи действует атмосферное давление; в этом случае $p\Delta V$ выражает работу, совершаемую для преодоления атмосферного давления. Если объем обозначить V , то $p\Delta V$ представляет собой работу, совершаемую системой при увеличении или уменьшении объема во время реакции на 1 моль газа. Если число молей при реакции изменяется на Δn , то работа, производимая за счет изменения объема, будет $p\Delta V\Delta n$ (см. стр. 191).

H и E являются *экстенсивными свойствами* веществ, т. е. свойствами, пропорциональными количеству вещества (так же как вес, объем и теплоемкость). *Интенсивными свойствами* называются те свойства веществ, которые не зависят от его количества, например температура, плотность и удельная теплоемкость.

Поскольку при поглощении 1 моля вещества q_p тепла при постоянном давлении его энтальпия повышается на ΔH , а при поглощении 1 моля вещества q_v тепла при постоянном объеме его внутренняя энергия увеличивается на ΔE , можно записать, что $q_p = \Delta H$ и $q_v = \Delta E$. Подставляя эти выражения в уравнение (6), получаем

$$C_p = \frac{dH}{dT}, \quad C_v = \frac{dE}{dT}. \quad (9)$$

Термодинамическое определение теплоты реакции. Различные вещества имеют неодинаковую энтальпию (и внутреннюю энергию), поэтому в любой реакции энтальпии реагирующих веществ будут отличаться от энтальпий продуктов реакции. *Теплота реакции при постоянном давлении (энтальпия реакции) и при определенной температуре равна разности между энтальпиями продуктов реакции и энтальпиями реагирующих веществ.* Если обозначить сумму энтальпии реагирующих веществ $\sum H_1$ и сумму энтальпий продуктов реакции $\sum H_2$, то теплота реакции при постоянном давлении будет определяться выражением

$$\Delta H = \sum H_2 - \sum H_1. \quad (10)$$

Аналогичным образом и теплоту реакции при постоянном объеме можно определить как разность между суммами внутренних энергий продуктов реакции и реагирующих веществ. В дальнейшем будет рассматриваться в основном энтальпия реакции, так как большинство реакций проводят и изучают при постоянном давлении. Даже если теплоты реакций определены при постоянном объеме, путем расчета их переводят в теплоты реакций при постоянном давлении.

Стандартное состояние. Для того чтобы определить энтальпию какой-либо реакции ΔH , нет необходимости знать абсолютные значения энтальпии H веществ, участвующих в реакции (которые не так просто установить). Изменение энтальпии ΔH принято относить к энтальпиям веществ, находящихся в определенном состоянии, называемом *стандартным состоянием*. Для газов стандартное состояние — это состояние идеального газа при давлении 1 атм. Для жидких и твердых веществ стандартным является состояние чистого вещества. Стандартной температурой обычно считают $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$ (иногда $18^\circ\text{C} = 291^\circ\text{K}$). Для твердых веществ стандартное состояние — это устойчивая полиморфная форма при стандартной температуре. Как уже было сказано, энтальпии веществ относятся к 1 молю или 1 г-атому вещества.

Энтальпия элементов в стандартном состоянии условно принимается равной нулю.

Обозначения. Стандартную термодинамическую величину обозначают индексом 0 (нуль), который указывают справа вверху (так, в случае энтальпии реакции записывают ΔH^0). Таким же образом отмечают соответствующую стандартную температуру, причем указывают ее справа внизу (ΔH_{298}^0). Во многих случаях, когда исключена путаница, эти индексы не указывают.

Согласно сказанному выше, *теплотой образования* (при постоянном давлении) или *энтальпией образования* какого-либо вещества называют теплоту реакции (энтальпию реакции) ΔH химической реакции образования веществ из элементов в стандартном состоянии.

Тот факт, что одни теплоты образования веществ отрицательны, а другие — положительны, не имеет особого физического смысла. Числовые значения теплот образования и их знак (плюс или минус) обусловлены произвольно выбранным стандартным состоянием (25° и 1 атм); они были бы иными, если бы было принято другое стандартное состояние.

Изменение теплоты реакции с температурой. Выше был описан метод определения теплоты реакции ΔH , исходя из стандартного состояния всех реагирующих веществ и продуктов реакции (25° и 1 атм). Однако теплоты реакций изменяются с температурой — либо повышаются, либо снижаются. По определению, теплота реакции (энтальпия реакции) представляет собой разность между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий реагирующих веществ. С учетом зависимости, существующей между энтальпиями и теплоемкостями [уравнение (9)], получаем уравнение, известное под названием *уравнения Кирхгофа* (1858):

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (11)$$

где ΔH_1 и ΔH_2 — теплоты реакций при постоянном давлении и температурах T_1 и T_2 соответственно; ΔC_p — разность между суммами теплоемкостей продуктов реакции и реагирующих веществ. Если известны теплота реакции ΔH_1 при температуре T_1 (которая может быть стандартной температурой) и изменения теплоемкостей ΔC_p всех веществ, входящих в систему, то можно вычислить теплоту реакции при температуре T_2 .

В простейшем случае, когда разность между температурами T_1 и T_2 невелика (и не требуется большой точности), ΔC_p можно считать постоянной

и не зависящей от температуры (используют среднее значение ΔC_p). Тогда уравнение (11) принимает вид

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (12)$$

Для более точных расчетов и при больших разностях температур необходимо знать функцию изменения ΔC_p с температурой*.

Движущая сила химических реакций. Естественно задать вопрос: почему данное вещество взаимодействует с определенными веществами и не взаимодействует с другими и вообще, что представляет собой эта движущая сила химических реакций? В XVIII в. и в первой половине XIX в. полагали, что два вещества реагируют, если имеют химическое сродство друг к другу. Однако нельзя было объяснить природу или измерить это предполагаемое сродство.

Позже (после 1850 г.), когда были разработаны методы измерения теплот реакций, было установлено, что реакции, при которых выделяется большое количество тепла, протекают самопроизвольно (без воздействия извне) и часто даже бурно, в то время как реакции, при которых выделяется небольшое количество тепла, протекают спокойно, а иногда не до конца. На основании этого был сделан вывод, что движущей силой реакций является теплота реакции и что самопроизвольно протекают только те реакции, теплота которых отрицательна, т. е. *экзотермические реакции* (принцип Бергто — Томсена**). В свете современных воззрений это означало бы, что движущая сила химической реакции зависит от изменения внутренней энергии ΔE или энтальпии ΔH веществ.

Однако такая концепция явно ошибочна. Известно большое число *эндотермических реакций*, из которых одни протекают при высоких температурах, а другие — даже при низких температурах. Так, к этим реакциям относятся многие реакции получения металлов восстановлением их окисей, которые очень важны для металлургии. Любая равновесная реакция, например $N_2 + I_2 \rightleftharpoons 2NI$, которая рассматривалась в предыдущей главе, в одном направлении экзотермична, а в обратном эндотермична.

Движущая сила химических реакций зависит от свойства (экстенсивного) вещества, называемого *свободной энергией* и обозначаемого G . *Движущая сила реакции определяется изменением свободной энергии ΔG реакции*. Свободная энергия, как это будет видно далее, является сложной функцией, зависящей от теплоты реакции (ΔH или ΔE), вероятности протекания процесса (изменение энтропии ΔS) и концентраций присутствующих веществ.

Второй закон термодинамики. Первый закон термодинамики гласит, что превращение одной формы энергии в другую происходит по закону эквивалентности: когда одна форма энергии исчезает, появляется эквивалентное количество энергии другой формы. Однако опыт показывает, что, в то время как все формы энергии (механическая, электрическая, лучистая, химическая и т. д.) могут полностью превращаться в тепловую энергию, *тепло нельзя полностью превратить в энергию механическую, электрическую, химическую и т. д.; всегда остается часть тепла, которая не может превращаться в другие формы энергии*. Таким образом, тепловая энергия в известном смысле является низшей формой энергии, так как она лишь частично в определенных условиях превращается в механическую или электрическую энергию.

* См. подробно в учебниках физической химии.

** *Марселен Бергто* (1827—1907) был профессором химии Парижского университета; известен своими экспериментальными работами по химическому равновесию, теплотам реакций и органическому синтезу. *Юлиус Томсен* (1826—1909), датский химик, был профессором Копенгагенского университета.

Второй закон термодинамики можно сформулировать по-разному (обычно в терминах механики, в области которой этот закон и был впервые изучен). Одна из формулировок приведена выше; этот закон можно выразить также следующим образом: *тепло не может самопроизвольно (т. е. без поглощения энергии, вырабатываемой каким-либо внешним механизмом) передаваться от холодного тела к другому, более теплomu.*

Возьмем металлический стержень и нагреем один его конец; через некоторое время тепло равномерно распространится по всему стержню, т. е. достигается термическое равновесие. Обратный процесс никогда не наблюдался. Хотя океаны и являются огромным источником тепла, однако это тепло нельзя использовать, например, для приведения в действие двигателя какого-либо судна, превращая (без какого-либо механизма, производящего работу) в механическую энергию. Такой двигатель был бы своего рода перпетуум мобиле второго порядка. Второй закон термодинамики утверждает, что подобная машина существовать не может. В термическом процессе механическая работа может быть совершена лишь в том случае, когда тепло переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Рассмотрим далее металлический стержень, который теперь имеет равномерную температуру (и который, как предполагается, термически изолирован от окружающей среды). Если бы мы захотели вернуть его к первоначальному состоянию с неравномерной температурой, то это можно было бы осуществить лишь путем воздействия извне. Например, какая-то машина будет отбирать тепло с одного конца стержня, превращать его в механическую энергию, которую затем будет снова превращать путем трения в тепловую энергию и передавать другому концу стержня. (В этом кратком изложении легко узнать принцип работы электрического холодильника.) Однако подобная машина должна потреблять энергию (электрическую или механическую).

Установленные таким образом факты приводят к следующему обобщению. Процессы, через которые какая-либо система при своем превращении переходит от начального состояния к конечному, делятся на две группы: *обратимые процессы* (в которых система проходит через последовательные и очень близкие одно к другому равновесные состояния) и *необратимые процессы*, протекающие самопроизвольно и через которые система приближается к состоянию равновесия. В обратных процессах расходуется энергия. В состоянии равновесия никакого изменения свойств системы во времени не происходит.

Энтропия. Выше было показано, что система при своем превращении может совершать работу лишь в том случае, когда она переходит от более высокой температуры T_2 к другой, более низкой температуре T_1 . Важным следствием второго закона термодинамики является то, что максимальная работа, которая может быть произведена в условиях обратимого процесса, зависит не только от разности температур $T_2 - T_1$, но и от абсолютной величины температуры T_2 . Поэтому проводили исследования с целью установления связи между количеством тепла q , выделяемого или поглощаемого системой, и температурой T , при которой происходит теплообмен. Это привело к введению новой термодинамической функции, называемой *энтропией* S .

Изменение энтропии системы в обратимом процессе выражается уравнением

$$dS = \frac{dq_{\text{обр}}}{T}, \quad (13)$$

где $q_{\text{обр}}$ — количество тепла, выделяемого или поглощаемого системой в обратимом процессе. При постоянном давлении и с учетом равенств (9) это уравнение имеет вид

$$dS = \frac{dH}{T} = C_p \frac{dT}{T}. \quad (14)$$

Отсюда путем интегрирования получают

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T. \quad (15)$$

Уравнение (15) применимо ко всем твердым, жидким и газообразным веществам при постоянном давлении. В тех случаях, когда необходимо учитывать также скрытые теплоты (плавления, испарения или полиморфного превращения), в уравнение вводят соответствующие дополнительные члены. Вычислить интеграл из уравнения (15) можно тогда, когда известно изменение теплоемкостей вещества от T_1 до T_2 , включая и возможные скрытые теплоты плавления, испарения или полиморфного превращения, которое происходит между температурами T_1 и T_2 . Можно применять также более простое, но менее точное уравнение, заменяя C_p его средним значением \bar{C}_p , которое принимают постоянным в интервале температур от T_1 до T_2 *:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (16)$$

Энтропийная единица = 1 кал/моль·град.

Теорема Нернста. Приведенные выше уравнения позволяют определить изменение энтропии какого-либо вещества лишь в интервале температур, для которого известна его теплоемкость C_p . Как предположил Нернст (1906), а позднее развил Планк (1911), *энтропия всех чистых (кристаллических) веществ при температуре абсолютного нуля равна нулю* (постоянная интегрирования равна 0). На основании этого можно определить абсолютную величину энтропии S любого вещества. Для этой цели измеряют удельные теплоемкости вещества в узком интервале температур, начиная от самой низкой доступной температуры, и экстраполируют до 0°K. Затем суммируют все скрытые теплоты, которые проявляются до температуры T , и применяют уравнение (15) и соответственно (16). Если вещество находится в стандартном состоянии, то найденная величина является *стандартной энтропией* S^0 вещества. Ниже приводятся значения энтропии газообразного N_2 при температуре кипения (77,32°K):

| | |
|--|--------------------|
| 0—10°K, по уравнению Дебая ^а | 0,458 |
| 10—35,61°K (температура превращения), по теплоемкостям | 6,034 |
| Энтропия полиморфного превращения | 1,536 |
| 35,61—63,14°K (температура плавления), по теплоемкостям | 5,589 |
| Энтропия плавления (по скрытой теплоте плавления) ^б | 2,729 |
| 63,14—77,32°K (температура кипения), по теплоемкостям | 2,728 |
| Энтропия испарения (по теплоте испарения) ^б | 17,239 |
| Итого | 36,31 э. е. |

^а По теории Дебая, теплоемкость твердого вещества является функцией колебаний его атомов.

^б Энтропия плавления равна молярной теплоте плавления, деленной на абсолютную температуру плавления; энтропия испарения равна молярной теплоте испарения, деленной на абсолютную температуру испарения; см. также правило Трутона (стр. 141). Энтропию полиморфного превращения вычисляют подобным образом.

Энтропии веществ можно определить и независимо от термохимического метода, а именно с помощью статистической механики на основании данных спектрального анализа. Полученные таким путем значения исключительно точны.

Интерпретировать физический смысл энтропии довольно трудно. В самопроизвольных необратимых процессах, происходящих в системах без теплообмена с внешней средой, изменение энтропии положительно, энтропия воз-

* Подробно эти и последующие расчеты и примеры к ним описаны в учебниках физической химии.

растает. К таким процессам относятся, например, переход тепла от теплого тела к холодному, кристаллизация переохлажденной жидкости, расширение газа в вакууме. В химических реакциях, протекающих самопроизвольно в изолированных системах, энтропия также возрастает. В обратимых процессах при равновесии энтропия остается неизменной ($\Delta S = 0$). Следовательно, можно утверждать, что *энтропия является мерой термодинамической необратимости физического или химического превращения.*

С помощью статистической механики Больцман (1896) пытался выяснить физический смысл энтропии. Согласно этой концепции, никакой закон природы не утверждает, что самопроизвольное разделение смеси двух газов или самопроизвольное возвращение какой-либо системы из состояния равновесия в первоначальное состояние невозможно. Однако *вероятность того, что подобные процессы могут происходить, очень незначительна.* Все системы в природе стремятся к состоянию наибольшей вероятности, представляющему собой состояние наибольшей молекулярной неупорядоченности, выравнивания температур, давлений и концентраций, а также состояние химического равновесия. Когда термически изолированная система при своем превращении достигает состояния наибольшей вероятности, энтропия ее увеличивается. Энтропия газов больше энтропии жидкостей, так как свобода движения их молекул больше, чем у молекул жидкости, — они находятся в состоянии большей неупорядоченности. По этой же причине жидкости имеют большую энтропию, чем кристаллы. Энтропия смеси двух газов больше энтропии каждого компонента в отдельности.

Понятие энтропии ввел в науку Клаузиус (1850). Химическая термодинамика ведет свое начало с открытия свободной энергии при постоянном объеме, сделанного Гельмгольцем (1882), и открытия свободной энергии при постоянном давлении, сделанного Гиббсом (1875). В честь последнего эту величину принято обозначать G . Работы Вант-Гоффа в области химической термодинамики проводились в 1883—1886 гг.

Энтропия S , так же как и энтальпия образования ΔH , является экстенсивным свойством веществ. Если известны энтропии образования всех элементов, входящих в состав вещества, энтропию образования этого вещества можно вычислить тем же путем, что и энтальпию (теплоту) реакции. Энтропия образования какого-либо вещества равна разности суммы энтропий продуктов реакции и суммы энтропий реагирующих веществ. Если вещества находятся в стандартном состоянии, то найденная величина будет его стандартной энтропией образования S^0 .

Превращение химической энергии в тепло и работу. Выше было показано, что одним из важных выводов, вытекающих из первого закона термодинамики, является то, что энергия веществ может быть выражена в двух различных формах: как *внутренняя энергия E и энтальпия (теплосодержание) H .* Разность между изменениями внутренней энергии и энтальпии, согласно уравнению (8), представляет работу объема $p\Delta V$.

Было показано также, что все изменение энергии или энтальпии системы, в которой протекает какая-либо химическая реакция, может проявиться в форме тепла q . Это тепло можно измерить с помощью калориметра при постоянном объеме и соответственно при постоянном давлении. В этом случае имеем

$$\Delta E = q_v, \quad \Delta H = q_p. \quad (17)$$

Однако реакцию можно проводить и так, что, помимо выделения тепла, будет совершаться работа W . Ввиду того что различные формы энергии превращаются одна в другую, а внутренняя энергия (и соответственно энтальпия) системы при постоянной температуре не изменяется, работа может совершаться только за счет внутренней энергии (и соответственно энтальпии) реагирующих веществ. Таким образом, можно записать, что

$$\Delta E = q_v - W, \quad \Delta H = q_p - W. \quad (18)$$

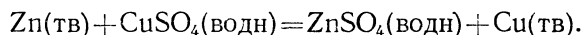
Совершение работы является решающим фактором в ходе химических реакций. Известны два случая, когда совершаемая работа при реакции (а также

тепло) может быть измерена. Один случай представляет реакция, сопровождаемая изменением объема при постоянном давлении. В этом случае легко можно доказать, что работа, совершаемая при выделении 1 моля газа (идеального), определяется как

$$W = pV = RT. \quad (19)$$

Поскольку $R = 1,985 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$, работа, совершаемая при выделении 1 моля газа при температуре 25°C (298°K) за счет изменения объема, составляет примерно $0,6 \text{ ккал/моль}$. Как мы видим, эта работа имеет значение только для реакций, в ходе которых выделяются (или исчезают) газы.

Другой случай, когда совершаемую при реакции работу можно измерить, относится к реакциям, дающим электрическую энергию, например к реакции металлического цинка с раствором сульфата меди. В результате реакции осаждается металлическая медь и образуется сульфат цинка:



Если эту реакцию проводить в калориметре (при 25°), то можно измерить теплоту реакции (изменение энтальпии реакции). Было найдено, что для 1 г-атома растворенного цинка $\Delta H = -55,7 \text{ ккал}$. Эту реакцию можно проводить и в другом экспериментальном приборе — гальваническом элементе. Гальванический элемент дает *электрический ток* (условия реакции будут описаны в главе 14), используемый для приведения в действие электромотора, производящего механическую работу. Совершаемая таким способом механическая работа равна $50,8 \text{ ккал/г-атом}$. Разность $-55,7 + 50,8 = -4,9 \text{ ккал/г-атом}$ выделяется в виде тепла, которое не может быть превращено в механическую работу (см. стр. 223—224).

Изменение внутренней энергии ΔE (и соответственно энтальпии ΔH), сопровождающее превращение системы, является постоянным (при постоянной температуре). Однако работа, совершаемая системой, является переменной. Гальванический элемент дает *максимальную работу* только тогда, когда он работает в обратимых термодинамических условиях. Слово «обратимый» в термодинамике имеет иной смысл, чем в химии. *Обратимым термодинамическим процессом* называют процесс, происходящий настолько медленно, что система в каждый момент находится в равновесии с окружающей средой в отношении температуры и давления.

Совершенную или затраченную работу при обычных химических реакциях нельзя измерить непосредственно, но, как это будет показано ниже, она может быть определена на основании законов термодинамики.

Свободная энергия. Логическим путем из второго закона термодинамики были сделаны более конкретные выводы, которые мы попытаемся объяснить качественно. Один из выводов относится к максимальной работе, которую может совершать система при превращении тепла в работу. Так же как и в описанном выше случае с гальваническим элементом, *максимальная работа совершается тогда, когда превращение происходит в обратимых условиях*. (Естественно, что даже в этом случае только часть изменения внутренней энергии ΔE или энтальпии ΔH системы переходит в механическую или электрическую работу.) Максимальное количество тепла превращается в работу тогда, когда это превращение происходит в обратимых условиях ($q_{\text{обр}}$). Обозначив $W_{\text{обр}}$ максимальную работу, которую система может совершить в обратимых условиях, можно определить так называемую *свободную энергию Гельмгольца* ΔF . Эта свободная энергия представляет способность системы производить максимальную работу в ходе рассмотренного превращения или точнее представляет ту часть внутренней энергии E , которую можно использовать для совершения максимальной работы:

$$\Delta F = -W_{\text{обр}}. \quad (20)$$

Аналогичным образом можно дать определение и другой энергии, называемой *свободной энергией Гиббса* * ΔG , которая представляет ту часть тепло-содержания или энтальпии системы H , которую можно использовать для совершения максимальной работы. ΔG больше ΔF на работу объема:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (21)$$

Поскольку функция G и соответственно ее изменение ΔG применяются чаще, чем ΔF , ниже мы будем пользоваться только этой функцией.

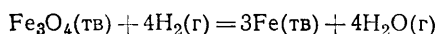
Так же как и энтальпия (теплота) образования ΔH или энтропия образования S , свободная энергия вещества является экстенсивным свойством. Если все реагирующие вещества находятся в стандартном состоянии, свободную энергию образования вещества называют стандартной свободной энергией ΔG^0 вещества. Свободные энергии образования элементов в стандартном состоянии условно приняты равными нулю. Зная свободную энергию образования всех реагирующих веществ и продуктов реакции, можно вычислить свободную энергию реакции по тому же принципу, как и энтальпию (теплоту) реакции (см. стр. 183) и энтропию реакции.

Между изменением энтальпии ΔH , свободной энергии ΔG и энтропии ΔS существует следующая зависимость (действительная только при постоянном давлении):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (22)$$

С помощью этого *основного уравнения химической термодинамики* можно вычислить свободную энергию любой химической реакции, если экспериментально указанными выше методами определены энтальпия реакции ΔH и энтропия реакции ΔS . Для подобных ** расчетов были составлены таблицы, содержащие стандартные теплоты образования ΔH^0 , энтропии S^0 и свободные энергии образования ΔG^0 большого числа веществ (в табл. 29 приводится небольшая часть такой таблицы). По данным этой таблицы можно вычислить *стандартные свободные энергии реакции ΔG^0* очень большого числа реакций.

Пример. Для реакции восстановления магнетита



в стандартных условиях при 25° энтропия реакции

$$\Delta S^0 = -35,0 - (4 \cdot 31,2) + (3 \cdot 6,5) + (4 \cdot 45,1) = 40,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Подставляя это значение вместе с ранее найденной величиной ΔH^0 (стр. 183) в уравнение (22), получаем

$$\Delta G^0 = 35,7 - (298 \cdot 0,0401) = 23,7 \text{ ккал/моль}.$$

К такому же результату приходят, используя значения ΔG^0 из табл. 29.

Свободная энергия и химические реакции. Свободная энергия реакции, как уже было показано, определяет ход химических реакций или точнее является движущей силой реакций. При постоянных температуре и давлении *протекают самопроизвольно, т. е. до достижения состояния равновесия*, те реакции *в ходе которых свободная энергия снижается* (ΔG отрицательна):

$$\Delta G < 0. \quad (23)$$

В состоянии равновесия свободная энергия реакции равна нулю:

$$\Delta G = 0. \quad (24)$$

* Названия «свободная энергия Гельмгольца» ($= E - TS$) и «свободная энергия Гиббса» ($= H - TS$) были приняты Международным союзом теоретической и прикладной химии (ЮПАК) в 1961 г. Для ΔG более правильно название «свободная энтальпия», однако выражение «свободная энергия» более распространено.

** См. примечание на стр. 190.

Таблица 29

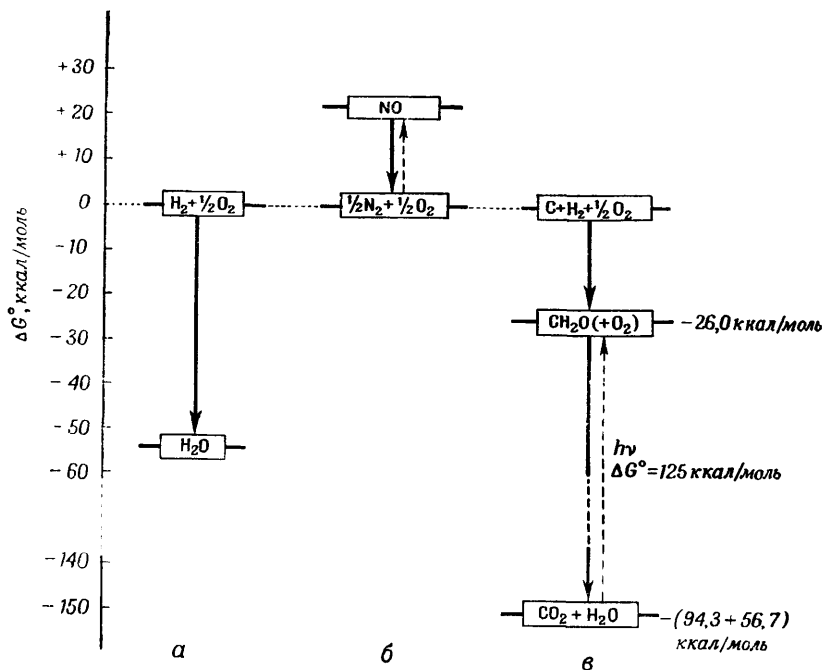
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ΔH^0 , ЭНТРОПИЯ S^0 И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ ΔG^0 НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ

| Вещество | Состояние | ΔH^0 , ккал/моль | S^0 , кал/моль·град | ΔG^0 , ккал/моль |
|--------------------------------|-----------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| H ₂ | г | 0 | 31,2 | 0 |
| H ⁺ | водн | 0 | 0 | 0 |
| O ₂ | г | 0 | 49,0 | 0 |
| H ₂ O | г | -57,8 | 45,1 | -54,6 |
| H ₂ O | ж | -68,3 | 16,7 | -56,7 |
| OH ⁻ | водн | -55,0 | -2,5 | — |
| N ₂ | г | 0 | 45,8 | 0 |
| NH ₃ | г | -11,0 | 45,9 | -3,9 |
| NO | г | 21,6 | 50,3 | 20,7 |
| NO ₂ | г | 8,0 | 57,5 | 12,3 |
| HNO ₃ | ж | -41,7 | 37,2 | — |
| Cl ₂ | г | 0 | 53,3 | 0 |
| HCl | г | -22,1 | 44,7 | -22,8 |
| S | тв | 0 | 7,6 | 0 |
| H ₂ S | г | -4,8 | 49,1 | -7,9 |
| SO ₂ | г | -70,9 | 59,2 | -71,8 |
| H ₂ SO ₄ | ж | -193,7 | 47,9 | — |
| C | тв | 0 | 1,36 | 0 |
| CH ₄ | г | -17,9 | 44,5 | -12,1 |
| C ₂ H ₂ | г | 54,2 | 48,0 | 50 |
| C ₂ H ₄ | г | 12,5 | 52,4 | 16,3 |
| C ₂ H ₆ | г | -20,2 | 54,8 | -7,9 |
| C ₆ H ₆ | ж | 11,7 | 41,3 | 29,8 |
| CO | г | -26,4 | 47,3 | -32,8 |
| CO ₂ | г | -94,1 | 51,1 | -94,3 |
| Na | тв | 0 | 12,2 | 0 |
| NaOH | тв | -102,0 | 13,8 | -90,5 |
| NaCl | тв | -98,3 | 17,3 | -91,7 |
| NaNO ₃ | тв | -111,7 | 27,9 | — |
| Fe | тв | 0 | 6,5 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | тв | -198,5 | 21,5 | — |
| Fe ₃ O ₄ | тв | -266,9 | 35,0 | -242,3 |
| FeS | тв | -23,1 | 16,1 | -22,9 |
| FeS ₂ | тв | -35,5 | 12,7 | -36,1 |

Реакции, имеющие положительную свободную энергию ($\Delta G > 0$), не идут без затраты внешней работы (такие реакции термодинамически невозможны).

Из уравнения (22) следует, что реакция имеет большую движущую силу в тех случаях, когда член ΔH имеет большое отрицательное значение или произведение $T\Delta S$ имеет большое положительное значение. Большая и отрицательная по знаку теплота реакции ΔH всегда благоприятствует протеканию реакции. Она имеет даже решающее значение для реакций между твердыми или жидкими веществами (конденсированные фазы; ΔS мала) при низкой температуре (T мала). Для большинства реакций между конденсированными фазами приблизительно при 300°K произведение $T\Delta S$ мало (равно примерно 2 ккал/моль), поэтому при реакциях, ΔH которых имеет значения между -10 и -50 ккал/моль, им можно пренебречь. В этом случае приближенно действителен принцип Берто — Томсена.

С другой стороны, возможны эндотермические реакции (с положительной ΔH), противоречащие принципу Бергго — Томсона. Для эндотермических реакций член $T\Delta S$ больше, чем ΔH , так что ΔG остается отрицательной. Энтропии газов имеют большие значения, так как включают энтропию плавления и энтропию испарения веществ. Таким образом, термодинамическая теория предсказывает (а опыт подтверждает), что эндотермическими часто являются реакции, в результате которых образуются газы, и протеканию этих реакций способствует высокая температура.



Р и с. 76. Диаграмма свободных энергий образования ΔG^0 некоторых веществ из элементов в стандартном состоянии.

a — реакция образования воды; *b* — разложение окиси азота; *в* — реакция образования и сгорания формальдегида CH_2O ; штриховые линии показывают обратные, «термодинамически невозможные» процессы образования окиси азота и формальдегида, при которых расходуется внешняя энергия.

Уравнение (22) показывает, что самопроизвольное протекание реакции в направлении достижения равновесия определяется двумя противоположными факторами: с одной стороны, склонностью механических систем приобрести как можно меньшую внутреннюю энергию (E или H) (что в химии означает образование возможно большего числа электровалентных или ковалентных связей) и, с другой стороны, склонностью всех систем в природе достичь возможно большей молекулярной неупорядоченности, т. е. увеличить энтропию. При низкой температуре преобладает первый, а при высокой — второй фактор. Поэтому при очень высоких температурах не может существовать ни одно химическое соединение. При такой температуре все соединения диссоциируют на свободные атомы в газообразном состоянии, когда молекулярная неупорядоченность, а следовательно, и энтропия максимальны.

Для того чтобы предвидеть, возможна или нет какая-либо реакция, необходимо знать свободную энергию реакции ΔG при температуре, давлении и эффективных концентрациях реакции. И все же даже на основании стандартной свободной энергии реакции (легко вычисляемой по данным табл. 29, как показано выше) можно приблизительно предвидеть возможность протекания какой-либо реакции: если $\Delta G^0 < 0$, термодинамически реакция возможна;

если $\Delta G^0 > 0$, но < 10 ккал/моль, то предсказание ненадежно, однако возможно при соответствующих концентрациях, температуре и давлении; если $\Delta G^0 > 10$ ккал/моль, предсказать возможность протекания реакции нельзя.

На рис. 76 схематически показано изменение свободной энергии ΔG^0 при 25° и 1 атм при самопроизвольно протекающих реакциях. Вода имеет отрицательную свободную энергию образования; система $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ самопроизвольно переходит в H_2O (а). Обратная реакция — разложение воды при 25° — термодинамически невозможна (однако она может протекать при высоких температурах, когда ΔG становится отрицательной). Окись азота NO при 25° и 1 атм термодинамически неустойчива и самопроизвольно разлагается на элементы (б); это соединение образуется только при высокой температуре.

Третья схема (в) показывает реакцию образования формальдегида CH_2O из элементов. Реакция термодинамически возможна ($\Delta G^0 < 0$), однако это соединение нельзя получить из элементов, так как реакция продолжает идти до образования системы $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, свободная энергия которой намного ниже. Следовательно, формальдегид по отношению к входящим в его состав элементам является термодинамически метастабильной системой (как и большинство органических веществ). Реакция образования формальдегида из $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, «термодинамически невозможная», все же очень распространена в природе благодаря поглощаемой световой энергии ($h\nu$) [ассимиляция двуокиси углерода растениями — реакция, при которой образуется глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или $(\text{CH}_2\text{O})_6$].

Свободная энергия и константа равновесия. На основании второго закона термодинамики был сделан вывод, что для химической реакции, записанной в общем виде,



справедливо следующее выражение (называемое *изотермой реакции*):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m \dots}{(a_A)^a (a_B)^b \dots}, \quad (25)$$

где $a_A, a_B, \dots, a_L, a_M$ — активности реагирующих веществ в состояниях, соответствующих условиям протекания реакции. [Уравнение (25) в таком виде строго выполняется для активностей, вместо которых в первом приближении можно использовать концентрации.]

Можно видеть, что величина, логарифм которой появляется в уравнении (25), аналогична отношению активностей (или концентраций), которое входит в закон действия масс [уравнение (7), стр. 169]. Это уравнение содержит активности (или концентрации) реагирующих веществ и продуктов реакции в состоянии равновесия, в то время как в уравнение (25) входят случайные активности исходной смеси.

Как было показано (стр. 193), для равновесной системы $\Delta G = 0$. Когда активности (концентрации) являются равновесными,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m \dots}{(a_A)^a (a_B)^b \dots}. \quad (26)$$

В этих условиях

$$\frac{(a_L)^l (a_M)^m \dots}{(a_A)^a (a_B)^b \dots} = K, \quad (27)$$

так что

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (28)$$

Уравнение (28) устанавливает взаимосвязь между стандартной свободной энергией реакции и константой равновесия. Его можно использовать для определения стандартной свободной энергии ΔG^0 , если известна константа равновесия, и наоборот.

Путем подстановки уравнения (28) в уравнение (25) получаем уравнение, известное под названием *изотермы Вант-Гоффа* (1886):

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m \dots}{(a_A)^a (a_B)^b \dots} \quad (29)$$

В правой части этого уравнения находятся активности реагирующих веществ в первоначальном состоянии и продуктов реакции в рассматриваемом состоянии.

В зависимости от того, какова разность двух членов правой части уравнения — отрицательна или положительна, ΔG также отрицательно или положительно и реакция протекает или нет. Если известна свободная энергия реакции ΔG при температуре T , то можно вычислить равновесные активности (концентрации) при этой же температуре.

Изменение свободной энергии с температурой. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT} \quad (30)$$

устанавливает взаимосвязь между свободной энергией реакции, теплотой реакции и абсолютной температурой (при постоянном давлении). Как уже было показано, теплота реакции изменяется с температурой, так как теплоемкости реагирующих веществ и продуктов реакции по-разному зависят от температуры. Согласно определению, энтропия веществ возрастает с температурой (кроме того, в процессе могут участвовать и скрытые теплоты). Следовательно, свободная энергия и константа равновесия, зависящие от энтропии, также изменяются с температурой.

Чтобы решить уравнение (30), необходимо знать изменение свободных энергий всех реагирующих веществ и каждого продукта реакции в состоянии, соответствующем реакционной смеси при температуре T . Для этого надо определить изменение ΔS_p реагирующих веществ и продуктов реакции в этом состоянии по отношению к стандартному состоянию; на основании полученных данных таким же образом, как показано выше, вычисляют ΔH и ΔS , по которым определяют ΔG (см. стр. 190).

Реакция, термодинамически невозможная при низкой температуре ($\Delta G > 0$), может протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$) при высокой температуре. При определенной промежуточной температуре $\Delta G^0 = 0$ (и, следовательно, $K = 1$).

Как можно видеть, уравнения (29) и (30) являются количественными выражениями принципа Ле Шателье.

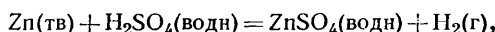
Таким образом, термодинамические данные показывают, находится ли химическая система в устойчивом состоянии, т. е. в состоянии равновесия. В противном случае эти данные позволяют предсказать, может ли система самопроизвольно (без затраты внешней энергии) превращаться в другую систему. Термодинамика занимается лишь начальным и конечным состояниями систем, способных к превращениям, но не дает никакого представления о природе превращений.

Итак, термодинамика представляет ценный метод исследования химического равновесия. Почти все *реакции между ионами* протекают до установления равновесия; так же происходят и многие реакции ковалентных молекул при высоких температурах. В трех последующих главах будут рассматриваться ионные реакции.

Во многих *реакциях между молекулами*, в особенности при низкой температуре, равновесие не устанавливается, а достигаются метастабильные состояния (т. е. системы, имеющие с точки зрения термодинамики лишь кажущуюся устойчивость). К таким реакциям относится большинство реакций, протекающих между органическими веществами.

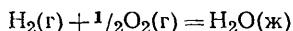
Упражнения

1. При реакции



проведенной в калориметрической бомбе при 25°, на 1 г-атом цинка выделяется 34,20 ккал. Вычислите ΔH .

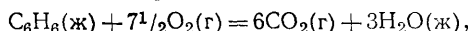
2. Теплота реакции при постоянном объеме



$\Delta E = -67,41$ ккал/моль. Вычислите ΔH .

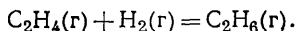
3. Для реакции получения газообразного хлористого водорода из хлора и водорода $\Delta H^0 = -29,9$ ккал/моль. Вычислите ΔE^0 .

4. Теплота сгорания бензола при постоянном давлении, согласно реакции



$\Delta H = -780,98$ ккал/моль. Вычислите теплоту образования жидкого бензола из элементов в стандартном состоянии.

5. Теплота сгорания при постоянном давлении этилена $\Delta H = -337,23$ ккал/моль, а для этана $\Delta H = -372,82$ ккал/моль. Вычислите теплоту реакции ΔH при постоянном давлении для гидрирования этилена:

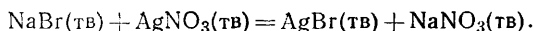


(Теплота сгорания водорода указана на стр. 183.)

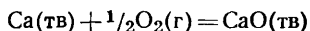
6. Теплоты образования из элементов в стандартном состоянии перечисленных ниже соединений следующие:

| | |
|-------------------|---------------------------------|
| NaBr | $\Delta H = -86,73$ ккал/моль, |
| NaNO ₃ | $\Delta H = -111,72$ ккал/моль, |
| AgNO ₃ | $\Delta H = -29,4$ ккал/моль, |
| AgBr | $\Delta H = -24,0$ ккал/моль. |

Вычислите теплоту реакции ΔH для реакции



7. Теплота реакции кальция с кислородом при постоянном давлении и 25°



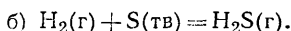
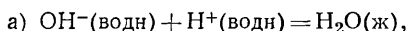
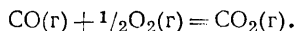
$\Delta H^0 = -151,85$ ккал/моль, а средние удельные теплоемкости реагирующих веществ (принятые постоянными) имеют следующие значения:

| | |
|--------------------|--------------------------|
| Ca(тв) | $c_p = 0,16$ кал/г·град, |
| O ₂ (г) | $c_p = 0,22$ кал/г·град, |
| CaO(тв) | $c_p = 0,20$ кал/г·град. |

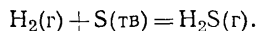
Вычислите теплоту реакции при 200° на основании закона Кирхгофа.

8. Скрытая теплота испарения воды при 100° равна 537 кал/г. Вычислите изменение энтропии ΔS при испарении 1 моля воды при 100°.

9. Скрытая теплота плавления льда равна 80 кал/г-атом. Вычислите изменение энтропии ΔS при замерзании 1 моля воды при 0°.

10. Используя данные табл. 29, вычислите изменение энтропии ΔS^0 при реакциях11. Используя данные табл. 29, вычислите свободную энергию ΔG^0 реакции

12. С помощью уравнения (22) (стр. 193) и данных табл. 29 вычислите свободную энергию ΔG^0 реакции



(Ответы см. на стр. 791.)

13. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. I. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Определения. Единицы измерения. Вещества делятся на две группы: плохо проводящие электрический ток, или *изоляторы*, и хорошо проводящие ток, или *электрические проводники*. В свою очередь электрические проводники бывают двух типов: *металлические*, или *электронные проводники*, и *электролиты*.

В металлических проводниках электрический ток переносят подвижные электроны атомов металла. При наложении электродвижущей силы к концам металлического проводника электроны движутся в одном определенном направлении* (подробности см. в главе «Металлы»). Перенос электричества в электролитах осуществляется *ионами*. Как уже было указано (стр. 90), ионы представляют собой атомы или группы атомов, которые отдали или присоединили электроны, в результате чего приобрели положительный или отрицательный электрический заряд. Положительные ионы движутся по направлению тока, а отрицательные — в противоположном направлении.

В настоящей и двух последующих главах будут описаны химические реакции, в которых участвуют ионы, и сопутствующие им электрические явления.

Источник электрического тока (электрическая цепь, аккумулятор или электрический генератор) одним из своих полюсов — положительным — принимает электроны, а вторым — отрицательным — посылает электроны в проводник, соединяющий эти два полюса. Поэтому источник тока можно сравнить с всасывающе-нагнетающим насосом электронов. Таким образом, в источнике тока возникает *электродвижущая сила* (э. д. с.), создающая разность потенциалов во внешней цепи.

Электрический ток силой I является функцией *разности потенциалов* (электрического напряжения) E , приложенной к концам проводника, и свойства проводника, называемого *электрическим сопротивлением* R . Силу тока можно сравнить с количеством воды, а напряжение — с ее давлением в трубопроводе. Электрическое сопротивление можно сравнить с сопротивлением, возникающим в трубопроводе при протекании воды. Эти три величины взаимосвязаны: сила тока прямо пропорциональна разности потенциалов (или э. д. с.) и обратно пропорциональна сопротивлению (*закон Ома*):

$$I = \frac{E}{R}. \quad (1)$$

Единицей измерения электрического сопротивления является *ом*. 1 *ом* — это сопротивление проводника, по которому течет ток силой 1 *а* при разности потенциалов 1 *в*. Эта величина равна сопротивлению столба ртути высотой 106,3 *см* с равномерным поперечным сечением 1 *мм*² при 0°.

Единицей измерения электрического напряжения является *вольт* (*в*). 1 *в* — это электродвижущая сила, которую необходимо приложить к проводнику сопротивлением 1 *ом*, чтобы через него проходил ток 1 *а*.

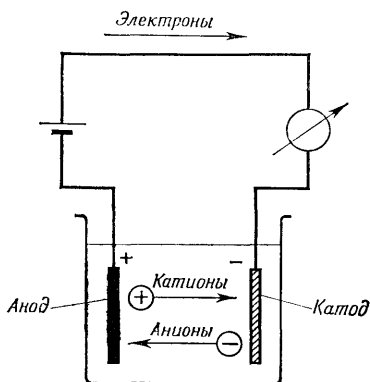
Единицей измерения силы тока является *ампер* (*а*). 1 *а* — это ток, который переносит 1 кулон электричества за 1 *сек*. При прохождении через раствор нитрата серебра тока силой 1 *а* из раствора выделяется 1,1180 *мг* серебра в 1 *сек*.

Единицей количества электричества является *кулон* (*к*). 1 *кулон* равен $3 \cdot 10^9$ эл. ст. ед. Электрический заряд, действующий на равный ему заряд на расстоянии 1 *см* с силой, равной 1 *дине*, называется электростатической единицей (эл. ст. ед.). Ток силой 1 *а* переносит 1 *к* за 1 *сек* (1 *к* = 1 *а*·*сек*).

* Условно принято, что электрический ток идет от положительного полюса к отрицательному. В действительности электроны движутся в направлении, противоположном принятому направлению тока.

Электролиты и электролиз. Соли, кислоты и основания объединяются в обширный класс электролитов. Как уже было сказано, в электролитах перенос электрического тока осуществляется ионами, которые способны свободно перемещаться. Поэтому электролиты являются электрическими проводниками только в растворе, а некоторые из них (соли и некоторые основания) — и в расплаве. В кристаллическом твердом состоянии электролиты плохо проводят электрический ток. В дальнейшем под словом «электролит» будет подразумеваться обычно раствор, а иногда — расплав электролита.

Для того чтобы мог проходить ток, в электролит погружают две металлические (или угольные) пластины, называемые *электродами*, которые соединены металлическими проводниками с полюсами источника тока. Электрод, соединенный с положительным полюсом, называется *анодом*, а электрод, соединенный с отрицательным полюсом, — *катодом*.



Р и с. 77. Электролитическая ячейка.

Растворы или расплавы электролитов содержат положительные и отрицательные ионы, каждый из которых несет один или несколько электрических зарядов, причем число положительных и число отрицательных зарядов одинаковы. Благодаря этому электролиты электронейтральны. Положительные ионы притягиваются катодом и движутся по направлению к нему, поэтому они названы *катионами*. Отрицательные ионы, которые движутся к аноду, названы *анионами*. Отсюда следует, что при прохождении электрического тока через электролит происходит перенос вещества; при этом изменяется концентрация раствора и на электродах выделяются соответствующие вещества. Этот процесс называется *электролизом*. Прибор, в котором проводится электролиз, называется *электролитической ячейкой* или *электролизером* (рис. 77).

Ионы в растворе. Существование ионов в растворе было предсказано еще примерно в 1830 г. Фарадеем, который и ввел этот термин в научную литературу. Он считал, что ионы образуются только под действием электрического тока и что раствор, через который не проходит ток, не содержит ионы. Если бы это было так, то часть электрической энергии должна была бы расходоваться на разложение молекул на ионы. На основании того, что электролиты строго подчиняются закону Ома, Клаузиус (1857) заключил, что вся энергия электрического тока используется при движении ионов в растворе. Поэтому он предположил, что небольшая часть электролита ионизируется при столкновении молекул.

Эта точка зрения получила более конкретное выражение в *теории электролитической диссоциации* Аррениуса * (1887). Согласно Аррениусу, при растворении в воде молекулы электролита разлагаются на ионы, т. е. *диссоциируют* по обратимой реакции, например



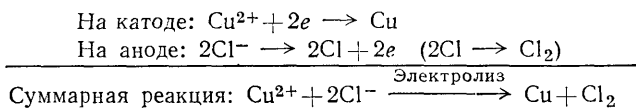
Эта революционная в то время теория была введена для объяснения наблюдения, сделанного Кольраушем, что растворы электролитов проводят электрический ток тем лучше, чем они сильнее разбавлены. С помощью этой теории Аррениус объяснил также аномалии, наблюдавшиеся при определении

* *Сванте Август Аррениус* (1859—1927) родился в Вике, близ Упсалы, в Швеции. Был профессором физики в Стокгольме. Теория электролитической диссоциации изложена в его докторской диссертации в 1884 г. В 1903 г. получил Нобелевскую премию.

молекулярных весов электролитов криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методами (стр. 163).

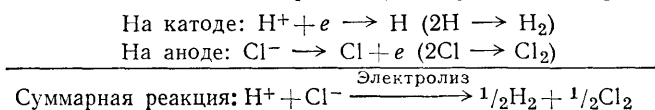
Однако теория диссоциации подтвердилась лишь в случае *слабых электролитов*, которые представляют собой неионизированные соединения, образующие ионы только при растворении. *Сильные электролиты*, к которым относятся и хлорид натрия, состоят из ионов во всех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном (см. стр. 115). При их растворении происходит только разделение ионов, а не диссоциация, поскольку они не состоят из молекул. В этой главе поведение сильных электролитов не будет рассматриваться. В первую очередь мы рассмотрим явления, вытекающие из существования ионов в растворах, проводящих электрический ток, независимо от того, существовали они раньше или образовались в процессе растворения.

Химические реакции на электродах. Катионы, которые соприкасаются с катодом, приобретают от него электроны, а анионы, соприкасающиеся с анодом, отдают ему свои электроны. Если электролиты состоят из одноатомных ионов, образуются атомы соответствующих элементов. Например, при электролизе (с платиновыми * электродами, не взаимодействующими с продуктами электролиза) хлорида меди(II), состоящего из ионов Cu^{2+} и Cl^- , на электродах протекают следующие реакции:



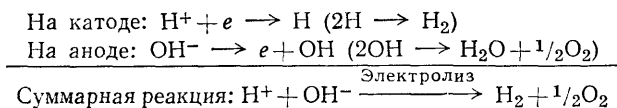
На катоде осаждается металлическая медь, в то время как на аноде выделяется газообразный хлор (и частично растворяется в воде).

Аналогично при электролизе концентрированного раствора соляной кислоты (также с платиновыми * электродами) получают водород и хлор:



Таким же образом при электролизе расплавленного хлорида натрия на катоде осаждается металлический натрий, а на аноде выделяется газообразный хлор. При электролизе хлорида натрия в растворе электрический ток переносят ионы Na^+ и Cl^- . На аноде разряжаются ионы Cl^- и выделяется Cl_2 в соответствии с приведенным выше уравнением, а на катоде разряжаются ионы H^+ воды и, следовательно, выделяется H_2 , а ионы Na^+ не разряжаются. В растворе остаются ионы OH^- , которые вместе с ионами Na^+ образуют едкий натр NaOH (причина этого явления указана на стр. 236).

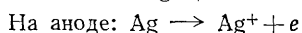
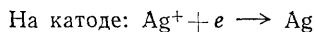
Несмотря на то что некоторые анионы, например NO_3^- и SO_4^{2-} , принимают участие в переносе тока, они не разряжаются на аноде. Вместо этих анионов разряжаются анионы OH^- воды и выделяется кислород O_2 . Этот процесс происходит, например, при электролизе разбавленного водного раствора серной кислоты (см. стр. 24). Оставшиеся в растворе ионы H^+ воды образуют с ионами SO_4^{2-} серную кислоту H_2SO_4 (частично ионизированную):



Следовательно, в реакциях на электродах участвуют только ионы воды, а количество серной кислоты в растворе остается неизменным.

* Лучше с угольными.— Прим. ред.

Когда анодом служит легко ионизирующийся металл, т. е. металл, легко отдающий электроны, атомы анода превращаются в ионы и анод растворяется. Так, при электролизе нитрата серебра AgNO_3 на серебряном аноде протекают следующие реакции:



Следовательно, на катоде осаждается, а на аноде растворяется серебро; количество AgNO_3 в растворе не изменяется. Хотя ионы NO_3^- принимают участие в переносе тока, они не реагируют на электродах. При электролизе AgNO_3 с платиновым анодом на катоде осаждается серебро, в то время как на аноде выделяется кислород, как и при электролизе разбавленной серной кислоты. В этом случае количество ионов Ag^+ в растворе убывает и к концу электролиза раствор уже не содержит этих ионов, а ионы NO_3^- остаются в растворе в виде HNO_3 .

Законы электролиза Фарадея. Ряд наблюдений, сделанных Фарадеем* в 1833 г., можно изложить следующим образом.

1. *Количества веществ, выделившихся или растворившихся на электродах при прохождении электрического тока через электролит, прямо пропорциональны количеству прошедшего электричества.*

2. *Количества веществ, выделившихся или растворившихся на электродах при прохождении одного и того же количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.*

Для проверки закона Фарадея пропускают ток через несколько соединенных последовательно электролитических ячеек, из которых первая заполнена, например, раствором нитрата серебра, вторая — раствором сульфата меди(II), а третья — разбавленной серной кислотой. Измеряют ток, время и количество выделившихся или растворившихся веществ. Благодаря этой схеме через все три ячейки проходит одинаковое количество электричества. Было найдено, что на каждый ампер в 1 сек (т. е. на 1 кулон) на катодах электролитических ячеек выделяются следующие количества серебра, меди и водорода:

$$1,1180 \text{ мг Ag}, \quad 0,32935 \text{ мг Cu}, \quad 0,010446 \text{ мг H}_2.$$

Эти количества называются *электрохимическими эквивалентами* соответствующих элементов. Количество электричества, необходимое для выделения одного химического эквивалента (атомный вес, деленный на валентность, см. стр. 51) каждого из этих элементов из растворов их ионов, находят делением химических эквивалентов на электрохимические эквиваленты (выраженные в граммах, т. е. деленные на 1000):

$$\text{Ag: } 107,880 : 0,001118 = 96\,495 \text{ к}$$

$$\text{Cu: } 31,78 : 0,00032935 = 96\,494 \text{ к}$$

$$\text{H: } 1,008 : 0,000010446 = 96\,496 \text{ к}$$

Точно так же законы Фарадея применимы в случае анодного осаждения или растворения. Они были проверены для многочисленных реакций при высоких и низких температурах в различных растворителях и ионных расплавах. Как было сказано выше, эти законы используются для определения важной электрической единицы измерения — ампера.

Количество электричества, равное примерно 96 500 к (точно 96 494 к), называется *фарадеем (F)*. В соответствии с вышеуказанным это количество

* *Майкл Фарадей (1791—1867)* — один из самых знаменитых ученых XIX в., родился в Лондоне. Был принят в лабораторию Дэви в Королевском институте в качестве лаборанта, затем стал ассистентом, а в 1828 г. — руководителем этой лаборатории. Кроме законов электролиза, Фарадей открыл явление электрической индукции, на котором основана вся современная электротехника.

электричества равно сумме элементарных зарядов ионов 1 *z*-иона одновалентных ионов и, таким образом, является одной из важнейших физических констант.

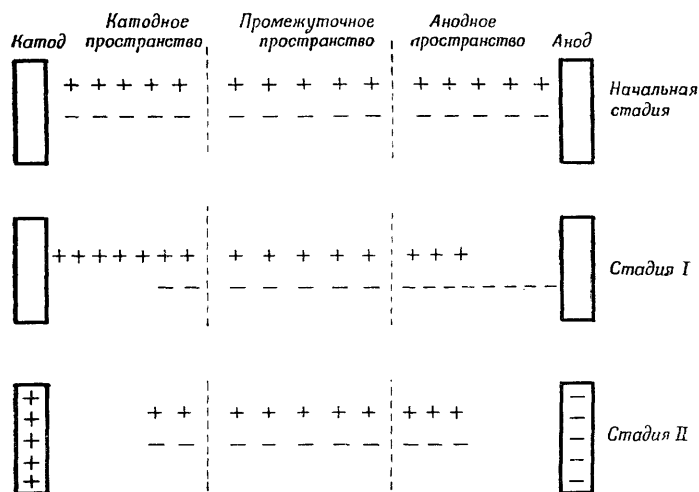
Законы Фарадея важны и с теоретической точки зрения, поскольку они доказывают, что электричество состоит из частиц. Как уже было показано (стр. 65), элементарный электрический заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ а} \cdot \text{сек}$ может быть измерен с большой точностью. Поскольку F также можно определить очень точно, по этим двум величинам вычисляют число Авогадро N (см. стр. 38), так как $N = F/e$.

Константа Фарадея имеет важное практическое применение, поскольку она позволяет вычислить ток, необходимый для осаждения определенного количества вещества при электролизе, а также выход по току при электролизе в тех случаях, когда ток частично теряется на побочные реакции. Если I обозначить силу тока (в амперах), t — время (в секундах) и m — химический эквивалент вещества, то количество вещества g (в граммах), выделившегося или растворившегося на электроде, определяется следующим образом:

$$g = \frac{Itm}{96500}. \quad (2)$$

С помощью закона Фарадея можно очень точно измерить малые количества электричества. Для этого используют электролитические ячейки с платиновыми электродами и в качестве электролита раствор нитрата серебра. Эти приборы, названные *кулонометрами*, соединяют последовательно с установкой, в которой происходит изучаемое явление. Взвешивая катод до и после опыта, определяют количество серебра g , выделившегося при прохождении тока за время t . Зная m , вычисляют I (в амперах). Известно, что $1 \text{ а} \cdot \text{сек} = 1 \text{ к}$. В других типах кулонометров измеряют объем смеси H_2 и O_2 , выделяющихся при электролизе кислоты.

Движение ионов в растворе при электролизе. Количество катионов и анионов, разряжающиеся на электродах, эквивалентны (ибо раствор остается



Р и с. 78. Схема, показывающая движение ионов в процессе электролиза.

электронейтральным). Однако на пути к электродам скорости катионов и анионов неодинаковы, так как эти ионы обладают различными *подвижностями*. Вследствие этого вблизи каждого электрода происходит изменение концентрации электролита.

Это явление можно легко понять при рассмотрении рис. 78, на котором для наглядности реакция представлена в виде двух последовательных стадий

(хотя в действительности эти две стадии происходят одновременно). До прохождения тока концентрация электролита, например AgNO_3 , в катодном, промежуточном и анодном пространствах одинакова. Допустим, что в каждом из этих пространств находится по пять ионов Ag^+ (обозначенных $+$) и ионов NO_3^- (обозначенных $-$). Ток пропускают через раствор в течение времени, необходимого для переноса пяти электронов посредством ионов. На первой стадии катодное и анодное пространства обогащаются соответственно пятью катионами и анионами, которые, однако, сразу же разряжаются на электродах. Концентрация электролита как в катодном, так и в анодном пространстве уменьшается, а в промежуточном пространстве не изменяется. Поскольку подвижность катиона больше, чем у аниона, в катодном пространстве концентрация уменьшается больше, чем в анодном.

Число эквивалентов электролита, удалившихся из анодного и катодного пространств при пропускании тока, пропорционально скорости ионов, покидающих эти пространства. Если u_+ обозначить подвижность (скорость) катиона и u_- — подвижность аниона, то получаем

$$\frac{\text{Число эквивалентов, удалившихся из анодного пространства}}{\text{Число эквивалентов, удалившихся из катодного пространства}} = \frac{\text{Подвижность катиона}}{\text{Подвижность аниона}} = \frac{u_+}{u_-}. \quad (3)$$

В описанном выше воображаемом опыте $u_+/u_- = 2/3$. Рассмотрим, как проводился опыт в действительности (Гитторф, 1853). Для этого использовали ячейки, в которых катодное и анодное пространства могут быть отделены от промежуточного пространства с помощью кранов или каких-либо других устройств сразу после прекращения электролиза. Затем отдельно анализировали растворы из каждого пространства. В одном из опытов через раствор пропустили количество электричества, равное $96,50 \text{ к}$ ($0,001 F$). При этом количество серебра в катодном пространстве уменьшилось на $56,2 \text{ мг}$, а в анодном пространстве — на $51,7 \text{ мг}$ (по закону Фарадея, на катоде осаждается $107,9 \text{ мг}$ серебра, что соответствует $0,001$ эквивалента). Следовательно, отношение $u_+/u_- = 51,7/56,2$.

По Гитторфу, результаты подобных опытов выражаются *числами переноса*. Число переноса катиона n_+ определяется как отношение подвижности катиона к сумме подвижностей катиона и аниона:

$$n_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\text{Число эквивалентов, удалившихся из анодного пространства}}{\text{Число эквивалентов, удалившихся из обоих пространств}}. \quad (4)$$

Аналогично определяют число переноса аниона:

$$n_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\text{Число эквивалентов, удалившихся из катодного пространства}}{\text{Число эквивалентов, удалившихся из обоих пространств}}. \quad (5)$$

Отсюда следует, что

$$n_+ + n_- = 1. \quad (6)$$

Применяя эти уравнения к результатам описанного выше опыта, получим

$$n_+ = \frac{51,7}{107,9} = 0,479 \quad \text{и} \quad n_- = 1 - 0,479 = 0,521.$$

Ион, движущийся с большей скоростью, переносит большее количество электричества. Если через электролит пропускают определенное количество электричества, например F кулонов, то доли количества электричества, переносимые катионами и анионами, можно вычислить из выражения

$$F = Fn_+ + Fn_-. \quad (7)$$

Прямое определение подвижности ионов. Наблюдая за перемещением поверхности раздела между двумя растворами, можно непосредственно изме-

ритель скорость движения ионов при электролизе. Для этого используют электролитическую ячейку, заполняемую через воронку, припаянную к ее нижней части (рис. 79). В нее наливают сначала бесцветный раствор нитрата калия KNO_3 , а затем раствор электролита с окрашенным ионом, например 0,01 м раствор перманганата калия KMnO_4 . Заполнение следует проводить осторожно, следя за тем, чтобы сохранялись четкие поверхности раздела. (Если нижний раствор тоже бесцветный, то поверхность раздела определяют по разности показателей преломления этих двух растворов.) Поскольку скорость движения ионов зависит от температуры, прибор необходимо термостатировать. Во время прохождения тока поверхность окрашенной жидкости в одном из колен перемещается вниз, а в другом — вверх. Разность уровней этих двух поверхностей показывает перемещение окрашенного иона MnO_4^- . Если, например, после электролиза, длившегося 15 мин (900 сек) при 18° , разность уровней этих двух поверхностей равна 3,7 см, то смещение слоя перманганата будет равно $3,7 : 2$ см, а скорость иона MnO_4^- в условиях этого опыта

$$v = \frac{3,7}{2 \cdot 900} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек.}$$

Скорость движения ионов в растворе (при постоянной температуре) зависит от расстояния между электродами и от приложенного к ним напряжения, т. е. от двух величин, которые в свою очередь зависят как от формы и размеров прибора, так и от параметров тока. Поэтому вместо скорости была введена другая величина — подвижность, т. е. скорость перемещения иона вдоль поля, напряжение которого равно 1 в на 1 см.

Размерность подвижности u определяется так:

$$\frac{\text{см/сек}}{\text{в/см}} = \text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$$

Если в описанном выше опыте напряжение было равно 110 в, а расстояние между электродами — 30 см, то падение напряжения на единицу длины (градиент напряжения) составляло $110 : 30 = 3,67$ в/см. Следовательно, подвижность иона MnO_4^- при 18°

$$u_- = \frac{2,05 \cdot 10^{-3}}{3,67} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$$

Если известны подвижность одного из ионов электролита в растворе и его число переноса, то можно вычислить подвижность другого иона в растворе. Разделив уравнение (4) на (5) и подставив значение n_+ из уравнения (6), получим выражение

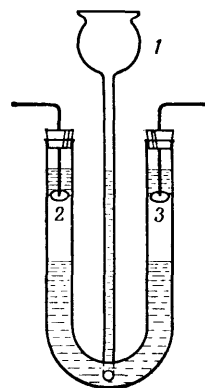
$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{n_+}{n_-}, \quad \text{откуда} \quad u_+ = \frac{(1-n_-)}{n_-} u_- \quad (8)$$

Экспериментально найденное число переноса n_- иона MnO_4^- в 0,01 м растворе KMnO_4 равно 0,453. Следовательно, можно определить подвижность катиона K^+ :

$$u_+ = \frac{1-0,453}{0,453} 5,6 \cdot 10^{-4} = 6,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$$

Подвижности ионов можно определять и по электропроводности (см. стр. 210).

Удельные электропроводности растворов. Вещества значительно отличаются друг от друга по электрическому сопротивлению. Если к концам одинаковых по размерам стержней — одного из серебра, а другого из серы — прило-



Р и с. 79. Прибор для прямого измерения скорости миграции ионов в процессе электролиза.

1 — питательная воронка; 2 и 3 — электроды.

жить одинаковое напряжение, то сила электрического тока, проходящего через серебряный стержень, будет примерно в 10^{21} раз больше силы тока, проходящего через стержень из серы.

Сопротивление проводника зависит как от природы вещества, из которого он изготовлен, так и от его формы. Поэтому для сравнения различных веществ необходимо установить стандартную форму проводника. Сопротивление наполненного веществом или раствором куба с ребром 1 см, к двум противоположным сторонам которого приложено напряжение 1 в, называется *удельным электрическим сопротивлением* ρ и выражается в омах. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью* и обычно обозначается γ :

$$\gamma = \frac{1}{\rho}. \quad (9)$$

Удельная электропроводность выражается в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В табл. 30 приведены удельные сопротивления и электропроводности некоторых веществ и растворов, по которым можно четко различить металлические проводники, электролиты и диэлектрики.

Таблица 30

УДЕЛЬНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 18°

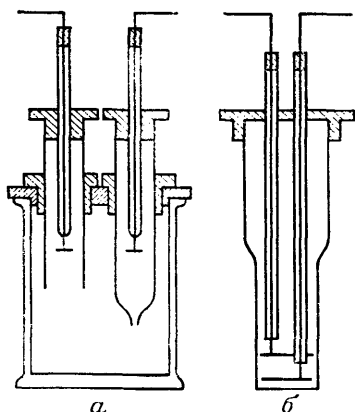
| Вещество | Удельное сопротивление ρ , ом·см | Удельная электропроводность γ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | Род проводника |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| Серебро | 0,00000166 | 602 000 | Проводники первого рода, или <i>металлические проводники</i> |
| Медь | 0,00000178 | 562 000 | |
| Цинк | 0,0000061 | 164 000 | |
| Висмут | 0,000119 | 8 400 | |
| Ретортный уголь | 0,005 | 200 | |
| NaCl, расплав | 0,30 | 3,33 | Проводники второго рода, или <i>электролиты</i> |
| H ₂ SO ₄ 1 н. | 2,5 | 0,4 | |
| KOH 1 н. | 5,0 | 0,2 | |
| KCl 1 н. | 10,0 | 0,1 | |
| H ₂ O (очень чистая) | $2,5 \cdot 10^7$ | $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ | <i>Диэлектрики</i> |
| Стекло | $5 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^{-12}$ | |
| Сера | $4 \cdot 10^{15}$ | $2,5 \cdot 10^{-16}$ | |

Как видно из таблицы, очень чистая вода исключительно плохо проводит электрический ток. Обычная дистиллированная вода проводит ток достаточно хорошо благодаря примесям, попадающим в нее из воздуха и стекла. Для измерения электропроводности необходимо использовать очень чистую воду — так называемую воду для электропроводности. Ее получают многократной перегонкой в серебряных или кварцевых приборах воды, к которой добавляют едкое кали для связывания двуокиси углерода и перманганат калия для окисления следов органических веществ.

Другие чистые жидкие вещества, например сжиженный чистый хлористый водород HCl, жидкая безводная двуокись серы SO₂ и жидкий аммиак NH₃, тоже плохо проводят электрический ток. Однако их водные растворы являются хорошими проводниками, но имеют различную электропроводность.

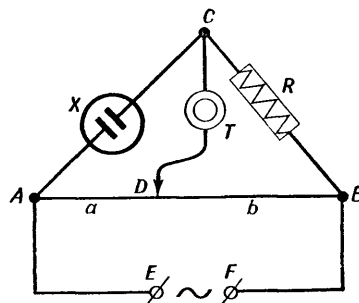
Для определения удельной электропроводности раствора используют ячейки (рис. 80) и четырехплечевой мост сопротивления (рис. 81).

Основную часть моста составляет калиброванный реохорд AB длиной около 1 м, вдоль которого скользит подвижный контакт D . Участки a и b по обе стороны подвижного контакта являются двумя плечами моста. Остальные два плеча состоят из ячейки X и постоянного известного сопротивления R , величина которого должна быть того же порядка, что и измеряемое сопротивление X . К точкам D и C подключают телефон T , который служит нуль-инструментом. Во избежание поляризации электродов измерения нужно проводить, используя переменный ток с частотой около 1000 гц. Источником



Р и с. 80. Электролитические ячейки для измерения удельной электропроводности растворов электролитов.

a — ячейка для хорошо проводящих электролитов; b — ячейка для плохо проводящих электролитов.



Р и с. 81. Прибор для измерения удельной электропроводности растворов.

тока является небольшая индукционная катушка или электронный ламповый генератор, который подсоединяют к клеммам E и F . Этот ток вызывает в телефонных наушниках T непрерывный звук, сила которого зависит от положения D . Когда мост уравновешен, звук имеет минимальную силу или совсем исчезает. В этот момент справедливо выражение

$$\frac{X}{R} = \frac{a}{b}, \quad \text{откуда} \quad X = \frac{a}{b} R.$$

Сопротивление ячейки X прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально поверхности электродов s и удельной электропроводности раствора γ :

$$X = \frac{1}{\gamma} \frac{l}{s}, \quad \text{откуда} \quad \gamma = \frac{1}{X} \frac{l}{s}.$$

Подставляя значение X в виде функции R , получаем

$$\gamma = \frac{l}{s} \frac{b}{aR} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Отношение b/s представляет собой константу ячейки, которую можно вычислить, зная эти величины. Для ячеек с электродами неправильной формы и с непостоянным расстоянием между ними константу ячейки можно установить путем измерения в ней сопротивления растворов с известными удельными электропроводностями.

Эквивалентные электропроводности ионов. Удельные электропроводности растворов зависят от температуры и возрастают с увеличением температуры. Поэтому их определяют при постоянной температуре, обычно при 18°.

Удельные электропроводности растворов электролитов зависят также от концентрации, падая с ее уменьшением. Перенос электрического тока осуществляется ионами, поэтому вполне естественно, что с уменьшением их числа в единице объема уменьшается и ток. Чтобы можно было сопоставлять электропроводности растворов различных электролитов, их значения необходимо выражать в единицах, не зависящих от концентрации. Для этой цели

было введено понятие *эквивалентной электропроводности* Λ (Кольрауш, 1876), которая определяется выражением

$$\Lambda = \gamma v = \frac{\gamma}{c}, \quad (10)$$

где v — объем раствора, содержащего 1 эквивалент исследуемого электролита, см^3 ; c — концентрация раствора, выраженная числом эквивалентов, содержащихся в 1 см^3 .

В отличие от удельной электропроводности, представляющей собой электропроводность 1 см^3 раствора, содержащего 1 эквивалент электролита в $v \text{ см}^3$ воды, эквивалентная электропроводность — это электропроводность всего раствора, содержащего 1 эквивалент электролита в $v \text{ см}^3$ воды при условии, что этот раствор находится между двумя плоскими параллельными электродами с бесконечно большой поверхностью, расположенными друг от друга на расстоянии 1 см . Размерность удельной электропроводности $\gamma \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; размерность эквивалентной электропроводности, установленная в соответствии с уравнением (10), следующая:

$$\frac{\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}}{(1/\text{см}^3)} = \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{см}^3 = \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Эквивалентная электропроводность Λ не должна была бы изменяться с концентрацией (при постоянной температуре). В действительности Λ возрастает по мере разбавления раствора, стремясь к максимальному значению при бесконечном разбавлении. Поэтому определяют величину *эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении* Λ_∞ , которая является характерным свойством каждого электролита. Естественно, эту величину нельзя измерить непосредственно. Поэтому измеряют эквивалентные электропроводности при различных, постепенно уменьшающихся концентрациях и экстраполируют до концентрации, равной нулю. Пример приведен в табл. 31. Для KCl при $18^\circ \Lambda_\infty = 130,1$.

Таблица 31

УДЕЛЬНЫЕ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА КАЛИЯ K+Cl- ПРИ 18°

| Концентрация, <i>экв/л</i> | Разбавление v , см^3 | Удельная электропроводность γ | Эквивалентная электропроводность Λ_c | $f_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ |
|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| 1 | 1 000 | 0,09824 | 98,24 | 0,755 |
| 0,5 | 2 000 | 0,05100 | 102,0 | 0,784 |
| 0,1 | 10 000 | 0,01120 | 112,0 | 0,861 |
| 0,02 | 50 000 | 0,002395 | 119,8 | 0,921 |
| 0,01 | 100 000 | 0,001220 | 122,0 | 0,938 |
| 0,0001 | 10 000 000 | 0,00001291 | 129,1 | 0,992 |
| 0 | ∞ | — | 130,1 (Λ_∞) | 1,000 |

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении зависит от природы вещества и является характерной величиной. В табл. 32 приведены значения Λ_∞ некоторых электролитов — HF, LiF и т. д.

Рассматривая вертикальные колонки табл. 32, можно видеть, что разности значений Λ_∞ веществ с общими катионами всегда одинаковы, например

| | | | | | |
|----------|-------------|--------|-------------|--------|---------------------|
| H+Cl- | 380,0 | Li+Cl- | 98,9 | Na+Cl- | 109,0 |
| H+F- | 361,1 | Li+F- | 80,0 | Na+F- | 90,1 |
| Cl- — F- | <u>18,9</u> | | <u>18,9</u> | | <u>18,9</u> и т. д. |

Таблица 32

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ Λ_{∞} НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 18°

| | H ⁺ | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | NH ₄ ⁺ |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| F ⁻ | 361,1 | 80,0 | 90,1 | 111,2 | 111,0 |
| Cl ⁻ | 380,0 | 98,9 | 109,0 | 130,1 | 129,9 |
| Br ⁻ | 381,5 | 100,4 | 110,5 | 131,6 | 131,4 |
| I ⁻ | 381,0 | 99,9 | 110,0 | 131,1 | 130,9 |
| OH ⁻ | — | 207,4 | 217,5 | 238,6 | 238,4 |

Подобная закономерность наблюдается и в горизонтальных рядах таблицы для соединений с общими анионами:

| | | | | | |
|--|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| H ⁺ F ⁻ | 361,1 | H ⁺ Cl ⁻ | 380,0 | H ⁺ Br ⁻ | 381,5 |
| Li ⁺ F ⁻ | 80,0 | Li ⁺ Cl ⁻ | 98,9 | Li ⁺ Br ⁻ | 100,4 |
| H ⁺ — Li ⁺ = 281,1 | | 281,1 | | 281,1 и т. д. | |

Как можно видеть, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении является *аддитивным свойством*, поскольку каждый ион раствора вносит определенную, всегда одинаковую долю в суммарную электропроводность раствора электролита. Таким образом, Λ_{∞} является суммой двух членов, называемых *ионными эквивалентными электропроводностями* аниона l_{-} и катиона l_{+} :

$$\Lambda_{\infty} = l_{-} + l_{+}. \quad (11)$$

Это выражение, называемое *законом независимости движения ионов* (Кольрауш, 1881), действительно только при бесконечном разбавлении. Эквивалентные электропроводности ионов l_{-} и l_{+} определяются с помощью чисел переноса:

$$\frac{l_{-}}{l_{+}} = \frac{u_{-}}{u_{+}} = \frac{n_{-}}{1 - n_{-}}. \quad (12)$$

Подставляя в это уравнение вместо l_{+} выражение $\Lambda_{\infty} - l_{-}$, получают

$$l_{-} = \Lambda_{\infty} n_{-} \quad (13)$$

и

$$l_{+} = \Lambda_{\infty} (1 - n_{-}). \quad (14)$$

Для перманганата калия KMnO_4 выше было найдено, что $n_{-} = 0,453$; экспериментальное значение $\Lambda_{\infty} = 118$. Отсюда следует, что $l_{-} = 53,5$. Таким путем были вычислены значения, приведенные в табл. 33.

Таблица 33

ИОННЫЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ (ПОДВИЖНОСТИ) l_{+} И l_{-} НЕКОТОРЫХ ИОНОВ

| Катион | l_{+} | | Анион | l_{-} | |
|------------------------------|---------|-------|-----------------------------------|---------|-------|
| | 18° | 25° | | 18° | 25° |
| H ⁺ | 315 | 349,8 | OH ⁻ | 174 | 198,5 |
| Li ⁺ | 33,4 | 38,7 | Cl ⁻ | 65,5 | 76,3 |
| Na ⁺ | 43,5 | 50,1 | Br ⁻ | 67,0 | 78,4 |
| K ⁺ | 64,6 | 73,5 | I ⁻ | 66,5 | 76,9 |
| NH ₄ ⁺ | 64 | 73,7 | NO ₃ ⁻ | 61,7 | 72 |
| Ag ⁺ | 54,3 | 61,9 | 1/2 SO ₄ ²⁻ | 68 | 79,8 |
| 1/2 Fe ²⁺ | 44,5 | 53,5 | 1/2 CO ₃ ²⁻ | 60 | 72 |
| 1/3 Fe ³⁺ | 61 | 68 | CH ₃ COO ⁻ | 35 | 40,9 |

По данным табл. 33 простым сложением можно получить эквивалентные электропроводности электролитов при бесконечном разбавлении; например, для KCl при 18° (ср. с табл. 31)

$$\Lambda_{\infty} = l_{+} + l_{-} = 64,6 + 65,5 = 130,1,$$

а для уксусной кислоты CH_3COOH при 25°

$$\Lambda_{\infty} = 349,8 + 40,9 = 390,7.$$

Из-за экспериментальных трудностей, встречающихся при определении значений Λ_{∞} для слабых электролитов (например, уксусной кислоты), эту величину определяют с помощью Λ_{∞} для сильных электролитов, пользуясь данными табл. 33. Например, для уксусной кислоты при 25° используют значения l_{+} и l_{-} для ионов H^{+} , Cl^{-} , $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ и Na^{+} :

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = \\ &= (l_{+(\text{H}^{+})} + l_{-(\text{Cl}^{-})}) + (l_{+(\text{Na}^{+})} + l_{-(\text{CH}_3\text{COO}^{-})}) - (l_{+(\text{Na}^{+})} + l_{-(\text{Cl}^{-})}) = \\ &= 349,8 + 76,3 + 50,1 + 40,9 - 50,1 - 76,3 = 349,8 + 40,9 = 390,7. \end{aligned}$$

Двух- и трехвалентные ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} (табл. 33) имеют по два или три электрических заряда и, следовательно, переносят соответственно в 2 и 3 раза большее количество электричества, чем одновалентные ионы. Поэтому в таблице приведены значения l_{+} и l_{-} , соответствующие только одному заряду, или, что то же самое, рассматриваемые концентрации отнесены к 1 эквиваленту, а не к 1 *z*-иону.

Из табл. 33 видно также, что ионы H^{+} и OH^{-} , т. е. ионы воды, обладают значительно большими эквивалентными электропроводностями (и, следовательно, подвижностями), чем другие ионы. Исключительное положение этих ионов будет рассматриваться ниже.

Определение подвижности ионов по электропроводности. Эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении прямо пропорциональны их подвижностям, причем число Фарадея F является константой пропорциональности:

$$l_{+} = 96\,500u_{+}, \quad l_{-} = 96\,500u_{-}. \quad (15)$$

Для того чтобы это понять, представим себе электролитическую ячейку, имеющую форму куба с ребром 1 см, одна грань которого является катодом, а противоположная — анодом; электролиз проводится при напряжении 1 в. Во время электролиза за 1 сек будут разряжаться все ионы, находящиеся на расстоянии u_{+} см от катода и u_{-} см от анода, поскольку в этих условиях скорость ионов и их подвижность тождественны. Если концентрация раствора равна c эквивалентов в 1 см³, то число эквивалентов, разряжающихся в 1 сек, будет определяться выражением

$$c(u_{+} + u_{-}),$$

так как это то число ионов, которое находится в пределах расстояния u_{+} см от катода и u_{-} см от анода. Поскольку каждый эквивалент переносит число Фарадея, т. е. 96 500 к, количество электричества, которое переносится за 1 сек, будет

$$96\,500c(u_{+} + u_{-}) \text{ кулонов.}$$

Это количество электричества численно равно удельной электропроводности раствора:

$$\gamma = 96\,500c(u_{+} + u_{-}), \quad (16)$$

а эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c} = 96\,500(u_{+} + u_{-}). \quad (17)$$

При бесконечном разбавлении $\Lambda = \Lambda_{\infty} = l_+ + l_-$, откуда

$$u_+ = \frac{l_+}{96\,500}, \quad u_- = \frac{l_-}{96\,500}. \quad (18)$$

Таким образом, уравнение (15) подтверждается, и уравнения (15) и (18) можно использовать для определения подвижности ионов. Следует отметить, что таким путем определяются подвижности при бесконечном разбавлении.

Для иона водорода при 25° , согласно табл. 33, $l_+ = 349,8$. Следовательно, подвижность иона водорода при 25°

$$u_+ = \frac{349,8}{96\,500} = 0,0036 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$$

В ячейке, в которой к плоским параллельным электродам, находящимся на расстоянии 1 см друг от друга, приложена разность потенциалов 1 в, абсолютная скорость иона водорода

$$v = 0,0036 \text{ см/сек.}$$

Сильные и слабые электролиты. При измерении электропроводности большого числа электролитов в водных растворах было установлено, что их можно подразделить на две различные группы. У одних электропроводность в растворах велика и мало изменяется с концентрацией, а у других электропроводность концентрированных растворов мала, но очень сильно изменяется при разбавлении. К первой группе относятся *сильные электролиты*, а ко второй — *слабые электролиты*. В табл. 34 приведены эквивалентные электропроводности трех сильных и двух слабых электролитов при 18° .

Таблица 34

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ Λ_{∞} И Λ_c
НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 18°

| Концентрация c , моль/л | Сильные электролиты | | | Слабые электролиты | |
|---------------------------|----------------------------------|---|---|---|---|
| | хлорид калия KCl, Λ_c | хлорид аммония NH ₄ Cl, Λ_c | ацетат калия CH ₃ COOK, Λ_c | гидроокись аммония NH ₄ OH, Λ_c | уксусная кислота CH ₃ COOH, Λ_c |
| 0 (Λ_{∞}) | 130,1 | 129,9 | 100,1 | 238,4 | 350,0 |
| 0,0001 | 129,1 | 129,2 | 100,0 | 66,0 | 107,0 |
| 0,001 | 127,3 | 127,3 | 98,3 | 28,0 | 41,0 |
| 0,01 | 122,4 | 122,1 | 94,0 | 9,6 | 14,3 |
| 0,1 | 112,0 | 110,7 | 83,8 | 3,8 | 4,6 |
| 1 | 98,3 | 97,0 | 63,4 | 0,89 | 1,32 |

Силу электролита можно оценить из отношения электропроводности при конечной концентрации Λ_c , например 1 М раствора, к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении Λ_{∞} . Это отношение, называемое *коэффициентом электропроводности*,

$$f_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_{\infty}} \quad (19)$$

представляет приблизительно долю общего числа ионов, которые могли бы образоваться в электролите и эффективно участвовать в переносе электрического тока в растворе с концентрацией c . Величина $100f_c$ представляет долю общего числа ионов (в процентах), участвующих в переносе тока.

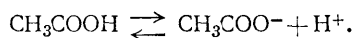
Как видно из табл. 34, для 1 М раствора хлорида калия $100f_c = 75\%$, в то время как для уксусной кислоты такой же концентрации $100f_c = 0,4\%$.

Приведенное выше определение коэффициента электропроводности аналогично определению осмотического коэффициента f_0 (стр. 163). Для растворов одного и того же электролита одинаковой концентрации числовые значения

этих двух величин — f_0 и f_c — также согласуются (в пределах ошибок эксперимента).

К сильным электролитам относятся все соли, даже образованные слабыми кислотами или слабыми основаниями, например CH_3COONa , NH_4Cl и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [исключение составляют соли ртути(II)]. К сильным электролитам относятся также водные растворы оснований NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и минеральных кислот H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и т. д. К слабым электролитам относятся органические кислоты, например уксусная CH_3COOH , цианистый водород HCN , сероводород H_2S , такие основания, как аммиак NH_3 , и органические основания — амины (производные аммиака).

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, при растворении электролитов в воде происходит обратимая диссоциация. Если эта теория правильна, то можно ожидать, что применим и закон действия масс. В этом случае коэффициент электропроводности f_c и степень диссоциации α (см. стр. 172) должны быть равны. Следовательно, в водном растворе уксусной кислоты протекает реакция



При исследовании большого числа электролитов было установлено, что закон действия масс применим только к слабым электролитам. Поэтому имеются все основания считать, что теория электролитической диссоциации тоже справедлива только для слабых электролитов. Слабые электролиты в чистом виде состоят из неионизированных молекул, которые образуют ионы только при растворении в воде. Даже в этом случае на ионы диссоциирует лишь небольшая доля общего числа молекул, а остальные молекулы остаются в недиссоциированном виде. Поэтому степень диссоциации α мала. В действительности даже в этом случае происходит не простая диссоциация, как это записано в приведенном выше уравнении, а взаимодействие с водой, в результате чего образуются ионы (об электролитической диссоциации и применении закона действия масс к слабым электролитам см. в главе 15).

Характерное поведение сильных электролитов обусловлено тем, что в отличие от слабых электролитов *в растворах они находятся лишь в виде ионов*, т. е. полностью ионизированы. Рентгеноструктурный анализ таких солей, как NaCl и др., показал, что в твердом состоянии сильные электролиты существуют только в виде ионов. Это справедливо и для газообразного состояния. Хотя в газообразном состоянии два иона, несущих противоположные заряды, например Na^+ и Cl^- , притягиваются друг к другу, они не составляют молекулы, а образуют *ионную пару*, так как между ними нет двухэлектронной связи. Следовательно, при растворении в воде не происходит диссоциации, и поэтому этот термин в случае сильных электролитов лишен смысла. Такой взгляд на полную ионизацию сильных электролитов согласуется с электронной теорией химических связей.

Рассмотрим другой важный факт. Несмотря на то что сильные электролиты существуют в растворе только в виде ионов, при конечных концентрациях не все они принимают участие в переносе электрического тока, что подтверждается значением $f_c < 1$. Если бы все ионы участвовали в переносе электрического тока, то f_c был бы равен 1, что, однако, справедливо лишь при бесконечном разбавлении растворов. Для сильных электролитов изменение эквивалентной электропроводности не подчиняется закону действия масс; в этом случае f_c не тождествен степени диссоциации.

Как уже было указано, известны и другие свойства растворов, изменяющиеся с концентрацией. Давление пара и осмотическое давление растворов понижаются в меньшей степени, чем можно было ожидать на основании предположения о том, что весь электролит существует в растворе в виде свободных ионов. Отклонения от ожидаемых значений для растворов при бесконечном разбавлении были выражены в виде осмотических коэффициентов f_0 . Для

растворов электролитов одинаковой концентрации (при одной и той же температуре) осмотический коэффициент f_0 и коэффициент электропроводности f_c имеют одинаковое значение (в пределах ошибок эксперимента). Все это обусловлено уменьшением активности ионов в растворе.

Существуют две причины, которыми можно объяснить, почему коэффициент электропроводности меньше единицы: а) *число ионов*, образующихся из данного количества электролита, с увеличением концентрации уменьшается, так как, согласно закону действия масс, диссоциация электролита понижается с концентрацией; б) с увеличением концентрации *подвижность ионов* уменьшается вследствие их возрастающего взаимного влияния. Первая причина справедлива только в случае слабых электролитов, а вторая — единственная причина, объясняющая поведение сильных электролитов (но это наблюдается и в растворах слабых электролитов, хотя, естественно, в значительно меньшей мере из-за малых концентраций ионов в этих растворах).

Уменьшение подвижности ионов в растворах сильных электролитов конечной концентрации объясняется в теориях Дебая и Хюккеля (1923) и Онзагера (1926) тем, что каждый ион в растворе окружен оболочкой, состоящей из ионов противоположного знака, и между ними действуют силы электростатического притяжения. Часть ионов существует в виде ионных пар K^+A^- , триплетов $K^+A^-K^+$ или $A^-K^+A^-$ и, наконец, в виде ассоциатов нескольких ионов. При движении ионов под влиянием разности потенциалов между электродами окружение из ионов противоположного знака тормозит его движение и уменьшает подвижность. Очевидно, что с разбавлением это влияние уменьшается, а при бесконечном разбавлении исчезает. Движение ионов тормозится также окружением, состоящим из молекул растворителя (воды). Подвижность ионов уменьшается не в соответствии с законом действия масс.

Независимо от того, каковы причины неполной ионизации электролитов в водном растворе — неполная диссоциация некоторых молекул или электростатическое притяжение между ионами, важен лишь факт, что только доля общего числа ионов, существующих или образующихся в растворе, способна участвовать в таких явлениях, как перенос электрического тока в растворах, понижение температуры плавления, повышение температуры кипения и т. д. Эта доля ионов называется *активностью* a ; коэффициент активности f выражает отклонение раствора с концентрацией c от поведения раствора при бесконечном разбавлении, принятого за стандартное состояние:

$$a = fc. \quad (20)$$

В табл. 35 приведены активности некоторых сильных электролитов. Коэффициенты активности f были определены экспериментально методом

Таблица 35

АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25°

| Концентрация раствора, моль/1000 г | HCl | NaCl | KCl | CaCl ₂ | ZnCl ₂ | H ₂ SO ₄ | ZnSO ₄ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| 0,001 | 0,966 | 0,966 | 0,966 | 0,888 | 0,881 | — | 0,734 |
| 0,005 | 0,930 | 0,928 | 0,927 | 0,789 | 0,767 | 0,643 | 0,477 |
| 0,01 | 0,906 | 0,903 | 0,902 | 0,732 | 0,708 | 0,545 | 0,387 |
| 0,05 | 0,833 | 0,821 | 0,816 | 0,584 | 0,556 | 0,341 | 0,202 |
| 0,10 | 0,798 | 0,778 | 0,770 | 0,524 | 0,502 | 0,266 | 0,148 |
| 0,50 | 0,769 | 0,679 | 0,652 | 0,510 | 0,376 | 0,155 | 0,063 |
| 1,00 | 0,811 | 0,656 | 0,607 | 0,725 | 0,525 | 0,131 | 0,044 |
| 2,00 | 1,011 | 0,670 | 0,577 | 1,554 | — | 0,125 | 0,035 |
| 3,00 | 1,31 | 0,719 | 0,572 | 3,38 | — | 0,142 | 0,041 |

электропроводности (f_c), с помощью э. д. с. гальванических элементов (см. следующую главу), путем осмотических или тензометрических измерений (f_0) и т. д. Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются.

Отклонения растворов сильных электролитов от законов для идеальных растворов могут быть установлены и расчетным путем на основании теории сильных электролитов.

Уравнение Онзагера объясняет уменьшение эквивалентной электропроводности Λ по сравнению с эквивалентной электропроводностью Λ_∞ при увеличении концентрации электролита c . В уравнение входит диэлектрическая проницаемость растворителя, его вязкость и абсолютная температура. В упрощенном виде уравнение Онзагера записывается следующим образом:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty) \sqrt{c}. \quad (21)$$

Здесь A и B — постоянные, зависящие от природы растворителя и температуры. При 25° для водного раствора электролита, состоящего из одновалентных ионов, $A = 60,20$ и $B = 0,229$. Значения Λ , вычисленные по этому уравнению, хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до концентраций $c = 0,02$ экв/л.

Под ионной силой μ понимают полусумму членов, полученных умножением концентрации c (обычно моляльной) каждого иона раствора на квадрат его заряда z (Льюис, 1921):

$$\mu = 1/2 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots). \quad (22)$$

Поэтому для раствора электролита, например KCl или K₂SO₄, уравнение содержит только два члена — один для положительного, другой для отрицательного иона:

$$\mu = 1/2 (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2). \quad (23)$$

Пример. В случае 0,2 м раствора K₂SO₄, содержащего два иона K⁺ и один ион SO₄²⁻, для иона K⁺ $c_+ = 2 \cdot 0,2 = 0,4$, а для иона SO₄²⁻ $c_- = 0,2$. Отсюда следует, что

$$\mu = 1/2 (0,4 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,6.$$

Уравнение Дебая — Хюккеля. Коэффициент активности f_i иона с зарядом z находят из выражения

$$\log f = -Az^2 \sqrt{\mu}, \quad (24)$$

а средний коэффициент активности электролита, который является единственной экспериментально определяемой величиной, равен среднему геометрическому из коэффициентов активности отдельных ионов:

$$\log f = -Az_+^2 z_-^2 \sqrt{\mu}. \quad (25)$$

A — постоянная, зависящая от природы растворителя и температуры. Для воды при 20° $A = 0,505$. Отрицательный знак означает, что f_i меньше единицы, что и наблюдается в растворах с конечной концентрацией электролитов. Для идеальных растворов $f_i = 1$ и $\log f_i = 0$. Уравнение Дебая — Хюккеля хорошо подтверждается экспериментально при низких концентрациях, а при введении эмпирического поправочного коэффициента хорошо описывает поведение растворов электролитов даже до сравнительно больших концентраций.

Влияние растворителя на электропроводность растворов. Вода занимает исключительное место среди растворителей, являясь лучшим растворителем электролитов. Остальные растворители, особенно органические, плохо растворяют электролиты. Однако даже в том случае, если такие растворы удается получить, они плохо проводят электрический ток. Так, раствор безводного хлористого водорода HCl в бензоле не проводит электрический ток (и не дает характерных для соляной кислоты реакций, например не взаимодействует с металлическим цинком), поскольку в этом растворителе хлористый водород не ионизирован.

Уже давно обнаружено, что электролиты в растворителях, имеющих большую диэлектрическую проницаемость, максимально ионизированы (раствор

имеет большое значение f_c). Как видно из приведенного ниже сопоставления, вода имеет очень большую диэлектрическую проницаемость:

| | | | | | |
|--------|--------------------|-------------------|-----------------------|------|---------------------------------|
| Бензол | Диэтиловый эфир | Этиловый спирт | Муравьиная кислота | Вода | Цианистоводород- ная кислота |
| 2,3 | 4,1 | 25 | 62 | 80 | 96 |

Если между пластинами заряженного электрического конденсатора поместить диэлектрик, то напряженность электрического поля между этими двумя пластинами уменьшается, или, что то же самое, емкость конденсатора увеличивается (по сравнению с воздухом, ранее находившимся между пластинами конденсатора, диэлектрическая проницаемость вакуума равна 1, а для газов мало отличается от 1). Если E_0 обозначить напряженность электрического поля, C_0 — емкость конденсатора в воздухе, а E и C — соответственно те же величины в том случае, когда между пластинами находится диэлектрик, можно определить *диэлектрическую проницаемость* ϵ диэлектрика:

$$\epsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0}. \quad (26)$$

Согласно закону Кулона, два электрических заряда $-e_1$ и $+e_2$, находящихся на расстоянии r друг от друга в однородной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , взаимодействуют с силой

$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}. \quad (27)$$

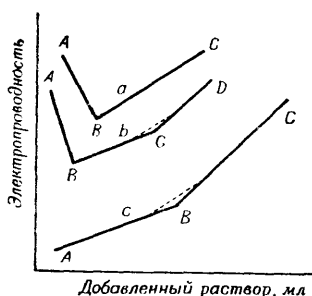
Если оба заряда имеют одинаковый знак, то F представляет собой силу отталкивания, а если разные знаки, то F является силой притяжения. Как показывает уравнение (27), чем больше диэлектрическая проницаемость ϵ , тем меньше сила F . Этим объясняется, почему в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью сила электростатического притяжения разноименных ионов мала, чем и обусловлена их большая подвижность. В растворителях с малой диэлектрической проницаемостью ионы сильно притягиваются, оставаясь в виде ионных пар, ассоциированных пар и даже ионных решеток (т. е. не растворяются).

Диэлектрическая проницаемость растворителя — важный, но не решающий фактор ионизации электролита в растворе. Это видно из того факта, что в некоторых жидкостях, например в цианистоводородной кислоте, диэлектрическая проницаемость которой больше, чем у воды, электролиты хуже растворяются и ионизированы в меньшей степени. Большую роль при растворении и ионизации электролитов играет *сила сольватации* растворителя, которую количественно определить труднее, чем диэлектрическую проницаемость. О значении сольватации при растворении уже упоминалось (стр. 152).

Вода отличается очень большой способностью к сольватации (гидратации) (см. стр. 332). В водном растворе каждый ион окружен оболочкой из молекул воды, притягивающихся к нему силами ион-дипольного взаимодействия (стр. 106). О гидратации ионов в водном растворе можно судить по числам переноса ионов. Так, числа переноса таких электролитов, как LiCl, NaCl и KCl (в 0,01 н. растворе при 25°), равны 0,33; 0,39 и 0,49. Поскольку эти электролиты содержат один и тот же анион, скорость катионов возрастает в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ . Из рентгеноструктурных исследований кристаллов известно, что радиусы этих ионов возрастают в том же порядке. Следовательно, можно было бы ожидать, что наибольшая скорость будет у иона Li^+ , который имеет самый малый объем, а наименьшая — у иона K^+ . Тот факт, что ион Li^+ движется медленно, доказывает, что в растворе он имеет больший эффективный объем, чем ионы Na^+ и K^+ , так как он гидратирован сильнее, чем эти ионы. В действительности ион Li^+ (негидратированный) благодаря своему малому объему развивает в непосредственной близости более сильное электростатическое поле, чем более объемистые ионы, и поэтому притягивает

относительно большее число молекул воды, чем эти ионы. Различную степень гидратации ионов можно приблизительно определить непосредственным измерением, отделив пергаментными перегородками катодное и анодное пространства электролитической ячейки от промежуточного пространства. Эти перегородки пропускают гидратированные ионы, но препятствуют смешению растворов этих трех зон. После электролиза было установлено, что в катодном и анодном пространствах растворы стали более разбавленными за счет воды, перенесенной разряжающимися у электродов ионами. Так было установлено, что ион Li^+ переносит больше воды, чем ион Na^+ , а последний — больше, чем K^+ . Анионы переносят меньше воды, чем катионы, и, следовательно, они менее гидратированы. Это обусловлено тем, что анионы имеют большие (абсолютные) объемы, чем катионы (см. стр. 124).

Кондуктометрическое титрование. При титровании сильной кислоты сильным основанием, например NaOH , электропроводность растворов непрерывно уменьшается, поскольку ион H^+ замещается ионом Na^+ , проводящим ток значительно хуже (см. табл. 33). Наименьшая электропроводность соответствует эквивалентной точке. Если продолжать добавление NaOH , то электропроводность снова возрастает, поскольку ион OH^- , находящийся теперь в избытке, обладает значительно большей электропроводностью, чем остальные ионы в растворе. Точка эквивалентности находится на пересечении двух кривых, построенных по результатам трех-четырех измерений электропроводности в кислой и щелочной средах. В случае добавления концентрированного раствора щелочи практически получают две прямые (рис. 82, кривая *a*), так как общий объем раствора мало изменяется. Естественно, сильное основание можно титровать сильной кислотой.



Р и с. 82. Изменение электропроводности в ходе кондуктометрического титрования.

При титровании слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой получают кривую титрования, приведенную на рис. 82 (кривая *c*). Вследствие меньшей диссоциации слабой кислоты или слабого основания электропроводность вначале минимальна, но по мере образования ионизированной соли она возрастает. Можно одновременно титровать смесь сильной и слабой кислот (или сильного и слабого оснований) сильным основанием (соответственно сильной кислотой) (рис. 82, кривая *b*). Участок *AB* этой кривой соответствует нейтрализации сильной кислоты (соответственно сильного основания), участок *BC*, имеющий меньший наклон, соответствует нейтрализации слабой кислоты (или слабого основания), участок *CD* — избытку основания (или кислоты).

Поскольку электропроводность значительно изменяется с температурой, необходимо работать при постоянной температуре. Во избежание изменения состава раствора вследствие осаждения на электродах используют переменный ток. Кондуктометрический метод можно использовать (в случае отсутствия в растворе посторонних ионов), помимо нейтрализации, и при реакциях осаждения, в результате которых образуются труднорастворимые осадки, например осадок галогенида серебра, сульфата бария или сульфата свинца (метод количественного определения сульфат-иона в питьевой воде).

Упражнения

1. Вычислите силу тока, необходимую для получения 1 м^3 водорода (при нормальных условиях) при электролизе воды в течение 1 час (в одной электролитической ячейке).
2. Имея источник постоянного тока силой 1000 а , вычислите: а) время, необходимое для разложения 1 т воды в одной электролитической ячейке; б) число электронов,

необходимых для разложения 1 т воды; в) вес вычисленных в пункте (б) электронов в граммах.

3. Определите электрохимический эквивалент ионов Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Br^- .

4. Через две последовательно соединенные электролитические ячейки, одна из которых содержит раствор AgNO_3 , а вторая — раствор сульфата неизвестного металла MSO_4 , пропускают электрический ток до тех пор, пока в первой ячейке не осаждается 1 г серебра, а во второй — 0,271 г неизвестного металла. Определите электрохимический эквивалент металла М.

5. Определите время, необходимое для нанесения гальванического покрытия из никеля толщиной 8 мк на предмет с площадью поверхности 250 см². Известно, что плотность никеля равна 8,70, а сила тока — 6 а. (Используют раствор, содержащий ионы Ni^{2+} .)

6. Используя данные табл. 33, вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении Λ_∞ при 18° следующих соединений: LiOH , KBr , NH_4Br , AgNO_3 , FeCl_3 .

7. Используя данные табл. 33, вычислите подвижности следующих ионов (при 25°): H^+ , Na^+ , K^+ , OH^- , Br^- .

8. Используя данные табл. 33, вычислите числа переноса n_+ и n_- при 18° для HBr , KOH , KCl .

9. Используя данные табл. 31, вычислите коэффициент электропроводности f_c 0,05 н. водного раствора хлорида калия. Удельная электропроводность этого раствора γ равна 0,00575 ом⁻¹·см⁻¹. (Сначала вычисляют Λ .)

10. Используя данные табл. 33, вычислите электрическое сопротивление (в омах) столба 0,5 н. раствора KCl высотой 2 м с равномерным сечением 3 см² (жидкость находится в трубке, изготовленной из диэлектрика).

(Ответы см. на стр. 791.)

14. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. II. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЦЕПИ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ

Гальванические элементы. В предыдущей главе были освещены вопросы влияния электрического тока на растворы электролитов. В последующих главах изложены химические процессы, в результате которых возникает электрический ток. *Гальванический элемент* служит для превращения химической энергии в электрическую. Его важнейшими составными частями являются два электрода. Под *электродом*, когда речь идет о гальваническом элементе, подразумевается проводник электронов, находящийся в контакте с электролитом. Два электрода внутри элемента находятся в электрическом контакте через электролиты, в которые они погружены. При соединении электродов вне элемента проводником электронов через последний проходит электрический ток.

На поверхности раздела металлического проводника и электролита каждого электрода устанавливается разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Электродвижущая сила (э. д. с.) элемента равна алгебраической сумме потенциалов обоих электродов с учетом потенциалов, устанавливаемых при контакте двух электролитов.

При работе гальванического элемента на каждом электроде протекают химические реакции; в электрическую энергию элемента превращается химическая энергия реакции на электродах. Суммарная химическая реакция, которая происходит в элементах этого типа, называемых *электрохимическими элементами*, складывается из суммы электродных реакций. Существует другой тип элементов, в которых изменение энергии происходит за счет разности концентраций электролитов у обоих электродов. Такие элементы называются *концентрационными*. Электрическая энергия возникает в них в результате переноса электролита от одной концентрации к другой.

Исторический обзор. Первое наблюдение о возникновении электрического тока при химической реакции было сделано Гальвани (1789). Гальвани заметил, что мышцы свежепрепарированной лапки лягушки, подвешенной за нерв на медной проволоке к железной решетке, сокращались при соприкосновении лапки с железной решеткой. Правильное объяснение этого явления дал Вольта*, который показал, что нервный импульс, регулирующий сокращение мышц, вызван электрическим током. Электрический ток появляется всякий раз, когда два различных металла, связанных металлическим проводником, соприкасаются с растворами электролитов. В знаменитом опыте Гальвани раствором электролита служила жидкость, находившаяся в нервных и мышечных тканях.

Первые гальванические элементы, созданные Вольта, состояли из цинковых и медных стержней, погруженных в разбавленный раствор серной кислоты. Позднее им была придана форма связки цинковых и медных дисков с прокладками из картона, пропитанного раствором хлорида аммония. Несколько пар дисков Zn — Cu, разделенных дисками из пропитанного электролитом картона, собирали в пакет таким образом, что у основания находился цинковый диск, а на втором конце — медный, что в свою очередь указывало на полюса цепи. Такое расположение представляет собой батарею гальванических элементов, связанных в ряд. Возникающий ток имеет высокое напряжение, но вследствие поляризации (см. ниже) он существует короткое время. До появления динамомашины единственными известными источниками тока были различного рода элементы. Пользуясь такими элементами, Дэви и Фарадей выполнили свои фундаментальные работы.

* *Алессандро Вольта* (1745—1827) родился в Комо; был профессором физики в Павии и Падуе. *Луиджи Гальвани* (1737—1798) родился в Болонье; был профессором анатомии в Болонском университете.

Существование связи между энергией химической реакции, протекающей в элементе, и электрической энергией было установлено Кельвином (1851) и Гельмгольцем (1882). Последний показал, что э. д. с. элемента определяется свободной энергией химической реакции. Позже Нернст (1889) развил осмотическую теорию гальванических элементов.

Измерение электродвижущей силы. При включении во внешнюю цепь какого-либо элемента другого элемента, э. д. с. которого направлена в противоположную сторону, ток первого элемента ослабляется или даже меняет направление, если э. д. с. второго элемента больше, чем у первого. Когда э. д. с. одного элемента противопоставляется равная с ней другая э. д. с., то по внешней цепи ток не идет. На этом принципе основан метод измерения э. д. с. элемента.

Для этого используют потенциометрическую схему (по Поггендорфу, 1862) (рис. 83). Аккумулятор A соединен с прецизионным сопротивлением BC , например из точно калиброванной проволоки, по которой скользит подвижный контакт D , позволяющий устанавливать любые разности потенциалов, возможные между B и C

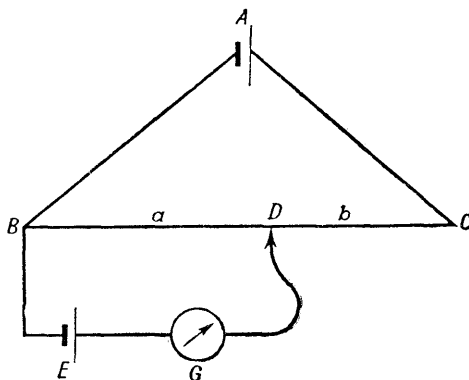


Рис. 83. Схема для определения э. д. с.

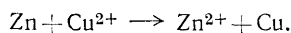
(равные э. д. с. аккумулятора). Э. д. с. E элемента, которую измеряют, монтируется в обратной полярности с э. д. с. аккумулятора, для чего одноименные с аккумулятором полюса присоединяют к контактам B и C . Подвижный контакт D устанавливают на сопротивлении BC так, чтобы гальванометр G показывал отсутствие тока.

Если сопротивление $BD = a$ ом, а сопротивление $BC = a + b$ ом, то э. д. с. E элемента будет определяться следующим образом:

$$E = \frac{a}{a+b} A \text{ вольт.}$$

Э. д. с. аккумулятора A , естественно, должна быть известна (и постоянна в ходе измерения). Определить ее можно с помощью той же схемы, заменив E стандартным элементом. В качестве такого элемента может быть использован нормальный элемент Вестона (стр. 222), имеющий почти не зависящую от температуры постоянную э. д. с., равную 1,0187 в.

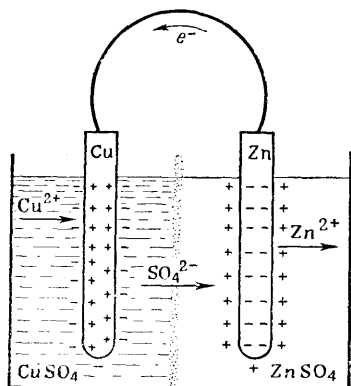
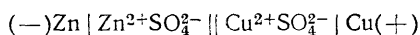
Элемент Даниэля. Если кусок цинка поместить в водный раствор сульфата меди, содержащий ионы Cu^{2+} (и ионы SO_4^{2-}), то на поверхности цинка осаждается металлическая медь и одновременно атомы цинка превращаются в ионы Zn^{2+} , которые переходят в раствор:



При этом электроны переходят от цинка к меди. Реакцию можно проводить в условиях, в которых цинк не будет находиться в непосредственном контакте с растворами, содержащими ионы меди. Такие условия осуществлены в элементе Даниэля (рис. 84). Этот элемент состоит из сосуда, разделенного на две части пористой керамической перегородкой, называемой *диафрагмой*. Такая перегородка препятствует перемешиванию растворов, но не мешает переходу

ионов SO_4^{2-} во время работы элемента. В одной из частей находятся разбавленный раствор сульфата цинка и цинковая пластина, в другой — концентрированный раствор сульфата меди и медная пластина.

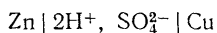
Пока оба металла не соединены между собой электрическим проводником, образующим внешнюю цепь, в гальваническом элементе не происходит никаких химических реакций. Когда же пластины соединены, ионы Zn^{2+} переходят в раствор с цинковой пластины, а ионы Cu^{2+} из раствора CuSO_4 разряжаются, осаждаясь в виде металла на медной пластине. Одновременно электроны по внешней цепи переходят от цинка к меди. Таким путем цинковая пластина образует отрицательный, а медная пластина — положительный полюс элемента Даниэля. Последний может быть представлен следующим образом [поскольку все ионы гидратированы, обозначение (водн) во всех случаях опускается]:



Р и с. 84. Элемент Даниэля.

Если путем взвешивания установить потерю веса цинковой пластины и увеличение веса медной пластины и определить количество электричества, прошедшего за время процессов растворения и осаждения металлов, то можно подсчитать, что при растворении 1 эквивалента цинка и одновременном осаждении 1 эквивалента меди по внешней цепи проходит 1 фарадей = 96 500 кулонов. Следовательно, закон Фарадея справедлив для случая возникновения электрического тока в гальваническом элементе, так же как и для расходования его при электролизе.

Обратимые элементы, обратимые электроды. Существуют такие элементы, в которых химическая реакция протекает и при разомкнутой внешней цепи. Такие элементы называются необратимыми. Примером является элемент Вольта:



Элемент Даниэля является *обратимым*. Обратимые элементы представляют особый интерес для изучения термодинамической зависимости между химической реакцией, протекающей в элементе, и вырабатываемой электрической энергией.

Элемент ведет себя как обратимый (в термодинамическом смысле), если в нем не происходят ни химические реакции, ни какие-либо другие изменения в том случае, когда он связан с внешней цепью, э. д. с. которой точно компенсирует его э. д. с., так что по внешней цепи не проходит ток. Если э. д. с. внешней цепи уменьшается на бесконечно малую величину, то химические реакции или изменения концентраций электролита также будут бесконечно малы, и элемент даст бесконечно малое количество электричества. Если, с другой стороны, на бесконечно малую величину возрастет э. д. с. внешней цепи, то ток пойдет в обратном направлении, и химические реакции (или изменения концентраций) в элементе тоже пойдут в обратном направлении.

Следует отметить, что элемент может быть обратимым только тогда, когда ток, проходящий по внешней цепи, бесконечно мал. Если проходящий ток велик, то вследствие медленной диффузии ионов в элементе в цепи возникает разность концентраций. В этих случаях элемент не работает в условиях обратимости равновесного состояния. В этой связи нужно отметить, что описанный выше потенциометрический метод измерения э. д. с. элемента предполагает существование условий обратимости элемента. Э. д. с., измеренная с помощью приведенной выше схемы, представляет собой э. д. с. обратимого элемента. Если бы э. д. с. элемента измеряли обычным вольтметром, который потребляет ток, то было бы получено заниженное значение.

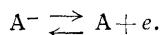
Как было показано выше, элемент состоит из двух электродов, соединенных таким образом, что перенос электронов при химической реакции может осуществляться с помощью внешней цепи. Электроды, образующие в сочетании друг с другом обратимый элемент, являются *обратимыми электродами*.

Различают три типа обратимых электродов.

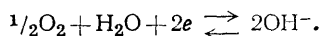
1. а) Обратимые электроды первого типа состоят из металла, соприкасающегося с раствором, содержащим одноименные ионы, например Zn в контакте с ионами Zn^{2+} , Cu в контакте с ионами Cu^{2+} и т. д. В электродах такого типа металл находится в равновесии со своими катионами. Реакция, которая при этом происходит, записывается следующим образом (в случае металла M, образующего однозарядные ионы M^+):



б) Очень похожими являются электроды, в которых неметалл А находится в равновесии со своими анионами A^- :

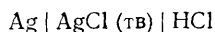


Если неметалл представляет собой газообразный элемент — кислород или галоген, то такие электроды называются *газовыми электродами*. В случае кислорода на газовом электроде протекает следующая реакция:

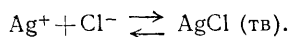
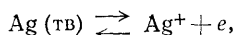


Как будет показано ниже, из газовых электродов особенно важным является *водородный электрод*, электролит которого содержит, однако, ионы водорода H^+ (и, таким образом, относится к типу 1а, так что ведет себя как металл).

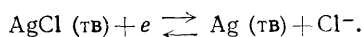
2. Электроды второго типа состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли и соприкасающегося с раствором легкорастворимой соли, содержащей одноименный анион. Примером может служить хлорсеребряный электрод, состоящий из серебряной пластины, хлорида серебра и водного раствора соляной кислоты:



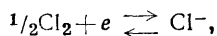
Реакция, протекающая на этом электроде, состоит в переходе металла в раствор в виде ионов и связывании его анионом из раствора с образованием нерастворимой соли (или реакция, обратная этой):



Суммарная реакция на этом электроде представляет собой сумму приведенных выше частных реакций (здесь для удобства она записана как обратная):



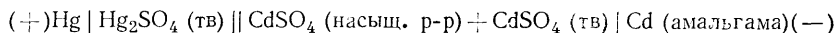
Эта реакция эквивалентна электродной реакции газообразного хлора



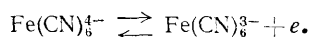
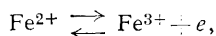
если хлорид серебра рассматривать как источник хлора.

Действительно, электрод $Ag - AgCl$ термодинамически эквивалентен газовому электроду с хлором, в котором хлор находится под давлением, равным давлению диссоциации хлорида серебра на серебро и хлор при температуре опыта.

Нормальный элемент Вестона, используемый в качестве стандартного элемента при потенциометрических измерениях (см. выше), состоит из двух электродов второго типа. Его можно представить следующим образом:



3. Электроды третьего типа состоят из платиновых или золотых пластин, погруженных в раствор, содержащий ионы одного элемента или комплексные ионы в различных степенях окисления, т. е. один ион — в окисленном, а другой — в восстановленном состоянии; например,



Такие электроды называются *окислительно-восстановительными*. Они ведут себя как обратимые до тех пор, пока в растворе существуют ионы как в окисленной, так и в восстановленной форме. Окисленная и восстановленная формы соединения в растворе не обязательно должны быть в виде ионов (см. ниже о хингидронном электроде).

Собственно говоря, все обратимые электроды можно рассматривать как окислительно-восстановительные, если в общем случае под окислением понимать потерю электронов, а под восстановлением — присоединение электронов. Каждый обратимый электрод содержит компонент в восстановленной форме, способный отдавать электроны, и компонент в окисленной форме, способный присоединять электроны.

При соответствующем соединении двух обратимых электродов получают обратимый элемент. В таком элементе на одном из электродов происходит окисление, т. е. реакция, при которой происходит отдача электронов, а на другом — восстановление, характеризующееся присоединением электронов. Электроны движутся от одного электрода к другому по внешней металлической цепи элемента.

Всякий обратимый электрод может отдавать или присоединять электроны. Будет ли в каждом частном случае электрод отдавать или присоединять электроны, зависит от другого электрода, с которым он связан. Так, электрод $\text{Ag} - \text{AgCl} - \text{KCl}$ (р-р) присоединяет электроны, т. е. восстанавливается, когда он связан с электродом $\text{Zn} - \text{ZnSO}_4$ (р-р), но отдает электроны, когда он связан с электродом $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$ (р-р). Окисляющийся электрод всегда образует отрицательный полюс элемента, а восстанавливающийся — положительный. Таким образом, в действующем элементе Даниэля цинк является отрицательным полюсом, а медь — положительным. На схеме элемента (стр. 220) отрицательный полюс (электрод, который окисляется) находится с левой стороны.

Свободная энергия и электродвижущая сила. Ранее было показано, что изменение свободной энергии при химической реакции равно максимальной работе (за вычетом работы объема), которую может совершать система в условиях обратимости. Был приведен также метод расчета изменения свободной энергии на основании термодинамических свойств веществ (стр. 193). Гальванические элементы предоставляют возможность прямого измерения максимальной электрической работы, совершаемой элементом в условиях обратимости (Гельмгольц, 1882; Нернст, 1889).

При постоянных температуре и давлении *максимальная электрическая работа равна изменению свободной энергии химической реакции, в результате которой возникает ток в элементе*. Работа, совершаемая элементом (в джоулях), равна произведению э. д. с. элемента (в вольтах) и количества электри-

чества (в кулонах). При прохождении nF кулонов (где n — количество электричества в фарадеях *) свободная энергия определяется выражением

$$\Delta G = -nFE. \quad (1)$$

Отсюда видно, что свободная энергия ΔG отрицательна, когда э. д. с. E положительна. Таким образом, если э. д. с. обратимого элемента имеет положительное значение, то химическая реакция элемента происходит самопроизвольно (в сторону установления равновесия, см. стр. 193).

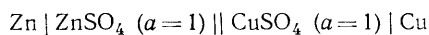
В целях сравнения удобно рассматривать изменение стандартной свободной энергии элемента ΔG^0 , т. е. изменение свободной энергии в том случае, когда реагирующие вещества элемента находятся в стандартном состоянии. Другими словами, газы в идеальном состоянии находятся при давлении 1 атм, а жидкие или растворенные вещества имеют активность (или концентрацию), равную единице:

$$\Delta G^0 = -nFE^0. \quad (2)$$

Стандартная электродвижущая сила какого-либо элемента E^0 — это э. д. с. элемента, в котором все компоненты находятся в стандартном состоянии.

Единица электрической энергии (1 вольт-кулон = 1 джоуль) определяется как энергия, возникающая при прохождении через проводник 1 кулона под действием э. д. с. 1 вольт. Поскольку 1 калория равна 4,185 джоуля, 1 вольт-кулон эквивалентен $1 : 4,185 = 0,239$ калория.

Элемент Даниэля с компонентами, находящимися в стандартном состоянии (активности свободных от примесей реагентов, согласно условиям, равны единице), можно представить схемой



Этот элемент имеет э. д. с. $E = 1,10$ в (при 25°). Согласно уравнению (2), свободная энергия элемента Даниэля (для каждого g -атома растворенного цинка и осажденной меди, т. е. для $n = 2$)

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96\,500 \cdot 1,10 = -212\,500 \text{ дж},$$

$$\Delta G^0 = -212\,500 \cdot 0,239 = -50\,800 \text{ кал} = -50,8 \text{ ккал}.$$

Если в уравнении Гиббса — Гельмгольца [уравнение (30), стр. 197] для стандартного состояния значение свободной энергии заменить ее электрическим эквивалентом, согласно уравнению (2), то получим

$$-nFE^0 = \Delta H^0 - nFT \frac{dE}{dT}, \quad (3)$$

откуда

$$\Delta H^0 = -nF \left(E^0 - T \frac{dE}{dT} \right). \quad (4)$$

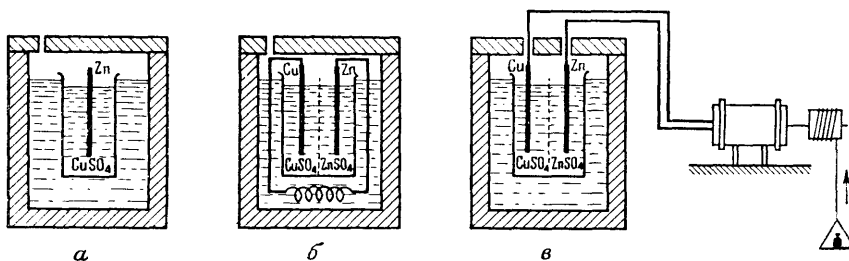
В этом уравнении ΔH^0 выражает изменение энтальпии (равной теплоте реакции) при работе элемента и всех его компонентов в стандартных условиях; dE/dT представляет собой изменение э. д. с. цепи в зависимости от температуры (при постоянном давлении). Изменение э. д. с. элемента в зависимости от температуры, или температурный коэффициент элемента Даниэля, равно $-4,3 \cdot 10^{-4}$ в/град. (Знак минус у этой величины указывает на уменьшение э. д. с. элемента с понижением температуры.) Вычислив изменение энтальпии реакции по уравнению (3), находим, что $\Delta H^0 = -56,6$ ккал. В этих расчетах $n = 2$, поскольку при растворении 1 g -атома двухвалентного цинка выделяется $2F$ кулонов.

* Когда разряжается или образуется 1 g -ион однозарядного иона, $n = 1$, для двухзарядного иона $n = 2$ и т. д.

При проведении реакции 1 г-атома цинка с раствором CuSO_4 (рис. 85, а) в калориметре получаем значение $\Delta H = -55,7$ ккал/г-атом. Если в калориметр ввести элемент Даниэля и производимую им электрическую энергию ($-2FE$) преобразовать в джоулево тепло (с помощью сопротивления, опущенного в калориметр, рис. 85, б), то выделившееся и измеренное в калориметре тепло тоже будет равно 55,7 ккал/г-атом. Это значение энтальпии несколько меньше вычисленного по уравнению (3), так как часть энергии расходуется в форме контактного потенциала жидкость/жидкость (см. ниже).

Если во внешнюю цепь элемента ввести обратимо работающий электродвигатель (рис. 85, в), то с помощью калориметра будет измерено намного меньшее изменение энтальпии: $\Delta H = -4,9$ ккал/г-атом. Электродвигатель поднимает груз, так что можно оценить потребляемую им электрическую энергию. Эта энергия равна электрической энергии, производимой элементом, и эквивалентна уменьшению его свободной энергии.

Под обратимой работой электродвигателя подразумевается то, что поднимаемый им груз подобран таким образом, чтобы точно компенсировать подъемную силу, развиваемую электродвигателем. Несколько больший груз изменил бы направление вращения мотора



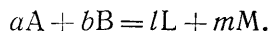
Р и с. 85. Экспериментальное определение изменения энтальпии реакции ΔH и свободной энергии реакции ΔG элемента Даниэля.

(который, таким образом, превратился бы в генератор тока) и направление химической реакции в элементе на противоположные. Измеренная в этих условиях работа соответствует максимальной обратной работе.

Само собой разумеется, что в практике максимальная обратимая работа не может быть полностью использована, поскольку (даже без учета джоулева тепла проводников и электролита и поляризации элемента) элемент не достигает максимального значения э. д. с. (1,10 в), за исключением тех случаев, когда сопротивление внешней цепи бесконечно велико. Когда элемент производит ток конечной силы, э. д. с. (напряжение на клеммах) падает. Поэтому гальванические элементы дают только 80—90% максимальной работы, причем коэффициент полезного действия будет тем больше, чем ближе к обратимым условиям, т. е. к условиям термодинамического равновесия, работает элемент. Даже этот коэффициент полезного действия, равный всего 80—90%, намного больше, чем к. п. д., достигаемый при других способах превращения химической энергии в механическую (например, при сжигании топлива в топке парового котла).

Количество тепла, измеренное в описанном выше опыте (рис. 85, в) и равное $-4,9$ ккал/г-атом, представляет ту часть изменения энтальпии элемента, работающего в условиях обратимости ($nFE - \Delta H$), которая не может быть превращена в работу ($q_{обр}$, см. стр. 192).

Электродвижущая сила и химическое равновесие. Предположим, что в гальваническом элементе протекает реакция



Тогда, применив изотерму Вант-Гоффа [уравнение (25), стр. 196], получаем выражение

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m}{(a_A)^a (a_B)^b}, \quad (5)$$

в котором активности a представляют собой произвольные активности (или приближительные концентрации) веществ А, В, L, М, возникающие в обратимом элементе.

В том случае когда активности a из уравнения (5) представляют собой активности реагирующих и образующихся в результате реакции в обратимом

элементе веществ *при равновесии*, в соответствии с указанным выше [уравнения (26)—(28), стр. 196] $\Delta G = 0$. Тогда

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m}{(a_A)^a (a_B)^b} = -RT \ln K. \quad (6)$$

После подстановки значений из уравнения (1) в уравнение (5) и перемены знака получаем

$$nFE = nFE^0 - RT \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (7)$$

или

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_L)^l (a_M)^m}{(a_A)^a (a_B)^b}, \quad (8)$$

где активности a представляют собой произвольные активности (или приближительные концентрации) веществ в обратимом элементе. Следовательно, E — это э. д. с. обратимого элемента, выраженная через произвольные активности (или концентрации) веществ, принимающих участие в реакции. E^0 — это э. д. с. обратимого элемента в том случае, когда активности реагирующих веществ равны единице (или концентрации приблизительно равны единице). *Стандартная электродвижущая сила* E^0 — постоянная величина для элемента (температуру необходимо указать, так как E^0 зависит от нее).

Уравнения (6) и (8) устанавливают зависимость э. д. с. обратимого элемента от активностей (приблизительно равных концентрациям) реагирующих веществ в элементе. При равновесии в соответствии с вышеизложенным

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{или} \quad \ln K = \frac{nF}{RT} E^0. \quad (9)$$

Большое значение константы равновесия означает, что э. д. с. элемента велика и что при равновесии один из компонентов расходуется почти полностью.

В расчетах универсальную газовую постоянную необходимо выражать в электрических единицах:

$$R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град} = 8,315 \text{ вольт-кулон (или джоуль)/моль} \cdot \text{град}.$$

Вводя числовое значение F , принимая $T = 298^\circ \text{K}$ и преобразуя натуральные логарифмы в десятичные (модуль равен 2,303), уравнение (9) приводят к виду

$$\log K = 16,91nE^0. \quad (10)$$

С помощью уравнения (10) можно вычислить константы равновесия и соответственно активности (приблизительные концентрации) веществ в реакциях, протекающих в обратимых элементах (или на обратимых электродах), поскольку э. д. с. определить легче, чем активности (соответственно концентрации) (см. стр. 193).

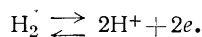
Собственный электродный потенциал. На поверхности раздела между электрическим проводником и электролитом, которые совместно образуют электрод, устанавливается разность потенциалов, называемая *собственным* или *единичным электродным потенциалом*.

Собственные потенциалы двух электродов, образующих обратимый элемент, также являются обратимыми потенциалами.

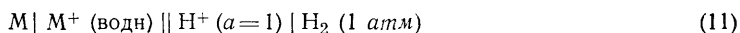
Э. д. с. элемента равна алгебраической сумме потенциалов двух его электродов, поэтому, зная значение собственного потенциала хотя бы одного электрода, можно определить собственные электродные потенциалы всех электродов путем создания элементов, состоящих из комбинаций первого электрода с другими.

Поскольку не существует никакого метода измерения абсолютного значения потенциала только одного электрода, в качестве произвольной нулевой точки был выбран *потенциал стандартного водородного электрода*. Условно принято, что *потенциал водородного электрода равен нулю, когда давление водорода равно 1 атм и активность ионов H^+ в растворе равна единице*.

Водородный электрод состоит из платинированной платиновой пластинки (т. е. покрытой электролитическим путем тонким слоем губчатой платины, называемой платиновой чернью), опущенной в раствор, который содержит ионы водорода (разбавленная кислота) и через который пропускается слабый ток чистого водорода таким образом, что газ постоянно соприкасается с металлом. Водород растворяется в губчатой платине в виде свободных атомов H, которые способны отдавать ионы водорода H^+ в раствор, ведя себя, таким образом, подобно металлам. Протекает следующая химическая реакция:

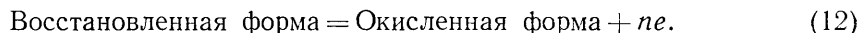


Чтобы определить потенциалы любого обратимого электрода, который состоит из металла M, погруженного в раствор, содержащий катионы M^+ , этот электрод соединяют со стандартным водородным электродом. Такой элемент можно представить следующим образом:



Э. д. с. E этого элемента равна собственному потенциалу электрода M, M^+ (водн) (так определяется электродный потенциал по водородной шкале).

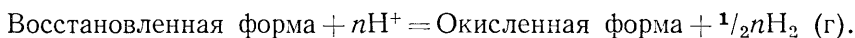
В приведенном выше элементе металл M первоначально находится в восстановленной форме, а в ходе реакции переходит в окисленную форму. На этом электроде происходит реакция



На водородном электроде, спаренном с описанным выше электродом, идет следующая реакция:



Суммарной реакцией в этом элементе при прохождении количества электричества, равного nF , является реакция



Если $a_{\text{восст}}$ обозначить активность восстановленной формы и $a_{\text{окисл}}$ — активность окисленной формы и подставить их в уравнение (8), то получим

$$E = E_{\text{эл}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{окисл}})(a_{H_2})^{\frac{n}{2}}}{(a_{\text{восст}})(a_{H^+})^n}. \quad (14)$$

В стандартном водородном электроде давление водорода равно 1 атм и, следовательно, активность $a_{H_2} = 1$. По определению, активность ионов водорода a_{H^+} стандартного водородного потенциала также равна единице. Следовательно, уравнение (14) для рассматриваемого электрода принимает вид

$$E = E_{\text{эл}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{окисл}})}{(a_{\text{восст}})}. \quad (15)$$

Как показывает это уравнение, чем больше активность восстановленной формы и чем меньше активность окисленной формы, тем положительнее электродный потенциал.

Вводя числовые значения для R и F и принимая $T = 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$ (см. стр. 225), получаем

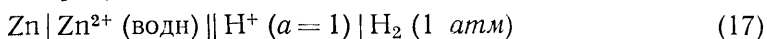
$$E = E_{\text{эл}}^0 - \frac{0,05915}{n} \log \frac{(a_{\text{окисл}})}{(a_{\text{восст}})}. \quad (16)$$

Отношение RT/F имеет следующие значения:

| | | | | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Температура, °C | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| RT/F | 0,05420 | 0,05619 | 0,05717 | 0,05817 | 0,05915 | 0,06016 |

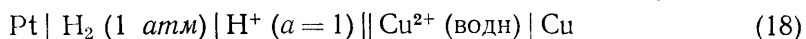
Уравнение (16) представляет *окислительный потенциал* E (называемый также окислительно-восстановительным потенциалом) обратимого электрода, выраженный через активности (произвольные концентрации) окисленной и восстановленной форм. $E_{\text{эл}}^0$ — *нормальный*, или *стандартный*, *окислительный электродный потенциал* в том случае, когда активности всех принимающих участие в реакции веществ равны единице.

Примером описанных выше элементов может служить электрод $\text{Zn} - \text{Zn}^{2+}$ (водн), соединенный с водородным электродом. На водородном электроде исчезают ионы H^+ и образуются молекулы H_2 :



Согласно уравнению (15), э. д. с. этого элемента зависит от активности ионов цинка ($a_{\text{окисл}}$), так как, по определению, активность металлического цинка равна единице. В случае когда активность ионов цинка равна единице (концентрация $c \approx 1 \text{ M}$), этот элемент имеет э. д. с. $0,761 \text{ в}$. Эта э. д. с. равна стандартному окислительному потенциалу цинка $E_{\text{Zn}}^0 = +0,761 \text{ в}$. Знаком $+$ принято обозначать потенциал электрода, на котором металл (химический элемент) окисляется, когда электрод спарен с нормальным водородным электродом.

Если подобным образом собрать элемент из нормального водородного электрода в паре с электродом $\text{Cu} - \text{Cu}^{2+}$ (водн), то можно заметить, что на медном электроде происходит не растворение, а осаждение металла, в то время как на водородном электроде исчезают молекулы H_2 и появляются ионы H^+ . В соответствии с правилом, по которому электрод, где происходит процесс окисления, пишется слева, схема элемента будет иметь следующий вид:



Если активность раствора сульфата меди равна единице (концентрация $c \approx 1 \text{ M}$), э. д. с. этого элемента равна $0,340 \text{ в}$, что соответствует стандартному окислительному потенциалу меди $E_{\text{Cu}}^0 = -0,340 \text{ в}$. В соответствии с упомянутым выше условием стандартный потенциал меди отрицателен* по отношению к стандартному водородному потенциалу. Поскольку электрод $\text{Cu} - \text{Cu}^{2+}$ (водн) обратим (как и другие описанные электроды), с таким же основанием можно утверждать, что стандартный восстановительный потенциал меди равен $E_{\text{Cu}}^0 = +0,340 \text{ в}$. Однако лучше объединить все электроды в единую шкалу, используя только понятие окислительного потенциала.

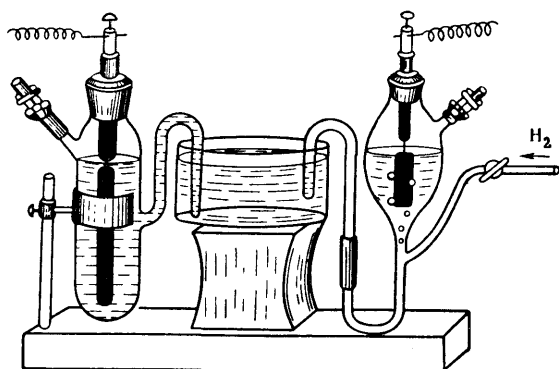
Если объединить в один элемент цинковый и медный электроды (элемент Даниэля), то э. д. с. такого элемента будет равна алгебраической сумме окислительных и восстановительных потенциалов обоих электродов. Если активности ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} равны единице, то $E^0 = 0,761 - (-0,340) = +1,101 \text{ в}$.

Электроды сравнения. В принципе стандартный окислительный потенциал любого электрода можно определить путем его соединения с водородным электродом (рис. 86). Однако использовать водородный электрод неудобно.

Вследствие этого используют другие электроды сравнения, причем в большинстве случаев — *каломельный электрод*. Этот электрод состоит из ртути, находящейся в контакте с раствором KCl , насыщенным каломелью (Hg_2Cl_2), в присутствии твердой каломели (рис. 87). По сравнению со стандартным водородным потенциалом при 25° потенциал каломельного электрода E^0 равен $+0,334$, $+0,280$ и $+0,242 \text{ в}$ в зависимости от концентрации раствора KCl , входящего в состав электрода (соответственно $0,1 \text{ н.}$, 1 н. или насыщенный раствор KCl).

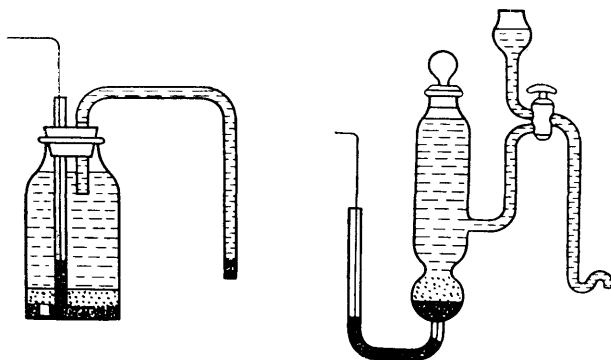
* Существует также и другое правило, согласно которому стандартный электродный потенциал цинка отрицателен, а меди — положителен.

При определении электродных потенциалов часто возникают затруднения в связи с тем, что нельзя точно определить или вычислить потенциалы, которые устанавливаются на поверхности контакта двух растворов электродов (называемые *контактными потенциалами жидкость — жидкость*). Последний можно исключить или, во всяком случае,



Р и с. 86. Схема цепи, включающей металлический электрод (слева), водородный электрод (справа) и соединительный мостик (раствор KCl), устраняющий возникновение контактных потенциалов жидкость — жидкость.

значительно уменьшить, если соединить эти два раствора так называемым солевым мостиком, обычно раствором KCl (поскольку оба иона этого электролита имеют почти одинаковую подвижность). Этот раствор находится в соответствующем сосуде (рис. 86) или



Р и с. 87. Каломельные электроды различных форм.

в U-образной перевернутой трубке, концы которой закрыты полупроницаемыми пластинками. Каждый конец трубки опущен в один из двух растворов. Контактный потенциал жидкость — жидкость одного конца солевого мостика компенсируется равным контактным потенциалом другого конца, имеющим противоположный знак.

Нормальные окислительные потенциалы электродов. Вольта впервые расположил металлы в ряд, названный позже *рядом напряжений*, по их способности вытеснять другие металлы из растворов солей, т. е. передавать электроны ионам других металлов, образуя собственные ионы. Каждый металл вытесняет из солей все другие металлы, расположенные в ряду напряжения правее него, и в свою очередь вытесняется металлами, расположенными левее.

Нормальным окислительным потенциалом называется потенциал электрода по отношению к нормальному водородному электроду ($E_{H_2}^0 = 0,0$ в) при активности ионов в растворе, равной единице.

Нормальные окислительные потенциалы металлов были определены описанным выше потенциометрическим методом (табл. 36).

Чем дальше друг от друга расположены два металла в ряду нормальных окислительных потенциалов, тем больше э. д. с. элемента, получаемого путем соединения двух электродов, на которых протекают реакции этих двух хими-

Таблица 36

НОРМАЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ $E_{эл}^0$ ЭЛЕМЕНТОВ
ПО ВОДОРОДНОЙ ШКАЛЕ ПРИ 25°

| Электрод | Реакция | $E_{эл}^0$, в |
|--|--|----------------|
| <i>Металлы</i> | | |
| Li, Li ⁺ | Li → Li ⁺ + e | +3,02 |
| K, K ⁺ | K → K ⁺ + e | +2,92 |
| 1/2Ba, 1/2Ba ²⁺ | Ba → Ba ²⁺ + 2e | +2,90 |
| 1/2Ca, 1/2Ca ²⁺ | Ca → Ca ²⁺ + 2e | +2,87 |
| Na, Na ⁺ | Na → Na ⁺ + e | +2,71 |
| 1/3Al, 1/3Al ³⁺ | Al → Al ³⁺ + 3e | +2,35 |
| 1/2Mg, 1/2Mg ²⁺ | Mg → Mg ²⁺ + 2e | +2,34 |
| 1/2Mn, 1/2Mn ²⁺ | Mn → Mn ²⁺ + 2e | +1,05 |
| 1/2Zn, 1/2Zn ²⁺ | Zn → Zn ²⁺ + 2e | +0,761 |
| 1/2Cd, 1/2Cd ²⁺ | Cd → Cd ²⁺ + 2e | +0,402 |
| 1/2Fe, 1/2Fe ²⁺ | Fe → Fe ²⁺ + 2e | +0,440 |
| 1/2Ni, 1/2Ni ²⁺ | Ni → Ni ²⁺ + 2e | +0,250 |
| 1/2Sn, 1/2Sn ²⁺ | Sn → Sn ²⁺ + 2e | +0,136 |
| 1/2Pb, 1/2Pb ²⁺ | Pb → Pb ²⁺ + 2e | +0,126 |
| 1/2H ₂ (Pt), H ⁺ | H ₂ → 2H ⁺ | ±0,000 |
| Ag, AgCl(тв), Cl ⁻ | Ag + Cl ⁻ → AgCl + e | -0,222 |
| 1/2Cu, 1/2Cu ²⁺ | Cu → Cu ²⁺ + 2e | -0,340 |
| Ag, Ag ⁺ | Ag → Ag ⁺ + e | -0,799 |
| Hg, Hg ₂ ²⁺ | 2Hg → Hg ₂ ²⁺ + 2e | -0,799 |
| Hg, Hg ²⁺ | Hg → Hg ²⁺ + 2e | -0,854 |
| Au, Au ³⁺ | Au → Au ³⁺ + 3e | -1,42 |
| <i>Анионы</i> | | |
| I ⁻ , I ₂ (тв) (Pt) | I ⁻ → 1/2I ₂ + e | -0,536 |
| OH ⁻ , O ₂ (г) (Pt) | 2OH ⁻ → 1/2O ₂ + H ₂ O + 2e | -0,80 |
| Br ⁻ , Br ₂ (ж) (Pt) | Br ⁻ → 1/2Br ₂ + e | -1,07 |
| Cl ⁻ , Cl ₂ (г) (Pt) | Cl ⁻ → 1/2Cl ₂ + e | -1,36 |
| F ⁻ , F ₂ (г) (Pt) | F ⁻ → 1/2F ₂ + e | -2,85 |

ческих элементов со своими ионами. Несколько примеров приведено на рис. 88. Обычными металлами принято называть такие металлы, которые легко окисляются, т. е. легко образуют ионы, и имеют высокий положительный потенциал. Благородными металлами называют те, которые окисляются с трудом и имеют высокие отрицательные потенциалы. Ионы благородных металлов являются сильными окислителями.

Газовые электроды. Так же как электродные потенциалы металлов, можно определить и потенциалы ряда неметаллов, которые сами по себе не являются электролитами, но образуют анионы в присутствии платиновой черни. Поскольку в этом случае окисляющимся компонентом электрода является анион, в соответствии с вышеизложенным его записывают первым. Потенциалы кислородного, хлорного и других электродов указаны в табл. 36.

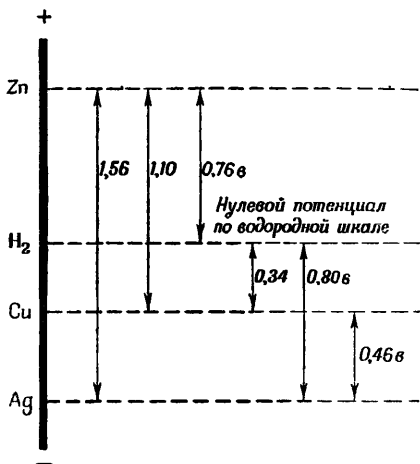
Водородный электрод, упоминавшийся ранее, также является газовым электродом. В отличие от других неметаллических электродов водород при электродной реакции приводит к образованию катионов.

Потенциал газовых электродов зависит от давления (пропорционального концентрации) газа. Применяя уравнение (15), получаем следующее выраже-

ние для потенциала водородного электрода (в котором, по условию, $E_{\text{H}_2}^0 = 0$, а $n = 1$):

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}. \quad (19)$$

Отсюда видно, что, если активность ионов водорода больше единицы, потенциал электрода отрицателен, а если давление водорода больше 1 атм, то потенциал положителен по сравнению с потенциалом стандартного водородного электрода.



Р и с. 88. Потенциалы элементов, полученные при соединении некоторых нормальных электродов.

Для анионных электродов (например, хлорного) действительно аналогичное уравнение, но с обратным знаком у второго члена. При повышении активности (или концентрации) анионов электрод становится более положительным, а при увеличении давления газа — более отрицательным относительно нормального электрода элемента — источника анионов.

Влияние концентрации ионов на электродные потенциалы. Согласно уравнению (15) и изложенному на стр. 226, для катионных электродных потенциалов в растворе с активностью ионов x применимо следующее выражение:

$$E = E_{\text{эл}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln x. \quad (20)$$

Подставляя числовые значения констант при 25°, получаем [см. уравнение (16)]

$$E = E_{\text{эл}}^0 - \frac{0,05915}{n} \log x. \quad (21)$$

Если раствор разбавить так, чтобы активность ионов уменьшилась в 10 раз по сравнению с первоначальной активностью, т. е. до $0,1x$, то электродный потенциал будет определяться выражением

$$E' = E_{\text{эл}}^0 - \frac{0,05915}{n} \log 0,1x. \quad (22)$$

Изменение потенциала вследствие такого разбавления определяют вычитанием уравнения (21) из (22):

$$E' - E = -\frac{0,05915}{n} (\log 0,1x - \log x) = \frac{0,05915}{n} \log 10 = \frac{0,05915}{n} \text{ вольт.} \quad (23)$$

Таким образом, при уменьшении активности (или концентрации) катионов в 10 раз электрод становится более положительным на величину $0,05915/n$ (где n — валентность катиона). В случае двухзарядного иона (Zn^{2+} , Fe^{2+} и др.)

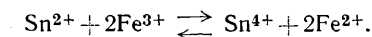
уменьшение активности (или концентрации) катиона в 10 раз приводит к сдвигу потенциала в положительную область на величину $0,05915/2 = 0,02958$ в. В случае однозарядного катиона при уменьшении активности (или концентрации) катиона в 100 раз электродный потенциал увеличивается на $0,1183$ в и т. д.

Из вышеизложенного следует, что *изменение* электродных потенциалов зависит не от абсолютных активностей (концентраций) ионов, а только от их соотношения. Уменьшение концентрации от 1 до $0,1$ г-ион/л дает приблизительно тот же эффект, что и уменьшение концентрации от 10^{-3} до 10^{-4} г-ион/л.

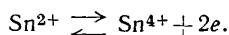
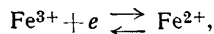
Измерив потенциал какого-либо электрода в растворе его ионов и применив уравнение (21), можно определить активности ионов в соответствующем растворе. Этот метод удобен для определения очень малых активностей (соответственно концентраций) ионов труднорастворимых электролитов и активностей ионов водорода (стр. 253).

Редокс-потенциалы. Описанные выше электродные реакции связаны с переносом электронов между элементом и его ионами. Однако возможны также реакции между двумя различными состояниями окисления одного и того же элемента или вообще одного и того же соединения.

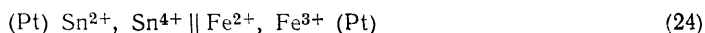
К таким реакциям относится обратимое окисление хлорида олова SnCl_2 хлоридом железа FeCl_3 :



Реакцию можно представить двумя различными стадиями:



Каждую из этих реакций можно осуществить отдельно, если опустить в каждый электролит электрод из инертного металла (блестящая платина) и соединить полученные таким образом *редокс-электроды* в элемент:



Потенциал каждого редокс-электрода может быть измерен путем соединения его со стандартным водородным электродом или с электродом сравнения (например, каломельным). Так были определены редокс-потенциалы, приведенные в табл. 37.

Таблица 37

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ E° НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-СИСТЕМ
ПО ВОДОРОДНОЙ ШКАЛЕ ПРИ 25°

| Реакция | $E^\circ, \text{ в}$ |
|---|----------------------|
| $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e$ | +0,41 |
| $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$ | -0,15 |
| $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ | -0,16 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e$ | -0,47 |
| $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ | -0,77 |
| $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + 2e$ | -0,90 |
| $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e$ | -0,57 |
| $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e$ | -0,95 |
| $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e$ | -1,30 |
| $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$ | -1,52 |

Используя данные табл. 37, можно вычислить нормальную э. д. с. E^0 элемента (24). Реакция протекает самопроизвольно в направлении положительных значений E . Предположив, что активности всех реагентов равны единице, получим

$$E^0 = E^0_{(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+})} - E^0_{(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})} = -0,15 - (-0,77) = +0,62 \text{ в.}$$

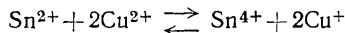
Реакция протекает в элементе при прохождении количества электричества 2 фарадея. С помощью уравнений (9) и (10) для константы равновесия (активности реагентов при равновесии) получают выражение

$$\log K = \frac{2F}{2,303RT} E^0 = 2 \cdot 16,91 \cdot 0,62 = 21,$$

$$K \approx 1,0 \cdot 10^{21}.$$

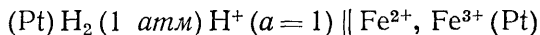
Очень большая константа равновесия показывает, что при равновесии активности (и концентрации) ионов олова(IV) и железа(II) очень велики по сравнению с соответствующими значениями для ионов олова(II) и железа(III). Ион Fe^{3+} практически полностью восстанавливается до иона Fe^{2+} , а эквивалентное количество ионов Sn^{2+} практически полностью окисляется до Sn^{4+} . Это позволяет использовать реакцию в аналитических целях для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Наоборот, вычисляя таким же образом константу равновесия для элемента



в предположении, что активности всех реагентов равны единице, находим $K = 2,18$. Малая константа равновесия показывает, что значительные количества ионов олова(II) и меди(II) сохраняются в равновесии. Эту реакцию нельзя использовать в аналитических целях.

Каждый электрод действует как восстановитель по отношению к электроду, потенциал которого отрицательнее, и наоборот. За исключением первого, все электроды, приведенные в табл. 36, находятся в восстановленном состоянии, когда они соединены с водородным электродом, например элемент



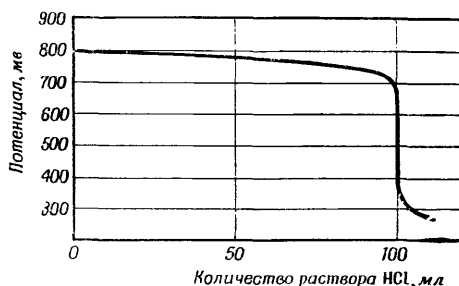
для которого $E^0 = +0,77 \text{ в.}$ Только двухвалентный хром, имея более положительный потенциал, чем водород, вытесняет водород из воды (как и щелочной металл).

В табл. 37 приводятся также редокс-потенциалы некоторых кислородсодержащих комплексных ионов — обычных окислителей, хромат- и перманганат-ионов (для последнего в кислом и щелочном растворах). Как это принято, восстановленная форма электрода записана слева. Мы видим, что при восстановлении этих ионов, помимо электронов, в реакцию вступают и протоны, образующие с атомом кислорода молекулу воды. Электрод является тем более сильным окислителем, чем отрицательнее его потенциал по водородной шкале.

Потенциометрическое титрование. Одно из самых важных применений электродные потенциалы нашли в *потенциометрическом* (или *электрометрическом*) *титровании*. Всякая быстрая и количественная реакция может быть использована для объемного определения вещества с помощью подходящего реактива, если можно будет определить *конечную точку* титрования. В самом старом варианте объемного метода конечную точку определяли визуально или непосредственно, или при добавлении индикатора (см. стр. 262). В потенциометрическом методе титрования для установления конечной точки используется подходящий электрод, резко изменяющий свой потенциал в момент исчезновения из раствора вещества, которое требуется определить.

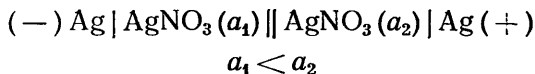
В раствор, содержащий ионы серебра, погружают серебряный электрод (индикаторный электрод) ($E^0 = -0,799$ в) и электрод сравнения, например насыщенный каломельный электрод ($E^0 = +0,242$ в), и титруют его раствором соляной кислоты, измеряя известным способом э. д. с. полученного элемента. В начале титрования заметно очень небольшое изменение потенциала, поскольку, как было показано выше, уменьшение концентрации ионов Ag^+ в растворе в 100 раз приводит к уменьшению потенциала только на 0,118 в. В момент, когда все ионы Ag^+ удалены из раствора путем осаждения, происходит резкое изменение потенциала (рис. 89).

Р и с. 89. Изменение потенциала серебряного электрода в ходе титрования 100 мл 1 н. раствора AgNO_3 1 н. раствором HCl .



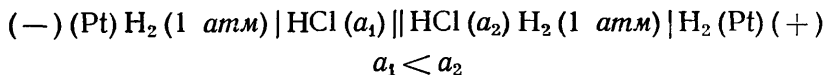
Метод потенциометрического титрования может быть использован даже в случае мутных или окрашенных растворов. Можно определять одновременно несколько ионов (например, Cl^- , Br^- , I^-) или некоторые ионы в присутствии сходных в химическом отношении ионов (например, Zn^{2+} в присутствии Cd^{2+}).

Концентрационные элементы. Соединим два электрода, состоящих из одинаковых металлов и электролитов, например Ag и AgNO_3 , но растворы AgNO_3 должны иметь различные концентрации. Разделив оба раствора соответствующей перегородкой, которая будет препятствовать их свободной диффузии, получим следующий элемент:



Этот элемент напоминает последнюю стадию опыта Гитторфа (стр. 204), в котором после прохождения тока создается разность концентраций в анодном и катодном пространствах. В данном случае разность концентраций приводит к возникновению электрического тока при отсутствии суммарной химической реакции. В действительности один из электродов (Ag) растворяется, образуя ионы Ag^+ , а на втором электроде ионы Ag^+ разряжаются и осаждаются серебро. При прохождении тока некоторое количество ионов NO_3^- перемещается от одного электрода к другому.

Подобным образом можно собрать элемент, соединив два водородных электрода, полученных путем погружения двух пластинок из платиновой черни, находящихся в контакте с газообразным водородом, в два раствора HCl различной концентрации:



Когда через элемент проходит количество электричества 1 фарадей, на левом электроде окисляется 1 г-атом водорода, образуя ионы H^+ , а на правом разряжается 1 г-атом ионов H^+ , образуя молекулы H_2 .

Согласно сказанному выше, потенциал левого электрода

$$E_1 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_1,$$

а потенциал правого электрода

$$E_2 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_2.$$

Таким образом, э. д. с. концентрационного элемента E определяется выражением

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (25)$$

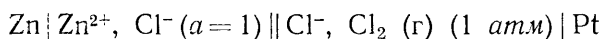
Следовательно, э. д. с. элемента имеет положительное значение. При $a_2 > a_1$ процесс протекает самопроизвольно. Э. д. с. элемента зависит от соотношения a_2/a_1 двух активностей (или приблизительных концентраций) электролитов.

Активности, которые входят в уравнения для электродных потенциалов (так называемые *средние активности* электролитов), определяются как средние геометрические активности ионов компонентов. Так, если обозначить a_1 и a_2 средние активности соляной кислоты в указанном выше концентрационном элементе с водородным электродом, то

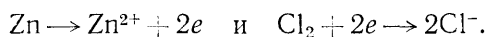
$$(a_1)^2 = (a_+)_1 (a_-)_1 \quad \text{и} \quad (a_2)^2 = (a_+)_2 (a_-)_2. \quad (26)$$

С помощью концентрационных элементов могут быть определены (приблизительно) средние активности ионов в растворе. При этом следует учитывать, что на поверхности раздела между обоими растворами устанавливается *контактный потенциал жидкость — жидкость*, который аддитивно входит в общую э. д. с. элемента. Он зависит от относительной подвижности ионов, принимающих участие в реакции, и может быть приблизительно оценен, если известны числа переноса этих ионов.

Разрядка ионов в процессе электролиза. Как было указано, элемент является обратимым в том случае, если при подключении к его внешней цепи противоположно направленной э. д. с., но по величине несколько превышающей собственную э. д. с. элемента, реакция в элементе пойдет в обратном направлении. Так, э. д. с. элемента, состоящего из нормального электрода $Zn - ZnCl_2$ (водн) и хлорного электрода



равна приблизительно 2,12 в. На обоих электродах протекают следующие реакции:



На одном электроде цинк теряет электроны, образуя ионы цинка, а на втором молекулярный хлор присоединяет электроны, образуя ионы хлора. Если к внешней цепи элемента подключить противоположно направленную э. д. с., то направление реакции в элементе изменится: цинк будет осаждаться на одном электроде, а молекулы хлора образуются на другом электроде, т. е. происходит электролиз.

Напряжением разложения электролита называется минимальная внешняя э. д. с., которую нужно приложить к инертным электродам, погруженным в этот электролит, чтобы происходил электролиз. В приведенном выше примере напряжение разложения равно сумме нормальных потенциалов обоих электродов: $0,76 + 1,36 = 2,12$ в.

Как мы видим, напряжение разложения можно разделить на две части, представляющие собой потенциалы, которые должны быть приложены к каждому электроду. *Потенциалом разложения* (или *осаждения*) называется минимальный потенциал, который должен быть приложен к электроду для того, чтобы произошла потеря заряда ионами или осаждение вещества на этом электроде. В случае некоторых ионов (например, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cl^- , Br^- и I^-) потенциалы, необходимые для осаждения соответствующих элементов из растворов, содержащих их ионы, практически равны их обратимым электродным потенциалам. Однако потенциалы разложения других

ионов (например, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) значительно больше предполагаемых или вычисленных. Для того чтобы произошел электролиз, необходимо перенапряжение (см. ниже). В тех процессах электролиза, где анодом является металл, образующий при переходе в раствор ионы, например Cu или Ag (см. стр. 202), потенциал разложения у этого электрода практически совпадает с его обратимым потенциалом.

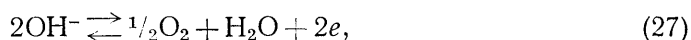
Если к раствору, содержащему несколько различных положительных ионов, приложить постепенно возрастающую э. д. с., то электролиз начнется в тот момент, когда будет достигнут потенциал разложения иона с самым низким окислительным потенциалом (или с самым высоким восстановительным потенциалом). *В первую очередь осаждаются катионы с самым низким потенциалом* (наименее положительные).

Таким образом, если электролизу подвергают раствор, содержащий ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} (по 1 моль/л), то на катоде сначала выделяется медь ($E^0 = -0,34$ в) и лишь после того как ионы Cu^{2+} практически полностью исчезнут из раствора, катодный потенциал возрастает и начинает выделяться цинк ($E^0 = +0,76$ в). На этом основан метод электролитической очистки металлов, например той же меди.

Как будет показано в следующей главе, всякий водный раствор содержит ионы водорода H^+ (наряду с ионами гидроксидов OH^-). В кислых растворах концентрация ионов водорода больше, а в щелочных растворах — меньше, чем в чистой воде. В воде при 25° концентрация ионов водорода равна 10^{-7} г-ион/л. Согласно уравнению (21), потенциал водородного электрода при такой концентрации ионов H^+ $E_{\text{H}_2} = +0,41$ в.

Следовательно, потенциал разложения воды на электроде из платиновой черни равен $+0,41$ в. Если проводят электролиз раствора NaCl , то на катоде разряжаются не ионы Na^+ , имеющие положительный и высокий электродный потенциал ($E^0 = +2,7$ в), а ионы водорода H^+ , образуя молекулы H_2 . Однако наряду с остальными ионами раствора ионы Na^+ принимают участие в переносе электрического тока в растворе.

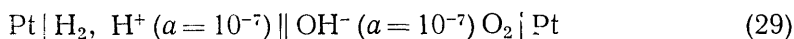
Аналогичные явления происходят и на аноде, где *сначала разряжаются ионы с самым высоким потенциалом (наименее отрицательные)*. Если электролизу подвергается раствор едкого натра, содержащий ионы Na^+ и OH^- , то на катоде выделяется H_2 (по той же причине, что и при электролизе NaCl), а на аноде — O_2 . При электролизе раствора сульфата натрия, который содержит ионы Na^+ и SO_4^{2-} , на катоде также выделяется H_2 , однако на аноде выделяются молекулы O_2 . Кислород образуется при разряде ионов OH^- , поскольку ионы SO_4^{2-} имеют значительно более отрицательный потенциал разрядки, чем ионы OH^- (E^0 меньше $-2,0$ в). На аноде протекает реакция



а на катоде — реакция



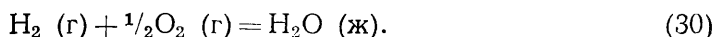
Поэтому важно знать потенциал элемента, состоящего из водородного и кислородного электродов, с активностью ионов H^+ и OH^- чистой воды:



На кислородном электроде этого элемента протекает реакция (27).

Э. д. с. этого элемента нельзя непосредственно измерить, но ее можно вычислить из других электродных потенциалов (с учетом давления паров воды). Вычисленное таким образом значение при 25° приблизительно равно $1,2$ в (но оно достигает максимума $1,15$ в, поскольку кислородный электрод не полностью обратим).

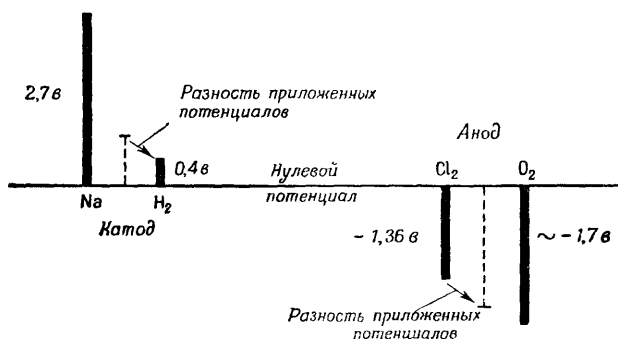
Э. д. с. элемента (29) можно вычислить следующим образом. В элементе протекает суммарная реакция



Стандартная свободная энергия этой реакции ΔG^0 , как было показано в табл. 29, равна $-56,7$ ккал/моль. Используя уравнение (2) (стр. 223), находим, что $E^0 = 1,22$ в.

С учетом потенциала разложения водорода потенциал кислородного электрода в чистой воде при 25° $E_{\text{O}_2} = 0,4 - 1,2 = -0,8$ в.

Многочисленные экспериментальные измерения для различных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) и оснований (NaOH , KOH , NH_3) в водных растворах с электродами из блестящей платины показали, что независимо от природы и силы кислоты или основания напряжение разложения изменяется незначительно; оно колеблется вблизи среднего значения $E = 1,7$ в. Отсюда был



Р и с. 90. Потенциалы разложения при электролизе 1 М водного раствора NaCl.

сделан вывод, что во всех случаях протекает одна и та же химическая реакция [реакция (30)]. Можно видеть, что экспериментальное значение сильно отклоняется от вычисленного. Как будет показано, это отклонение обусловлено перенапряжением.

Преимущественное осаждение катионов с низким потенциалом и анионов с высоким потенциалом имеет большое практическое значение. На этом основан, например, промышленный способ получения едкого натра путем электролиза водного раствора хлорида натрия в электролизерах с диафрагмой. В то время как на катоде выделяется H_2 и накапливаются ионы Na^+ и OH^- (NaOH), на аноде выделяется Cl_2 , поскольку потенциал разложения хлора несколько менее отрицателен, чем потенциал разложения (плюс перенапряжение) кислорода (рис. 90).

На практике используют более высокие разности потенциалов, чем вычисленные значения ($3,5-5$ в), так как большая часть разности потенциалов теряется в виде джоулева тепла при прохождении тока через электролит, на преодоление сопротивления диафрагмы и в других побочных процессах.

Из изложенного следует, что только металлы с более положительными окислительными потенциалами, чем $+0,41$ в, т. е. положительнее кадмия (см. табл. 36), вытесняют водород из воды. Из кислых растворов, в которых концентрация ионов водорода больше единицы, водород вытесняется также металлами, потенциалы которых меньше $+0,41$ в. При электролитическом осаждении таких металлов, как железо, никель и олово, выделяется водород, в особенности в кислых растворах.

Перенапряжение. Как было показано выше, напряжение разложения кислот и оснований в 1 М растворах с электродами из блестящей платины

приблизительно постоянно и равно 1,7 в. Однако эта величина сильно изменяется, если взять электроды из другого материала или другой формы. Напряжение разложения серной кислоты со свинцовым катодом и платиновым анодом падает до 1,6 в, с платиновым катодом и свинцовым анодом возрастает до 2,25 в. Подобные отклонения наблюдаются для всех электродов, на которых выделяется газ.

Разность между экспериментально определенным напряжением разложения какого-либо электрода (на котором выделяется газ) и теоретическим обратимым потенциалом того же электрода называется *перенапряжением*. В табл. 38 приведены величины перенапряжения нескольких обычных электродов

Таблица 38

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТОДОВ И АНОДОВ

| Электрод | Перенапряжение, в | | Электрод | Перенапряжение, в | |
|-------------------|-------------------|----------|----------|-------------------|----------|
| | водород | кислород | | водород | кислород |
| Платиновая чернь | 0,00 | 0,25 | Никель | 0,21 | 0,06 |
| Железо | 0,08 | 0,25 | Свинец | 0,64 | 0,31 |
| Блестящая платина | 0,09 | 0,45 | Цинк | 0,70 | — |
| | | | Ртуть | 0,78 | — |

родов при выделении водорода и кислорода (при выделении хлора, брома и иода перенапряжение не обнаруживается).

Перенапряжение электродов не имеет постоянного значения, так как зависит от материала и формы электродов, от состояния их поверхности и до некоторой степени от природы электролита и плотности тока (сила тока на единицу поверхности электрода). Перенапряжение различных электродов изменяется также в зависимости от температуры — падает с повышением температуры. Однако метод определения перенапряжения (установление момента появления газов на электродах) не совсем точен.

Как видно из таблицы, перенапряжение водорода на катоде из блестящей платины равно примерно 0,09 в, а перенапряжение кислорода на аноде из того же материала равно 0,45 в. Следовательно, перенапряжение на обоих электродах равно 0,54 в. Сумма этого значения и теоретического значения 1,2 в, полученного, как показано выше, составляет напряжение разложения, равное примерно 1,7 в, что подтверждается экспериментально.

Перенапряжение находит важное применение в промышленном процессе получения хлора и едкого натра путем электролиза с ртутным катодом. В связи с большим перенапряжением водорода на ртутном катоде H_2 почти не выделяется. Происходит выделение металлического натрия, который сразу же реагирует со ртутью, образуя сплав (так называемую *амальгаму*), не подвергаясь, таким образом, действию воды. Использование раствора электролита (NaCl) большей концентрации, чем в других процессах, благоприятствует выделению металлического натрия на катоде.

Химические процессы, происходящие при разряде на электродах ионов H^+ , OH^- и т. д., из которых затем образуются молекулы H_2 и O_2 , являются сложными процессами, состоящими из нескольких стадий. Перенапряжение указывает на то, что одна из этих стадий должна быть медленной, т. е. протекает не мгновенно, как обычные ионные реакции. При таких реакциях образуются или разрываются ковалентные связи. При описании некоторых реакций, протекающих в процессе электролиза, с целью упрощения допускалось (стр. 201), что на электродах сначала образуются свободные атомы. Однако возможны и другие объяснения этих реакций, ход которых еще не совсем ясен.

Коррозия. Пассивность. Многие обычные металлы имеют высокие положительные окислительные потенциалы, благодаря чему они легко взаимодействуют с кислородом и водой, образуя окиси и гидроокиси соответственно. Особенно губительным для народного хозяйства является *ржавление железа*, из-за чего ежегодно теряется значительное количество железа.

Коррозия металлов облегчается присутствием посторонних металлов, которые образуют гальванические пары с корродирующим металлом. Так, чистый цинк в разбавленных кислотами реагирует очень медленно. Если же цинк соприкасается с платиновой пластинкой, с которой образует гальваническую пару, то начинается бурная реакция. С поверхности цинка в раствор переходят ионы Zn^{2+} , в то время как на поверхности платины, играющей роль катода, разряжаются ионы H^+ , образуя молекулы H_2 . Цинк, загрязненный следами Pb или Sb, тоже корродирует значительно легче, чем чистый цинк.

Некоторые металлы, например цинк, магний и алюминий, значительно устойчивее к действию обычных коррозионных агентов (воздух, вода), чем можно было бы ожидать, судя по их высоким положительным окислительным потенциалам. Такая коррозионная устойчивость обусловлена плотным поверхностным окисным слоем, который самопроизвольно образуется на поверхности этих металлов и препятствует распространению коррозии. Пористая ржавчина, которая появляется на поверхности железа, не оказывает такого защитного действия. На алюминии, магнии и тантале эти окисные пленки были идентифицированы с помощью дифракции рентгеновских лучей и другими физическими методами. На железе и хrome образуются особенно тонкие окисные пленки. Хром покрывается на воздухе незаметной тонкой окисной пленкой, которая делает его устойчивым к действию атмосферы. Эту устойчивость, названную *пассивностью*, можно значительно увеличить, если деталь из хрома (или хромированную деталь, т. е. покрытую поверхностным слоем хрома путем электролитического осаждения) короткое время использовать в процессе электролиза как анод. При использовании хромированной детали короткое время в качестве катода пассивность устраняется.

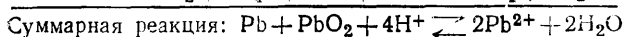
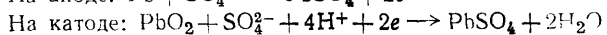
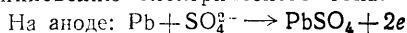
Железо становится пассивным при погружении его на короткое время в концентрированную азотную кислоту. Пассивированное таким образом железо уже не растворяется в разбавленной азотной кислоте (с которой обычно реагирует быстро из-за более высокой концентрации ионов H^+). Пассивированное в концентрированной азотной кислоте железо не осаждает также медь из раствора $CuSO_4$. Поверхностный слой, который обеспечивает пассивность, хрупок и легко повреждается при царапании или сильном ударе.

Гальванические элементы, используемые на практике. Недостатком при использовании гальванических элементов для получения тока является *поляризация* электродов. Различают *физическую* поляризацию, вызванную уменьшением концентрации электролита вблизи металлического электрода, которая может быть устранена перемешиванием, и *химическую* поляризацию. Таким образом, в элементе Вольта (стр. 220), состоящем из цинковой и медной пластинок, погруженных в разбавленную серную кислоту, на медном катоде разряжаются ионы H^+ , образуя молекулы H_2 , которые адсорбируются на поверхности металла. Вследствие этого медная пластина превращается в водородный электрод, который вместе с цинковым электродом образует элемент. В этом элементе возникает электрический ток, направленный в сторону, противоположную направлению тока первоначального элемента, э. д. с. которого за счет этого уменьшается.

Этот недостаток частично устраняется при добавлении окислителя, который превращает образующийся у положительного полюса водород в воду. В элементе Лекланше, состоящем из цинкового и угольного электродов, разделенных диафрагмой из пористого фарфора, уголь (положительный полюс) окружен пастой из угля и окиси марганца MnO_2 — окислителя для адсорбированного водорода. В этом элементе электролитом является хлорид аммония. Цинк посылает в раствор ионы Zn^{2+} , в то время как на положительном полюсе элемента ионы H^+ , отданные ионами NH_4^+ , теряют заряд и связываются окисью марганца(IV) [вероятно, в форме $MnO(OH)$]. Элементы Лекланше широко используются как «сухие батареи», хотя в действительности электролит пропитывает пористый материал. Э. д. с. этого элемента равна 1,48 в.

Каждый обратимый элемент мог бы в принципе работать как электрический аккумулятор. Если к элементу Даниэля приложить внешнюю, противоположно направленную э. д. с., по величине превышающую собственную э. д. с. (1,1 в), то на отрицательном полюсе осаждается цинк, а на положительном растворяется медь. Элемент возвратился бы в первоначальное состояние, если бы диффузия электролита не была необратимой.

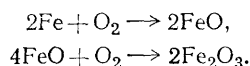
В *свинцовом аккумуляторе* условия обратимости идеальны. Аккумулятор состоит из двух свинцовых решеток с ячейками, одна из которых заполнена губчатым свинцом, а вторая — окисью свинца(IV). Электролитом является 38%-ная серная кислота (удельный вес 1,290, когда элемент заряжен). В элементе протекают следующие реакции, приводящие к возникновению электрического тока:



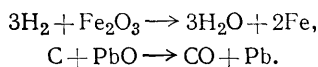
На одном электроде свинец окисляется ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$), а на втором — восстанавливается ($\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$). На обоих электродах образуется нерастворимый сульфат свинца(II), который остается на пластинах. В свинцовых аккумуляторах возникает э. д. с., равная 2 в. При зарядке аккумуляторов путем приложения внешней разности потенциалов, направленной противоположно возникающему току, описанные выше реакции идут в обратном направлении с образованием свободной серной кислоты в растворе (одновременно выделяется небольшое количество водорода). Свинцовый аккумулятор возвращает около 80% аккумулированной энергии.

В элементе, состоящем из водородного и кислородного электродов, осуществляется горение водорода при низкой температуре. Выделяющаяся при этом энергия, как было показано, равна свободной энергии образования воды (ΔG). При комнатной температуре $\Delta G = -56,7$ ккал/моль, а при температуре пламени — только -42 ккал/моль. Помимо этого преимущества, подобный элемент имеет также отмеченное выше преимущество более эффективного использования химической энергии реакции (см. стр. 224). Многочисленные попытки создания топливных элементов (например, при использовании СО вместо H_2) до сих пор безуспешны из-за малых скоростей реакций газов на электродах.

Окисление и восстановление. Состояние окисления элементов. Согласно первоначальным взглядам, под *окислением* понимали присоединение кислорода к элементу или соединению:



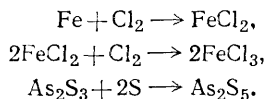
Источником кислорода, необходимого для окисления, могут быть либо молекулы кислорода, как в этих реакциях, либо кислородсодержащие соединения:



Любая реакция окисления происходит одновременно с реакцией *восстановления*: один из реагентов окисляется, в то время как другой восстанавливается. В общем реакция является реакцией окисления — восстановления. Окись железа(III) и окись свинца(II) в приведенных выше реакциях являются *окислителями*, а водород и углерод — *восстановителями*; окиси железа(III) и свинца(II) восстанавливаются.

Реакциями окисления называют также те реакции, в которых молекулы отдают водород, например $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$, а реакциями восстановления (или реакциями гидрирования) — обратные реакции.

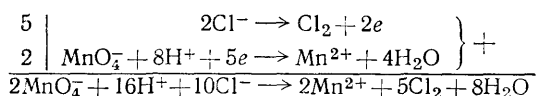
В более широком смысле под окислением понимают все реакции, в которых элемент или соединение увеличивает свою валентность по сравнению с электроотрицательным элементом или уменьшает свою валентность по сравнению с электроположительным элементом, а под восстановлением — реакции, при которых происходят обратные превращения. К реакциям окисления относятся следующие реакции:



Как было показано выше (стр. 227), в реакциях с переносом электронов, протекающих на электродах, реакциями окисления называются те, в которых элемент или ион отдает электроны электроду, а реакциями восстановления — те реакции, в которых ион получает электроны от электрода. Итак, *окислением* называется любая реакция, при которой соединение отдает электроны, а *восстановлением* — любая реакция, при которой соединение присоединяет электроны.

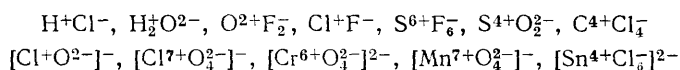
Для того чтобы написать реакцию окисления — восстановления, рассмотрим отдельно обе возможные электродные реакции. Так, соляная кислота при окислении ионом перманганата образует хлор, при этом освобождаются два электрона. В то же время перманганат-ион восстанавливается до иона двухвалентного марганца, присоединяя пять электронов. Согласно табл. 3Б

и 37, эти две реакции записываются следующим образом:

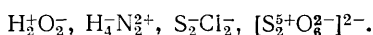


Для нахождения стехиометрических коэффициентов суммарной реакции первую реакцию умножают на 5, а вторую — на 2, чтобы число отданных электронов было равно числу присоединенных электронов и их можно было бы исключить из уравнения. Мы видим, что в каждой из этих реакций соблюдается правило сохранения зарядов: *алгебраическая сумма зарядов обоих членов уравнения равна нулю*.

В другом методе установления коэффициентов реакции окисления — восстановления используется понятие *состояние окисления* (называемое также *степенью окисления* или *электрохимической валентностью*). Степенью окисления называют тот положительный или отрицательный заряд, который имел бы атом в молекуле или в комплексном ионе, если бы последние состояли из одноатомных ионов, например

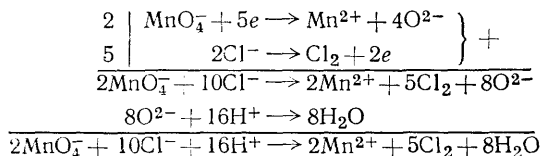


Степень окисления свободных элементов равна нулю: Na^0 , Cl_2^0 , C^0 . В молекулах, содержащих два или несколько одинаковых многовалентных атомов (связанных друг с другом), степени окисления этих атомов используют лишь для того, чтобы не нарушить правила сохранения зарядов в молекуле; например, для перекиси водорода, гидразина, монохлорида серы и дитионат-иона необходимо принять следующие степени окисления:



Из приведенных примеров становится ясным формальный характер понятия «степень окисления».

Используем метод степеней окисления в реакции окисления хлор-иона перманганат-ионом. Степень окисления марганца в этой реакции изменяется от $7+$ до $2+$. При этом присоединяются пять электронов и образуются (формально) четыре иона O^{2-} . При образовании одной молекулы хлора из двух ионов Cl^- освобождаются два электрона. Чтобы исключить электроны из химического уравнения, первое уравнение нужно умножить на 2, а второе — на 5; для связывания ионов O^{2-} необходимо эквивалентное количество ионов H^+ :



Упражнения

1. В потенциометрической схеме Поггендорфа (см. рис. 83), содержащей калиброванный реохорд длиной 1000 мм, компенсация с нормальным элементом Вестона (1,0187 в) достигается при расстоянии $a_1 = 487$ мм от точки В, а компенсация э. д. с. неизвестного элемента — при расстоянии $a_2 = 695$ мм от точки В. Следует определить: а) э. д. с. аккумулятора А; б) э. д. с. неизвестного элемента.

2. Элемент Даниэля с реагентами при нормальных условиях имеет э. д. с. $E^0 = 1,100$ в при 25° . Вычислите э. д. с. элемента при 5° (известно, что $dE/dT = -4,3 \cdot 10^{-4}$ в/град).

3. К клеммам элемента Даниэля, работающего в условиях обратимости (э. д. с. = 1,100 в), подключен электродвигатель, который с помощью соответствующей системы

блоков поднимает груз 200 г. Вычислите максимальную высоту, на которую может быть поднят груз при израсходовании 1 г цинка в элементе (все потери энергии в системе не учитывать; $g = 981 \text{ см/сек}^2$).

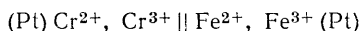
4. В элементе, состоящем из двух водородных электродов с одинаковой концентрацией электролита, первый насыщен чистым водородом, а второй — смесью водорода и азота, оба при атмосферном давлении. Установите, какой электрод является положительным полюсом элемента.

5. Для элемента, который состоит из электродов Zn и Cd, погруженных в растворы, содержащие соответствующие ионы, пользуясь данными табл. 36, определите: а) нормальную э. д. с. E^0 ; б) положительный полюс; в) направление самопроизвольного процесса.

6. Для концентрационного элемента, состоящего из двух медных электродов, погруженных в растворы сульфата меди с концентрацией 0,2 и 0,02 н., определите: а) положительный полюс; б) э. д. с. при 25° .

7. Определите э. д. с. элемента, состоящего из двух электродов, потенциалы которых относительно каломельного электрода равны 0,018 и 0,120 в.

8. Для элемента, состоящего из двух редокс-электродов



пользуясь данными табл. 37, определите: а) нормальную э. д. с. E^0 ; б) положительный полюс; в) направление самопроизвольного процесса. Соответствует ли схематическое написание элементов общепринятому?

9. Определите электрическую энергию, необходимую для разложения 1 т воды путем электролиза при напряжении 2,3 в на электролизер.

10. Три одинаковых элемента Даниэля помещены в отдельные калориметры. Ток первого элемента проходит через сопротивление, находящееся в калориметре; ток второго элемента — через внешнее сопротивление; ток третьего элемента питает электромотор, производящий внешнюю механическую работу. Зная, что количество израсходованного цинка одинаково, качественно укажите степень нагревания каждого калориметра.

(Ответы см. на стр. 791—792.)

15. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. III. ИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Специфические свойства кислот и оснований, их большое практическое значение вызвали необходимость посвятить им отдельную главу. Некоторые кислоты и основания являются слабыми электролитами и, следовательно, подчиняются закону действия масс, применение которого к растворам электролитов будет рассмотрено в дальнейшем.

Исторический обзор. С давних времен известно, что уксус, фруктовые соки, купоросное масло (серная кислота) и соляная кислота имеют кислый вкус, при взаимодействии с мелом вскипают и окрашивают в красный цвет синий растительный краситель, называемый лакмусом (Бойль, 1663). Вещества, имеющие такие свойства, были названы *кислотами*. При обработке растительной золой или зольными вытяжками (так называемыми щелочками) кислоты реагируют со вскипанием, теряя при этом кислый вкус и свойство окрашивать лакмус в красный цвет. Вещества, обладающие свойствами, противоположными кислотным, и, кроме того, способные восстанавливать первоначальный (синий) цвет лакмуса, были названы алхимиками *щелочами*. Щелочи характеризуются также «щелочным» вкусом, маслянистостью на ощупь и моющей способностью. При соединении кислот с щелочами, т. е. при *нейтрализации* кислот, образуются *соли*.

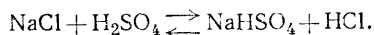
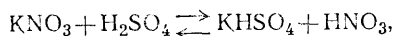
Образование солей из кислот и щелочей привело к выводу, что соль всегда образуется в результате взаимодействия двух компонентов противоположной природы, причем даже тогда, когда эти компоненты неизвестны или не могут быть получены в свободном состоянии. Иногда, например в случае окисей или гидроокисей тяжелых металлов, некислотный компонент солей не обладает характерными свойствами щелочей. Поэтому для этих компонентов введен более общий термин — *основание*. Основанием называют всякое вещество, способное образовывать соль при взаимодействии с кислотой (Руэль, 1774).

Первая попытка объяснить указанные явления была сделана Лавуазье (1770—1780). На основании того факта, что такие элементы, как углерод, азот, сера и фосфор, при взаимодействии с кислородом образуют соединения (окиси), нейтрализующие основания, Лавуазье пришел к выводу, что кислород является элементом, общим для всех кислот. Эта теория, определяющая кислород как «кислотный принцип», была принята многими химиками начала XIX в., среди которых были Берцелиус и Гей-Люссак.

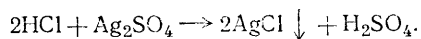
Однако вскоре было замечено, что окиси металлов (натрия, калия, кальция и др.) имеют щелочные свойства и только окиси неметаллов обладают кислотными свойствами. Затем были открыты кислоты, не содержащие кислорода, например цианистоводородная кислота HCN (Бертолле, 1787). Было установлено (Дэви, 1810—1816), что хлор является элементом, а не окисью, как предполагалось, и, следовательно, соляная кислота должна иметь формулу HCl. Так было установлено, что не кислород, а *водород* является обязательной составной частью кислоты. После этого Либих (1838) определил кислоты как соединения, содержащие водород, который может замещаться металлами. В соответствии с этим определением такие окиси неметаллов, как SO₃, N₂O₃ и P₂O₅, рассматриваются не как кислоты, а как ангидриды кислот.

Эти старые теории о природе кислот не дают возможности оценить их относительную силу. Предполагалось, что сильные кислоты вытесняют слабые из их солей, например серная кислота вытесняет из их солей соляную, азотную и органические (муравьиную и уксусную) кислоты. Однако этот критерий правилен только тогда, когда кислоты значительно различаются между собой по силе, например при сопоставлении серной и уксусной кислот. Поскольку реакции обратимы, с участием кислот почти одинаковой силы они протекают количественно слева направо только в том случае, если одна из кислот летуча и может удаляться из смеси при нагревании. В закрытых системах устанавли-

ваются равновесие:

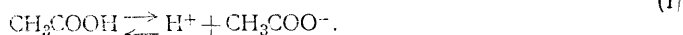
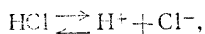


Если раствор сульфата серебра обрабатывать соляной кислотой, то выделяется серная кислота, хотя она и является более сильной. Причина этого заключается в нарушении равновесия вследствие образования осадка нерастворимого хлорида серебра (см. стр. 179):

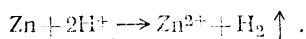


Если сульфат калия обработать на холоду азотной кислотой, то образуются кристаллы труднорастворимого нитрата калия и серная кислота.

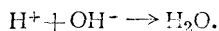
Теория электролитической диссоциации. Особенно успешно теорию электролитической диссоциации применили Аррениус и Оствальд (после 1887 г.) к кислотам и основаниям (см. стр. 163). В соответствии с этой теорией *кислотами называются вещества, которые образуют в растворе ионы водорода H^+* . По этой теории, при растворении в результате диссоциации молекул кислот одновременно с соответствующими анионами образуются ионы водорода:



В свободном состоянии кислоты не ионизированы, что определяется по отсутствию способности проводить электрический ток. Жидкий бромистый водород плохо проводит электрический ток. Однако его водный раствор хорошо проводит ток. Не во всех растворителях при растворении какой-либо кислоты образуются ионы. Кроме воды, ионы образуются в спиртах, уксусной кислоте и жидком аммиаке. Ионы не образуются в углеводородах, например в бензоле C_6H_6 . Раствор сухого газообразного HCl в бензоле не проводит электрический ток и не реагирует с металлическим цинком. Следовательно, реакция цинка с водным раствором кислоты в действительности является реакцией с ионами водорода, присутствующими в растворе:



Аналогичным образом в соответствии с теорией электролитической диссоциации основание определяется как вещество, которое образует в растворе гидроксильные ионы OH^- . Следовательно, реакция, протекающая при нейтрализации кислоты основанием, является реакцией образования молекул воды (неионизированной) из ионов водорода и гидроксильных ионов:



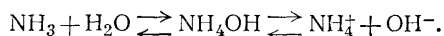
Анион кислоты и катион основания не участвуют в реакции нейтрализации, поэтому нет необходимости включать их в химическое уравнение. В пользу этой концепции говорит тот факт, что при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием теплота реакции всегда одна и та же ($\Delta H = -13,7$ ккал/моль; см. стр. 184) независимо от природы аниона или катиона. При нейтрализации не полностью ионизированных слабой кислоты или слабого основания выделяющееся количество тепла отличается от приведенного выше значения.

Способность раствора образовывать ионы водорода или гидроксильные ионы оценивается по его электропроводности (стр. 247). Поскольку подвижность ионов водорода и гидроксильных ионов значительно больше, чем у остальных катионов и анионов, причем они мало отличаются друг от друга (см. стр. 209), концентрация ионов водорода (и гидроксильных ионов) в растворе приблизительно пропорциональна его электропроводности. Таким образом,

путем измерения электропроводности можно оценивать силу кислот и оснований, как это будет показано ниже.

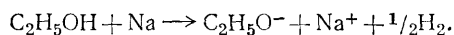
Сила кислот и оснований, а следовательно, и способность образовывать ионы водорода и соответственно гидроксильные ионы в растворе, может оцениваться и на основании других свойств растворов: осмотического давления, повышения температуры кипения или понижения температуры плавления (стр. 163). Наконец, было установлено, что свойство кислот катализировать определенные реакции (например, способствовать гидролизу сахарозы в глюкозу и фруктозу) приблизительно пропорционально удельной электропроводности раствора и, следовательно, концентрации ионов водорода. Позднее было доказано, что этот вывод не является общим. Во многих реакциях наряду с ионом водорода каталитическое действие оказывает также недиссоциированная кислота из раствора (и даже анион кислоты), что противоречит предсказаниям теории электролитической диссоциации.

Ограничение теории электролитической диссоциации состоит в том, что в ней рассматриваются как кислоты и основания только те вещества, которые образуют ионы водорода и соответственно гидроксильные ионы *в водном растворе*. Теория не уточняет, является ли непроводящее вещество, например сухой хлористый водород, кислотой или он становится кислотой только при растворении в воде. Более серьезные и не только формальные возражения вызывает определение оснований. Вещества, нейтрализующие кислоты, рассматриваемые обычно как основания, можно подразделить на две группы: одна объединяет гидроксиды металлов, например NaOH и Ca(OH)₂, а другая — аммиак (и органические производные аммиака, называемые аминами). Только вещества первой группы содержат OH-группы, способные при диссоциации в водном растворе превращаться в ионы OH⁻. Аммиак может образовать гидроксильный ион только в результате реакции с водой, что раньше формулировалось таким образом:

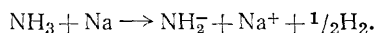


Однако нет ни одного экспериментального доказательства существования неионизированного вещества с формулой NH₄OH — гидроксиды аммония. Наоборот, имеются веские теоретические доводы против существования такого вещества (стр. 94 и 456).

С другой стороны, известны сильные основания, которые в растворе не содержат гидроксильных ионов. Так, при растворении металлического натрия в этаноле образуется этилат натрия:



Компонентом, сообщающим основные свойства этому раствору, является этилат-ион C₂H₅O⁻, который является более сильным, чем ион OH⁻. Этилат-ион образуется в очень малой концентрации также при растворении аммиака в спирте. При взаимодействии металлического натрия с жидким аммиаком в отсутствие воды образуется амид-ион — очень сильное основание:



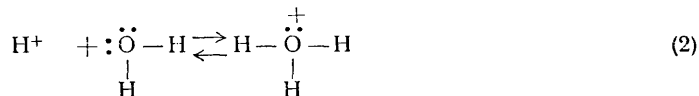
Следовательно, в иных растворителях, чем вода, кроме OH⁻, существуют и другие основания. Существование иона OH⁻ связано с присутствием воды.

Ионы гидрония *. Согласно теории электролитической диссоциации, кислоты в водном растворе диссоциируют, образуя ионы водорода и анионы [уравнение (1)]. Сначала думали, что ионы водорода находятся в растворах кислот в свободном состоянии в виде *протонов* H⁺. Большая подвижность ионов водорода и их каталитическая активность объяснялись их очень малыми размерами. Однако существуют убедительные экспериментальные доказательства, что протон не может свободно существовать в растворе.

Протон отличается от всех остальных ионов (за исключением α-частиц He²⁺) тем, что он представляет собой одно ядро без ионной оболочки. Его радиус

* По международной номенклатуре ион H₃O⁺ в кристаллической решетке носит название *оксония*, а в гидратированном состоянии в водном растворе этот ион носит название *гидрония*. В литературе встречается также термин «ион гидроксония». — Прим. ред.

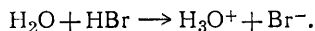
приблизительно равен 10^{-13} см в отличие от радиусов остальных ионов, которые имеют величину порядка 10^{-8} см. Из-за незначительного размера протона и очень большого электрического поля вокруг него между протоном и неподеленной парой электронов кислорода молекулы воды возникает ковалентная (координационная) связь, в результате чего образуется *ион гидрония*:



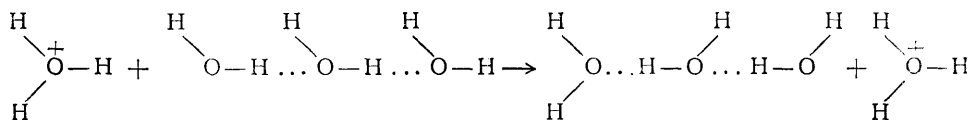
На основании спектральных данных и результатов других физических измерений установлено, что реакция (2) экзотермична, причем теплота реакции очень большая: $\Delta H = -282$ ккал/моль. Сделав близкое к действительности предположение, что свободная энергия реакции является величиной того же порядка, и применив уравнение $\Delta G = -RT \ln K$ (стр. 196), получают (для $T = 298^\circ \text{K}$) $K = 10^{200}$. Следовательно, равновесие полностью смещено вправо. В водном растворе не существуют свободные протоны, а присутствуют только ионы гидрония (которые, естественно, сольватированы молекулами воды, как обычные ионы). С другой стороны, свободные протоны не появляются ни в одном соединении и ни в одной химической реакции и могут существовать только в виде ионов в газообразном состоянии (стр. 66). Во всех своих химических соединениях водород связан ковалентно. Таким образом, всегда, когда говорят об ионе водорода в водном растворе, имеют в виду ион гидрония H_3O^+ .

Образование иона гидрония во всем аналогично образованию иона аммония: $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$. Эта аналогия не только формальна. С помощью рентгеноструктурного метода установлено, что устойчивый кристаллогидрат хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет ионную кристаллическую решетку, изоморфную решетке перхлората аммония $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^-$. Следовательно, правильная формула гидрата хлорной кислоты будет $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ (перхлорат оксония).

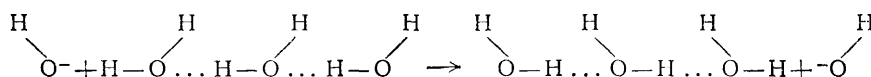
Существование иона гидрония было доказано также в некоторых опытах с жидкой двуокисью серы SO_2 при -30° . Этот растворитель растворяет очень небольшое количество воды. В SO_2 растворяется безводный бромистый водород HBr , причем образовавшийся раствор не проводит электрический ток. Однако этот раствор растворяет точно 1 моль H_2O на 1 моль HBr , в результате чего получается хороший электролит, что объясняется следующей реакцией, протекающей в растворе:



Как уже было показано (стр. 209), ион водорода обладает значительно большей подвижностью, чем остальные катионы. Наиболее правдоподобное объяснение состоит в том, что ион гидрония передает свой протон ряду ассоциированных молекул воды (стр. 330), с другого конца которого отделяется другой ион гидрония:



Аналогичным образом объясняется исключительная подвижность гидроксильных ионов:



Само собой разумеется, что ион гидрония может существовать только в водном растворе. В спиртовом растворе (в этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) «ион водорода»

существует как ион этоксония $C_2H_5OH_2^+$, а в растворе в жидком аммиаке — как ион аммония NH_4^+ .

Ряд наблюдений и опытных данных, подобных приведенным выше, вызвал необходимость пересмотра определения кислот и оснований.

Теория переноса протонов. Более широкое определение понятий кислоты и основания было предложено Бренстедтом и почти одновременно Лаури (1923). По новому определению, *кислотой называется вещество, способное отдавать протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон*. Отдавая протон, кислота А превращается в основание В:



Каждой кислоте А соответствует *сопряженное основание* В, а каждому основанию В — *сопряженная кислота* А. Согласно этим определениям, различают три вида кислот: *нейтральные кислоты* — HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH (которым соответствуют сопряженные основания Cl^- , HSO_4^- , CH_3COO^-), *катионные кислоты* — H_3O^+ и NH_4^+ (с сопряженными основаниями H_2O и NH_3) и *анионные кислоты* — HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} (с сопряженными основаниями SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Как можно видеть, при новом определении вводится новый тип кислот — катионные кислоты, так что ион гидрония уже не составляет исключения.

Важное изменение претерпело и определение оснований, поскольку, помимо нейтральных оснований (NH_3 , H_2O и C_2H_5OH) и анионных оснований (OH^- и $C_2H_5O^-$), к основаниям причисляются теперь также анионы Cl^- , CH_3COO^- и даже ClO_4^- , хотя последний и является очень слабым основанием из-за большой склонности ионизироваться сопряженной кислотой $HClO_4$.

Следует отметить, что уравнение (3) является только схемой, которая не отражает реального процесса (поскольку протон не существует в свободном состоянии). Кислота может отдать протон только основанию, которое, приняв протон, становится кислотой. В действительности могут протекать только реакции типа

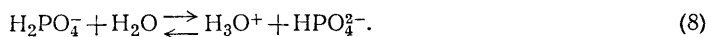
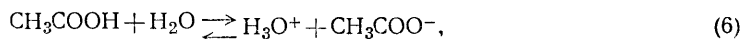


A_1 — кислота, сопряженная основанию B_1 ; A_2 — кислота, сопряженная основанию B_2 . Уравнение (4) получено путем комбинации двух уравнений типа (3): $A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+$ и $A_2 \rightleftharpoons B_2 + H^+$. Таким образом, реакция (4) является *реакцией переноса протонов*, или *протолитической реакцией*. Диссоциация кислот с точки зрения классической теории невозможна. Поэтому в случае кислот и оснований вместо диссоциации лучше использовать термин «ионизация».

Обычно сопряженную пару кислота — основание в уравнении (4) составляют сам растворитель и его сопряженная кислота, например H_2O и H_3O^+ . Таким образом, реакцию (4) в водном растворе кислоты А можно записать так:



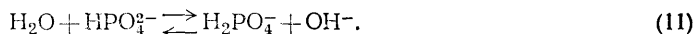
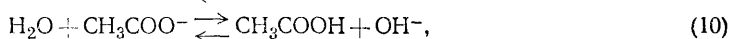
Примеры:



Все эти три реакции протекают в соответствии с общей схемой (5), но в зависимости от обстоятельств их называют по-разному. Так, реакция (6) представляет ионизацию уксусной кислоты в воде (\rightarrow) и нейтрализацию ацетата натрия сильной кислотой (\leftarrow); реакция (7) показывает гидролиз соли аммония (\rightarrow)

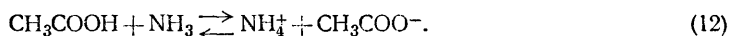
и нейтрализацию аммиака сильной кислотой (\leftarrow), а реакция (8) — ионизацию первичного фосфата в воде (\rightarrow) и образование первичного фосфата из вторичного фосфата и сильной кислоты (\leftarrow).

Во всех этих реакциях вода играет роль основания. В приведенных ниже трех реакциях вода играет роль кислоты, сопряженным основанием которой является OH^- :



Из-за такой двойной возможности участвовать в реакции вода называется *амфотерным растворителем*.

Согласно общему уравнению реакции (4), протолитические реакции могут протекать и в других растворителях, кроме воды, например в жидком аммиаке (см. стр. 264):



Сильные и слабые кислоты. Сильные и слабые основания. Свободные нейтральные кислоты состоят, как было указано, из неионизированных молекул и в твердом состоянии образуют молекулярные решетки. Согласно уравнению реакции (4), в растворе нейтральные кислоты ионизируются в результате взаимодействия с растворителем. В дальнейшем прежде всего будет рассматриваться поведение кислот в водном растворе [реакция (5)].

Некоторые кислоты, называемые *сильными кислотами*, в водном растворе почти полностью ионизированы. Другие кислоты, называемые *слабыми кислотами*, ионизированы в значительно меньшей степени. В первом случае равновесие, представленное уравнением реакции (5), практически полностью смещено вправо. Раствор содержит ионы водорода в большой концентрации. Во втором случае равновесие (5) смещено влево, и концентрация ионов водорода в растворе мала. Известны также кислоты средней силы.

Мерой ионизации кислоты в растворе с концентрацией c является *коэффициент электропроводности*, определяемый выражением $f_c = \Lambda_c / \Lambda_\infty$, где Λ_c — эквивалентная электропроводность при концентрации c , а Λ_∞ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (вычисленная по эквивалентным электропроводностям ионов, как описано выше; стр. 209). В табл. 39

Таблица 39
КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ f_c НЕКОТОРЫХ
КИСЛОТ ПРИ 25°

| Кислота | Коэффициент электропроводности | |
|--|--------------------------------|------------------|
| | 0,5 н. раствор | 0,001 н. раствор |
| <i>Сильные кислоты</i> | | |
| Соляная HCl | 0,862 | 0,993 |
| Азотная HNO ₃ | 0,862 | 0,997 |
| Серная H ₂ SO ₄ | 0,536 | 0,960 |
| <i>Слабые кислоты</i> | | |
| Муравьиная HCOOH | 0,020 | 0,368 |
| Уксусная CH ₃ COOH | 0,006 | 0,126 |
| Угльная H ₂ CO ₃ | 0,0008 | 0,017 |
| Цианистоводородная HCN | 0,00005 | 0,0011 |

приведены коэффициенты электропроводности некоторых сильных и слабых кислот. Концентрации кислот в таблице выражены в нормальностях. *Нормальным раствором* (1 н.) называется раствор, содержащий 1 эквивалент вещества в 1 л. Используются также дунормальные (2 н.), полунормальные (0,5 н.), децинормальные (0,1 н.), сантинормальные (0,01 н.) и т. д. растворы.

Основания также бывают двух типов — *сильные и слабые*. Сильные основания, например NaOH, KOH и Ba(OH)₂, являются сильными электролитами, полностью ионизированными как в кристаллическом твердом состоянии, так и в растворе. Следовательно, сильные основания сравнимы в этом отношении с солями. Слабые основания в водном растворе ионизированы в малой степени. К ним относятся аммиак NH₃ [реакция (9)] и органические соединения, называемые аминами.

Применение закона действия масс к кислотам и основаниям. Применив уравнение закона действия масс (стр. 169) к реакции (5), получаем

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (13)$$

Если концентрация кислоты не очень велика, то концентрацию воды можно считать постоянной и включать в константу равновесия. Таким образом,

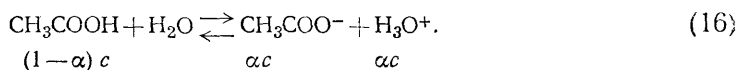
$$K_{\text{K}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (14)$$

Константу равновесия K_{K} называют *константой ионизации* или *константой кислотности* (константой диссоциации) кислоты А. Как и любая константа равновесия, константа кислотности K_{K} зависит от температуры. Следовательно, необходимо указывать температуру, при которой проводились измерения.

В старой теории электролитической диссоциации степень диссоциации α кислоты, т. е. [согласно уравнению (1)] та часть общего числа молекул, которая ионизируется, определялась выражением

$$\alpha = \frac{\text{Число диссоциированных (ионизированных) молекул}}{\text{Общее число молекул}} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \quad (15)$$

Как мы видим, для растворов слабых кислот, когда справедлив закон действия масс, $\alpha = f_c$, так что величину α правильнее называть *степенью ионизации*. В водном растворе такой слабой кислоты, как уксусная, с общей концентрацией (равной начальной) c моль/л, концентрации компонентов, находящихся в равновесии, указаны под формулами:



Введя эти концентрации в уравнение закона действия масс (14), получим следующее выражение, называемое *законом разбавления* (Оствальд, 1888):

$$K_{\text{K}} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (17)$$

После замены α в уравнении (17) отношением Λ_c/Λ_∞ получаем

$$K_{\text{K}} = \frac{\Lambda_c^2 c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)} \quad (18)$$

С помощью уравнения (18) были вычислены значения K_{K} , приведенные в табл. 40. Как видно из таблицы, уксусная кислота является слабой кислотой. В 0,1 н. растворе она ионизирована всего на 1,35% ($100\alpha = 1,35$). Только в растворах очень низкой концентрации ($c = 2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) кислота ионизирована на 53,9%.

Таблица 40

ПРОВЕРКА ЗАКОНА РАЗБАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ 18°

| c , моль/л | Δ_e | α | $K_K^a \cdot 10^5$ | $K_K'^b \cdot 10^5$ |
|------------------|----------------------------|----------|--------------------|---------------------|
| 0 | 390,6 (Λ_∞) | — | — | — |
| 0,0000280 | 210,3 | 0,539 | 1,77 | 1,75 |
| 0,000111 | 127,7 | 0,328 | 1,78 | 1,75 |
| 0,000218 | 96,47 | 0,248 | 1,78 | 1,75 |
| 0,00103 | 48,13 | 0,124 | 1,80 | 1,75 |
| 0,00591 | 20,96 | 0,054 | 1,82 | 1,75 |
| 0,00984 | 16,37 | 0,042 | 1,82 | 1,75 |
| 0,0500 | 7,36 | 0,019 | 1,84 | 1,72 |
| 0,1000 | 5,20 | 0,0135 | 1,85 | 1,69 |
| Среднее значение | | | 1,81 | 1,75 |

^a Значения вычислены по уравнению (18).

^b Значения, исправленные в соответствии с теорией сильных электролитов.

Степень ионизации α , соответствующую определенной концентрации c , определяют путем подстановки c и K_K в уравнение (17). Когда α мала (кислота слабая, концентрация высокая) и ее значением в знаменателе уравнения (17) можно пренебречь, уравнение принимает вид

$$K_K = \alpha^2 c, \quad (19)$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{K_K/c}.$$

Для кислот со значением K_K порядка 10^{-4} — 10^{-5} это приближение действительно для концентраций выше 0,1 моль/л. Поскольку концентрация ионов водорода равна αc , из уравнения (19) получаем, что

$$[H_3O^+] = \alpha c = \sqrt{c K_K}. \quad (20)$$

Следовательно, концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты при данной концентрации (c) (приблизительно) пропорциональна корню квадрату из константы ионизации.

Важно отметить, что уравнение (14) и вытекающие из него уравнения справедливы только для активностей, но не для концентраций, как это (ради простоты) принималось выше. Ионы, образующиеся в растворах слабых электролитов, испытывают такие же взаимные воздействия, как и ионы сильных электролитов. Активности можно вычислить с помощью приведенных выше уравнений (Дебая — Хюккеля или Онзагера) (стр. 211—214).

В последней колонке табл. 40 указаны значения K_K' , исправленные в соответствии с приведенными уравнениями. Как можно видеть, значения K_K , определенные из концентраций, не постоянны и стремятся к K_K' при сильном разбавлении.

Так же как и константу кислотности K_K слабых кислот, можно определять константу основности K_o слабых оснований. Как было показано [реакция (9)], аммиак NH_3 образует в водном растворе ионы NH_4^+ и OH^- . Закон действия масс выражается в виде

$$K_o = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}. \quad (21)$$

Таким образом было найдено, что для аммиака при $25^\circ K_0 = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Как будет показано ниже, константу основности удобнее выражать в другом виде.

Ионное произведение воды. Как уже было показано, вода ведет себя как кислота и как основание, т. е. одна молекула воды может отдавать протон, а другая молекула — присоединять. Можно предположить, что как в чистой воде, так и в любом водном растворе происходит следующая реакция переноса протонов, приводящая к равновесию:



Следовательно, константа ионизации воды будет определяться выражением

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (23)$$

Степень ионизации чистой воды очень мала, поэтому активности ионов водорода и гидроксидов в чистой воде практически равны их концентрациям. Поскольку знаменатель постоянный, уравнение (23) принимает вид

$$K_{\text{в}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{или } K_{\text{в}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}) \quad (24)$$

Согласно этому выражению, *в чистой воде и в любом водном растворе (при постоянной температуре) произведение активностей ионов водорода и гидроксидов постоянно.* Константа $K_{\text{в}}$ называется *ионным произведением или аутопротолитической константой* воды.

Ионное произведение воды было определено двумя методами:

1. *Кондуктометрический метод.* Рядом знаменитых экспериментов Кольрауш (1894) показал, что даже очень чистая вода проводит электрический ток. В ходе повторных очисток электропроводность воды постепенно падает и, наконец, начиная с определенной степени чистоты (при постоянной температуре), больше не изменяется. Возможно, что в этих условиях электропроводность обуславливается собственными ионами воды.

Удельная электропроводность, т. е. электропроводность 1 см^3 (см. стр. 206) такой чистой воды, определенная при 25° , $\gamma = 5,54 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С другой стороны, эквивалентные электропроводности ионов водорода и гидроксидов при очень малых их концентрациях в чистой воде можно считать равными значениям при бесконечном разбавлении. Используя данные табл. 33 (стр. 209), получаем

$$\Lambda_{\infty} = l_+ + l_- = 349,8 + 198,5 = 548,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Следовательно, 1000 см^3 воды содержат

$$c = \frac{1000\gamma}{\Lambda_{\infty}} = \frac{5,54 \cdot 10^{-5}}{548,3} = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ г-атом ионов водорода или гидроксидов.}$$

Следовательно, в чистой воде

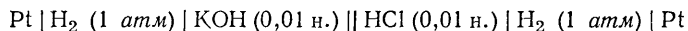
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,01 \cdot 10^{-7}$$

Отсюда следует, что

$$K_{\text{в}} = (1,01 \cdot 10^{-7})^2 = 1,02 \cdot 10^{-14}$$

Эту величину не надо смешивать с константой ионизации воды $K_{\text{к}}$, которая в 55,5 раза меньше (так как $1 \text{ л H}_2\text{O}$ содержит $1000/18 = 55,5$ молей воды). Следовательно, $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ (при 25°).

2. *Потенциометрический метод.* Электродвижущая сила гальванического элемента, состоящего из двух водородных электродов



в котором контактные потенциалы жидкость — жидкость были соответствующим образом исключены, описывается выражением

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}},$$

где a'_{H^+} — активность ионов водорода в растворе HCl; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе KOH. Согласно уравнению (24), $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}}$, откуда $a_{\text{H}^+} = K_{\text{в}}/a_{\text{OH}^-}$.

Подставив это значение в приведенное выше уравнение, получим (см. стр. 225)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{в}}},$$

$$E = 0,05915 \log \frac{a'_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{в}}} \quad (\text{при } 25^\circ).$$

Для выполнения вычислений необходимо знать коэффициенты активностей f , соответствующие используемым в элементе концентрациям. Коэффициенты активностей находят с помощью уравнения Дебая — Хюккеля или экспериментально (стр. 214). Они равны 0,90 для обоих растворов. Следовательно, активности a'_{H^+} и a_{OH^-} обоих растворов равны $0,01 \cdot 0,90 = 0,009$ г-ион/л. Измеренная э. д. с. указанного выше элемента равна 0,5874 в при 25° , так что

$$0,5874 = 0,05915 \log \frac{0,009 \cdot 0,009}{K_{\text{в}}},$$

$$K_{\text{в}} = 0,95 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, двумя различными методами получают согласующиеся значения.

Точное определение ионного произведения воды, осуществленное с помощью некоторых элементов без контакта жидкость — жидкость при различных температурах, привело к следующим результатам:

| Температура, °C | 0 | 10 | 18 | 20 | 22 | 25 | 30 | 50 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------|
| $K_{\text{в}}$ | 0,13 | 0,36 | 0,74 | 0,86 | 1,00 | 1,27 | 1,89 | $5,6 \cdot 10^{-14}$ |

Как мы видим, ионное произведение воды значительно возрастает с температурой. В вычислениях можно использовать значение ионного произведения воды при комнатной температуре

$$K_{\text{в}} \approx 10^{-14}. \quad (25)$$

Концентрация ионов водорода и гидроксидов в чистой воде равна корню квадратному из ионного произведения воды:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}} \approx 10^{-7}. \quad (26)$$

Концентрация ионов водорода и шкала pH. Поскольку сильные кислоты в водном растворе практически полностью ионизированы, концентрация ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в 1 н. растворе сильной кислоты (например, HCl) равна (приблизительно) 1 г-ион/л. Поскольку произведение $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, согласно уравнению (25), постоянно и равно приблизительно 10^{-14} , концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ в этом растворе равна (приблизительно) 10^{-14} г-ион/л. Наоборот, в 1 н. растворе сильного основания (например, NaOH) концентрация ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+]$ приблизительно равна 10^{-14} г-ион/л. Следовательно, концентрация ионов водорода в водном растворе может изменяться от 1 до 10^{-14} г-ион/л, т. е. в очень широких пределах.

Общепринято (по предложению Сёренсена, 1909) выражать концентрацию ионов водорода в растворе в логарифмической форме. *Водородным показателем или pH называется отрицательный логарифм активностей ионов водорода в растворе:*

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}}, \quad (27)$$

$$\text{pH} \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (28)$$

Следовательно, раствор, в котором $[H_3O^+] = 1,0$, имеет рН 0; раствор, в котором $[H_3O^+] = 10^{-5}$, — рН 5. Этот способ выражения удобен, особенно в том случае, когда концентрация ионов водорода соответствует дробному показателю степени, как это можно видеть в следующих примерах.

Для перевода значений рН в концентрации и наоборот применяют правила логарифмирования. Таким образом, раствор, в котором

$$[H_3O^+] = 3,6 \cdot 10^{-4} = 10^{+0,56} \cdot 10^{-4} = 10^{-3,44},$$

имеет рН 3,44. Наоборот, раствор с рН 9,7 имеет концентрацию $[H_3O^+] = 10^{-9,7} = 10^{0,3} \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-10}$.

Метод водородного показателя позволяет выражать кислотность и основность растворов в одной шкале. Действительно, логарифмируя уравнение (24) и изменяя знак, получаем

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log K_b \quad (29)$$

или

$$pH + pOH = 14. \quad (30)$$

Таким образом, вместо того чтобы сказать, что в щелочном растворе концентрация гидроксильных ионов $[OH^-] = 2,35 \cdot 10^{-3}$ ($= 10^{-2,63}$, откуда $pOH = 2,63$), говорят, что этот раствор имеет $pH = 14 - 2,63 = 11,37$.

Раствор нейтрален, когда концентрации ионов водорода и гидроксидов равны. Согласно уравнению (26), раствор нейтрален, когда концентрации ионов водорода и ионов гидроксидов равны 10^{-7} , т. е. когда $pH = 7,0$. Раствор с $pH < 7,0$ является кислым, раствор с $pH > 7,0$ — щелочным. Соотношения между концентрациями ионов водорода и гидроксидов и соответствующими показателями степени связаны следующим образом:

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $[H_3O^+]$ | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} | 10^{-10} | 10^{-11} | 10^{-12} | 10^{-13} | 10^{-14} |
| $[OH^-]$ | 10^{-14} | 10^{-13} | 10^{-12} | 10^{-11} | 10^{-10} | 10^{-9} | 10^{-8} | 10^{-7} | 10^{-6} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} | 1 |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| pOH | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Раствор | ← Кислый | | | | Нейтральный | | | | Щелочной → | | | | | | |

При уменьшении рН раствора на единицу концентрация ионов H_3O^+ в этом растворе увеличивается в 10 раз.

Применение в биологии. Кровь и другие жидкости животного организма, связанные с кровью, имеют постоянное рН. У человека рН крови изменяется очень незначительно вблизи значения 7,36. При температуре тела 37° ионное произведение воды $K_w = 3,13 \cdot 10^{-14}$. Нейтральная точка при этой температуре соответствует значению рН 6,75. Следовательно, кровь и жидкости организма при 37° слабощелочные. Желудочный сок — сильноокислый (рН 1,7), в то время как кишечный сок — щелочной (рН $\approx 8,0$).

Органические катализаторы — так называемые ферменты, играющие важную роль в различных реакциях, протекающих в живых организмах, — действуют при определенном рН, характерном для каждого фермента (одни — в кислых, другие — в щелочных растворах).

Методы определения рН*. Как было показано выше (стр. 226), нормальный потенциал водородного электрода (H_2 при 1 атм; $a_{H^+} = 1$) равен нулю. Таким образом, согласно уравнению (20) (стр. 230), потенциал водородного электрода в растворе с активностью ионов водорода a_{H^+} (H_2 , 1 атм, при 25°) равен

$$E_{H^+} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -0,059 \log a_{H^+} = 0,059 \text{ рН}. \quad (31)$$

* Здесь излагается только принцип этих методов. Подробности и точное термодинамическое определение рН можно найти в учебниках физической химии.

Если водородный электрод поместить в раствор, рН которого необходимо измерить, и соединить его в элемент с электродом сравнения, например с каломельным электродом (стр. 228), постоянный потенциал которого $E_{\text{сравн}}$ известен, то э. д. с. этого элемента

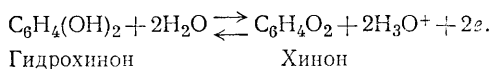
$$E = E_{\text{H}^+} + E_{\text{сравн}} = 0,059 \text{ рН} + E_{\text{сравн}}$$

откуда

$$\text{рН} = \frac{E - E_{\text{сравн}}}{0,059} \quad (32)$$

Хотя водородный электрод является основным стандартным электродом для определения рН, из-за встречающихся при работе с ним экспериментальных трудностей он был заменен более удобными электродами.

Хингидронный электрод. Гидрохинон — слабокислое органическое вещество. Он легко окисляется, превращаясь в хинон. При этом образуются два иона водорода и производится 2 фарадея, согласно обратимой реакции



Равновесие реакции окисления — восстановления, которое устанавливается в растворе, содержащем хинон и гидрохинон, зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Если в этот раствор поместить пластинку блестящей платины, то получится электрод, потенциал которого E будет зависеть, как было указано выше, от активностей хинона (Ch) и гидрохинона (ChH_2) и от активности ионов водорода. Если активности этих веществ малы, их можно приравнять к концентрациям, так что будет справедливо уравнение (см. стр. 225)

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ch}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{ChH}_2]} = \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ch}]}{[\text{ChH}_2]} - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+]. \end{aligned} \quad (33)$$

E^0 — нормальный потенциал хинона, т. е. потенциал электрода, в котором концентрации хинона и гидрохинона одинаковы, а концентрация ионов водорода равна 1 *г-ион/л*. Уравнение (33) показывает, что при $[\text{Ch}] = [\text{ChH}_2]$ второй член равен нулю и уравнение принимает вид (при 25°)

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = E^0 + 0,059 \text{ рН}. \quad (34)$$

Одинаковые концентрации хинона и гидрохинона в растворе создаются следующим путем. Эти два вещества образуют молекулярный комплекс хингидрон, состоящий из 1 моля хинона и 1 моля гидрохинона. Хингидрон образует темно-зеленые кристаллы, которые плохо растворяются в воде, диссоциируя на хинон и гидрохинон. Так получают разбавленный раствор, содержащий точно 1 моль хинона на 1 моль гидрохинона.

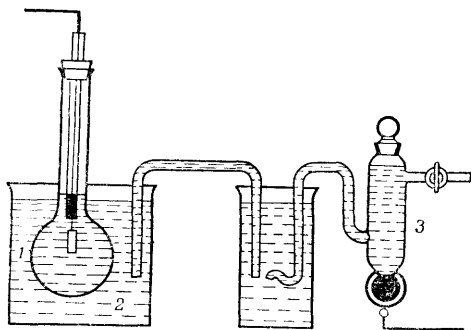
Если платиновую пластинку и несколько кристаллов хингидрона поместить в раствор с неизвестным рН и соединить этот электрод с электродом сравнения, то получится элемент, э. д. с. которого E может служить для определения рН по уравнению (34). E^0 определяют с помощью того же элемента, используя растворы с известным рН (буферные растворы). Определенный таким образом потенциал нормального хингидронного электрода $E^0 = -0,699$ в.

Стеклоанный электрод. Тонкий лист специального стекла ведет себя как перегородка, проницаемая для ионов водорода. Если с обеих сторон такой перегородки находятся растворы с различными рН, то разность потенциалов этих растворов выражается уравнением

$$E = \frac{RT}{F} (\text{рН}_1 - \text{рН}_2).$$

Стеклоанный электрод имеет обычно форму шара (1 на рис. 91), погруженного в раствор 2 с неизвестным рН. В шар вводят раствор с известным рН, а стеклоанный электрод соединяют с электродом сравнения 3 солевым мостиком, как показано на рис. 91. Потенциал стеклоанного электрода E при 25° определяется уравнением

$$E = E_s^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = E_s^0 + 0,059 \text{ рН}. \quad (35)$$



Р и с. 91. Прибор для определения рН с помощью стеклянного электрода, соединенного с каломельным электродом.

E_s^0 — характерная для каждого стеклянного электрода константа, которую необходимо определять эмпирически с помощью электрода сравнения и буферных растворов с известным рН. Стеклянные электроды широко применяются в производственных и биологических лабораториях.

Методы определения рН с помощью индикаторов описаны на стр. 262.

Сопряженные пары кислота — основание. Выше была определена константа основности K_o [уравнение (21)] для химической реакции между NH_3 , NH_4^+ и H_2O , в которой вода ведет себя как кислота [реакция (9)]. Возможна и другая реакция между теми же реагентами, в которой вода ведет себя как основание [реакция (7)]. Константа равновесия этой реакции дается уравнением

$$K_K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad (36)$$

где K_K — константа кислотности иона NH_4^+ .

Между этими равновесиями существует зависимость, которую можно установить, если уравнение (36) умножить на (21):

$$K_K K_o = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w.$$

Следовательно,

$$K_K = \frac{K_w}{K_o}. \quad (37)$$

Согласно определению (4), NH_4^+ и NH_3 образуют сопряженную пару кислота — основание. Следовательно, сила основания (слабого) в водном растворе может определяться константой кислотности сопряженной кислоты. Так, сила кислот и оснований может быть выражена в шкале кислотности. Константа основности обратно пропорциональна константе кислотности сопряженной кислоты. *Сопряженное основание сильной кислоты является слабым основанием, и наоборот.*

Таким образом, обобщая определение рН, константы кислотности, константы основности и ионные произведения воды можно выразить в виде показателей кислотности, показателей основности и показателей аутопротолиза:

$$pK_K = -\log K_K; \quad pK_o = -\log K_o; \quad pK_w = -\log K_w. \quad (38)$$

Поскольку $pK_w = 14$ (при 25°), уравнение (37) принимает вид

$$pK_K = 14 - pK_o. \quad (39)$$

Найденная экспериментально [уравнение (21)] константа основности аммиака при 25° $K_o = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\log K_o = -5 + 0,25 = -4,75$; $pK_K = = 14 - 4,75 = 9,25$, откуда $K_K = 5,62 \cdot 10^{-10}$.

В табл. 41 приведено несколько сопряженных пар кислота — основание. Как мы видим, в таблице отсутствуют такие минеральные кислоты, как HCl ,

Таблица 41

СОПРЯЖЕННЫЕ ПАРЫ КИСЛОТА — ОСНОВАНИЕ (В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ)

| Кислота | Основание | K_K | pK_K |
|---|---|----------------------|--------|
| HOOC—COOH | HOOC—COO ⁻ | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | 1,25 |
| HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 1,70 |
| H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | $7,6 \cdot 10^{-3}$ | 2,12 |
| HOOC—COO ⁻ | ⁻ OOC—COO ⁻ | $6,8 \cdot 10^{-5}$ | 4,27 |
| CH ₃ COOH | CH ₃ COO ⁻ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | 4,75 |
| H ₂ CO ₃ (CO ₂) | HCO ₃ ⁻ | $4,4 \cdot 10^{-7}$ | 6,36 |
| H ₂ S | HS ⁻ | $8,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,10 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | $5,8 \cdot 10^{-8}$ | 7,24 |
| HCN | CN ⁻ | $7,0 \cdot 10^{-10}$ | 9,16 |
| NH ₄ ⁺ | NH ₃ | $5,6 \cdot 10^{-10}$ | 9,25 |
| HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | $4,6 \cdot 10^{-11}$ | 10,34 |
| HPO ₄ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | $3,6 \cdot 10^{-13}$ | 12,44 |

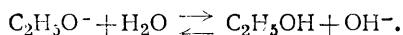
H₂SO₄, HNO₃ и др. В водном растворе они ведут себя как сильные кислоты, т. е. практически полностью ионизированы, согласно уравнению



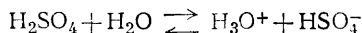
Это не означает, что указанные кислоты имеют одинаковую силу, но различия в их силе не могут быть установлены. Водные растворы двух кислот с концентрацией 0,1 н., имеющие α 0,9990 и 0,9999 соответственно, кажутся одинаково сильными, так как не существует достаточно тонких методов, с помощью которых можно было бы определить столь малое различие в концентрации ионов водорода. В действительности вторая кислота в 10 раз сильнее первой ($K_K \approx 10^2$ и 10^3 соответственно).

Из вышеизложенного следует, что в водном растворе сильные кислоты практически не существуют в неионизированном виде HA и что раствор содержит только ионы гидрония H₃O⁺ и ионы A⁻. Ни одна кислота, более сильная, чем ион гидрония, не может существовать в водном растворе. Говорят, что вода (или вообще растворитель) оказывает нивелирующее действие на катионы. В водном растворе слабой кислоты, например уксусной, существуют две кислоты (кроме молекул воды): катионная H₃O⁺ и нейтральная CH₃COOH. Первая кислота — сильная — присутствует в малой концентрации, вторая — слабая — в большой концентрации и находится в равновесии с первой. Присутствие этих двух кислот может быть обнаружено по их различному каталитическому действию в определенных реакциях. В неводных растворителях различная сила сильных кислот может быть выявлена обычными методами (см. стр. 263).

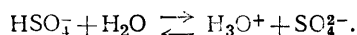
Вода оказывает нивелирующее действие и на сильные основания. В водном растворе не может существовать ни одно основание, более сильное, чем ион OH⁻. Такие основания гидролизуются, причем равновесие смещается вправо. В качестве примера можно привести раствор этилата:



В табл. 41 приведен ряд двухосновных кислот, ионизирующихся двухступенчато, например:



и

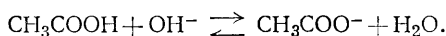


Как видно из таблицы, первая константа ионизации (у кислот H_2SO_4 , $\text{HOOC} - \text{COOH}$, H_2CO_3) значительно больше, чем вторая, а вторая — значительно больше (для H_3PO_4), чем третья. По этой причине концентрированные растворы H_3PO_4 содержат только ионы H_2PO_4^- (кроме неионизированной H_3PO_4). Только в разбавленных растворах появляются ионы HPO_4^{2-} .

В случае неорганических кислот общей формулы $\text{XO}_n(\text{OH})_m$ первая, вторая и третья константы ионизации K_1 , K_2 и K_3 находятся в соотношении, примерно равном $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

Гидролиз солей. Все ионные равновесия, в которых принимают участие молекулы воды, являются в действительности реакциями *гидролиза* [см. реакции (6) — (11), стр. 246—247]. Однако из соображений систематизации термин «гидролиз» лучше применять только к реакциям (7), (8), (10) и (11) солей, протекающим в растворе.

Реакции сильных оснований с сильными кислотами в водном растворе, например HCl с NaOH , протекают почти количественно с образованием молекул H_2O практически до полного исчезновения из растворов ионов H_3O^+ и OH^- . Реакции нейтрализации, в которых участвует слабая кислота или слабое основание, протекают не полностью, только до установления равновесия. Примером служит нейтрализация уксусной кислоты едким натром:



(В химических уравнениях такого типа ионы Na^+ не записываются, поскольку они не принимают участия в реакции.)

Реакция, протекающая слева направо, обычно называется *нейтрализацией* уксусной кислоты, а справа налево — *гидролизом* ацетата натрия.

Различают три типа реакций гидролиза солей: гидролиз солей слабой кислоты и сильного основания, гидролиз солей сильной кислоты и слабого основания и гидролиз солей слабой кислоты и слабого основания.

Гидролиз соли (Na^+A^-) слабой кислоты HA и сильного основания Na^+OH^- записывается так:



Мы видим, что раствор содержит некоторое количество ионов OH^- . Таким образом, *растворы солей слабых кислот и сильных оснований имеют щелочную реакцию*. Равновесие в химической реакции (41) может быть представлено, как обычно, уравнением

$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}, \quad (42)$$

где $K_{\text{Г}}$ — константа гидролиза. Кроме того, в растворе этой соли устанавливаются два других типа равновесия:

$$K_{\text{К}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{и} \quad K_{\text{В}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Комбинируя эти три уравнения, получаем

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{К}}} \quad \text{или} \quad K_{\text{Г}}K_{\text{К}} = K_{\text{В}}. \quad (43)$$

Следовательно, константа гидролиза обратно пропорциональна константе кислотности кислоты. Чем слабее кислота, тем больше константа гидролиза и тем выше степень гидролиза. Важно отметить, что величина $K_{\text{Г}}$, определяемая уравнением (43), представляет собой константу ионизации $K_{\text{О}}$ основания A^- [см. уравнения (21) и (37)].

Для уксусной кислоты при 18° $K_{\text{К}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; поскольку $K_{\text{В}}$ равно приблизительно $1 \cdot 10^{-14}$, для ацетата натрия $K_{\text{Г}}$ составит $5,55 \cdot 10^{-10}$.

Степень гидролиза x называется та часть общего количества соли, присутствующей в растворе, которая подверглась гидролизу. Имея в виду ана-

логию между степенью гидролиза и степенью ионизации α , для гидролитического равновесия получим уравнение, аналогичное уравнению (17) (стр. 248):

$$K_{\Gamma} = \frac{x^2 c}{1-x}. \quad (44)$$

В этом уравнении c обозначает начальную общую концентрацию соли NaA, а $[\text{OH}^-] = [\text{HA}] = cx$; $1-x$ представляет негидролизованную часть соли.

Таким же образом было получено уравнение [аналогичное уравнению (19)], которое после введения значения K_{Γ} из уравнения (43) принимает вид

$$x \approx \sqrt{K_{\Gamma}/c} = \sqrt{K_{\text{B}}/K_{\text{K}}c}. \quad (45)$$

С помощью уравнения (45) можно приблизительно вычислить степень гидролиза x водного раствора соли слабой кислоты и сильного основания. Очевидно, что степень гидролиза тем больше, чем слабее кислота (K_{K} малая) и меньше концентрация c соли.

Для того чтобы определить концентрацию ионов водорода в растворе, необходимо помнить, что, поскольку $[\text{OH}^-] = cx$, концентрация ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+]$ равна $K_{\text{B}}/[\text{OH}^-]$. Учитывая значение x из уравнения (45), получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{B}}/cx = \sqrt{K_{\text{B}}K_{\text{K}}/c}. \quad (46)$$

Логарифмирование и перемена знаков на обратные приводят к уравнению

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -1/2 \log K_{\text{B}} - 1/2 \log K_{\text{K}} + 1/2 \log c$$

или

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{B}} + 1/2 \text{p}K_{\text{K}} + 1/2 \log c. \quad (47)$$

Примером реакции соли сильной кислоты и слабого основания может служить гидролиз солей аммония [реакция (7), стр. 246]. Эту реакцию в общем виде можно записать следующим образом:



Это уравнение показывает, что раствор содержит ионы водорода. Следовательно, *растворы солей сильных кислот и слабых оснований имеют кислую реакцию*. Константа равновесия (константа гидролиза) может быть выражена уравнением

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{O}}}. \quad (49)$$

Из уравнения (49) видно, что константа гидролиза эквивалентна константе кислотности K_{K} кислоты BH^+ , сопряженной основанию B, или $K_{\Gamma}K_{\text{O}} = K_{\text{B}}$.

Подобно предыдущему случаю выводится уравнение

$$x \approx \sqrt{K_{\Gamma}/c} = \sqrt{K_{\text{B}}/K_{\text{O}}c}. \quad (50)$$

Следовательно, степень гидролиза тем больше, чем слабее основание (K_{O} малая) и ниже концентрация c соли в растворе. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна концентрации cx гидролизованной части соли [см. уравнение (20)]. Поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = cx = \sqrt{K_{\text{B}}c/K_{\text{O}}} \quad (51)$$

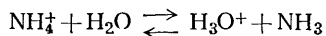
или

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{B}} - 1/2 \text{p}K_{\text{O}} - 1/2 \log c. \quad (52)$$

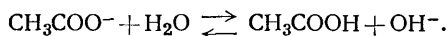
Таким образом, pH раствора меньше $1/2 \text{p}K_{\text{B}}$, т. е. меньше 7; раствор соли сильной кислоты и слабого основания имеет кислую реакцию.

В полностью ионизированной соли слабой кислоты и слабого основания, например ацетате аммония $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$, катион ведет себя как кислота,

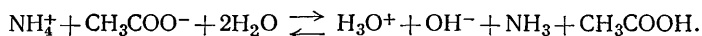
а анион — как основание. Следовательно, в растворе устанавливаются равновесия:



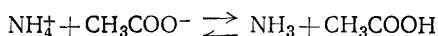
и



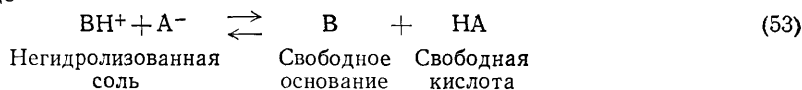
Сложив эти два уравнения, получаем выражение, которое объединяет все вещества, присутствующие в растворе при равновесии:



Поскольку равновесие воды и ее ионов устанавливается одинаково в любом водном растворе [уравнение (22)], химическое уравнение можно записать как



или в общем виде



Константа гидролиза определяется выражением

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{B}][\text{HA}]}{[\text{BH}^+][\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}K_{\text{о}}}. \quad (54)$$

Если общая концентрация соли равна c моль/л, а x представляет собой степень гидролиза, то можно считать, что $[\text{B}] = [\text{HA}] = cx$, поскольку из самой природы негидролизованной соли следует, что $[\text{BH}^+] = [\text{A}^-] = c(1 - x)$, где c и x — концентрации двух продуктов гидролиза, а $c(1 - x)$ — концентрация негидролизованной части соли в состоянии равновесия. После подстановки этих значений в уравнение (54) получаем

$$K_{\text{г}} = \frac{x^2}{1 - x^2}. \quad (55)$$

Если степень гидролиза мала, то значением x^2 в знаменателе можно пренебречь, и тогда уравнение (55) принимает следующий вид:

$$x = \sqrt{K_{\text{г}}} = \sqrt{K_{\text{в}}/K_{\text{к}}K_{\text{о}}}. \quad (56)$$

Чтобы определить концентрацию ионов водорода в этом растворе, применяют общее уравнение (14), которое справедливо для любого раствора, содержащего кислоту HA:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{к}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{B}]}. \quad (57)$$

Подстановка концентраций, выраженных в зависимости от степеней гидролиза, приводит к выражению

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{к}} \frac{cx}{c(1-x)} = K_{\text{к}} \frac{x}{1-x}. \quad (58)$$

Если снова пренебречь очень малым по сравнению с единицей значением x в знаменателе, то $[\text{H}_3\text{O}^+]$ будет равна $K_{\text{к}}x$. Подставляя это значение в уравнение (56), получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{в}}K_{\text{к}}/K_{\text{о}}}. \quad (59)$$

или

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_{\text{в}} + 1/2\text{p}K_{\text{к}} - 1/2\text{p}K_{\text{о}}. \quad (60)$$

Если константы ионизации слабой кислоты и слабого основания приблизительно равны (как в случае CH_3COOH и NH_3), то рН будет приблизительно равно $1/2\text{p}K_{\text{в}}$, т. е. ~ 7 . Следовательно, *раствор соли слабой кислоты и слабого основания приблизительно нейтрален*, хотя соль гидролизована (ионы H_3O^+ и OH^- , образующиеся в результате гидролиза, нейтрализуются до состояния равновесия). Раствор кислый, если $\text{p}K_{\text{к}} < \text{p}K_{\text{о}}$, и щелочной, если $\text{p}K_{\text{к}} > \text{p}K_{\text{о}}$. Степень гидролиза почти не зависит от начальной концентрации соли.

Нейтрализация. Различие между сильными и слабыми кислотами, обусловленное гидролизом солей слабых кислот, очевидно из поведения при нейтрализации.

Первая серия опытов. В несколько стаканов, содержащих каждый по 50 мл 1 н. раствора HCl , из бюретки приливают различные точно отмеренные (указано ниже) количества 1 н. раствора NaOH (при 18°). Затем каждый из этих растворов разбавляют до 1 л и определяют рН. (рН можно вычислить, считая, что 50 мл 1 н. HCl содержат 0,050 г-ион H_3O^+ , а 1 мл 1 н. раствора NaOH — 0,001 г-ион ионов OH^- .) В табл. 42 приводятся значения рН, изменяющиеся в зависимости от количества добавленного раствора NaOH .

Таблица 42

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛОТЫ ОСНОВАНИЕМ^а

| Серия опытов I (сильная кислота и сильное основание) | | Серия опытов II (слабая кислота и сильное основание) | |
|--|------------|--|-------------|
| <i>x</i> , мл | рН | <i>x</i> , мл | рН |
| 45,0 | 2,3 | 10 | 4,14 |
| 49,0 | 3,0 | 15 | 4,38 |
| 49,5 | 3,3 | 20 | 4,57 |
| 49,9 | 4,0 | 25 | 4,74 |
| 49,95 | 4,3 | 30 | 4,92 |
| 50,0 | 7,0 | 35 | 5,11 |
| 50,05 | 9,7 | 40 | 5,35 |
| 50,1 | 10,0 | 45 | 5,70 |
| 50,5 | 10,7 | 50 | 8,72 |
| 51,0 | 11,0 | 50,05 | 9,70 |
| 55,0 | 11,7 | 50,1 | 10,0 |
| | | 50,5 | 10,7 |

^а Здесь *x* — количество раствора 1 н. NaOH , добавленного из бюретки к раствору кислоты.

Как можно было предвидеть, в точке эквивалентности (50,0 мл) раствор нейтрален (рН 7,0). Вблизи точки эквивалентности (до и после этой точки) значение рН резко изменяется (рис. 92, кривая 1). Точку эквивалентности определяют потенциометрически или с помощью подходящего индикатора.

Вторая серия опытов. Эту серию опытов проводят аналогично первой серии, но вместо раствора HCl используют 50,0 мл 1 н. раствора CH_3COOH . Вычисленные, как в первой серии опытов, значения рН намного отличаются от экспериментальных данных (см. табл. 42). По мере добавления раствора едкого натра до точки эквивалентности рН изменяется очень мало. Эти частично нейтрализованные растворы содержат слабую кислоту (CH_3COOH) и ее соль (CH_3COONa). Однако после точки эквивалентности, как и при титровании сильной кислоты, рН резко изменяется (рис. 92, кривая 2). В этом случае растворы содержат только избыток сильного основания (NaOH) и полностью

ионизированную соль (CH_3COONa). Точка эквивалентности не совпадает с нейтральной точкой ($\text{pH } 7,0$), но находится в щелочной области pH , поскольку соль гидролизована.

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием pH точки эквивалентности (раствор соли без свободной кислоты) вычисляют по уравнению (47). Вводя в это уравнение числовые значения $\text{p}K_{\text{в}} = 14$, $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ или $\text{p}K_{\text{к}} = 4,75$ и $c = 0,050$, получают $\text{pH } 8,72$.

Для того чтобы вычислить значения pH растворов до достижения точки эквивалентности, необходимо учесть также свободную слабую кислоту, находящуюся в равновесии со своим анионом. Поэтому применяют уравнение (57), которое после логарифмирования дает

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] - \log K_{\text{к}} - \log [\text{CH}_3\text{COOH}]. \quad (61)$$

Ацетат натрия полностью ионизирован, поэтому $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ соответствует концентрации введенного основания. С другой стороны, свободная уксусная

кислота настолько мало ионизирована, что, как можно предположить, CH_3COOH соответствует общему количеству свободной кислоты. Поскольку 1 мл 1 н. раствора NaOH содержит 10^{-3} эквивалента NaOH , раствор, к которому добавлено 10 мл 1 н. NaOH , содержит ацетат и свободную кислоту в следующих концентрациях:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \cdot 10^{-2}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 4 \cdot 10^{-2}.$$

Для уксусной кислоты (при 18°) $K_{\text{к}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Подставляя это значение в уравнение (61), получаем

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log 1 \cdot 10^{-2} - \log 1,8 \cdot 10^{-5} - \\ &\quad - \log 4 \cdot 10^{-2} = 4,14. \end{aligned}$$

Таким же образом были вычислены и все остальные значения pH , приведенные в табл. 42.

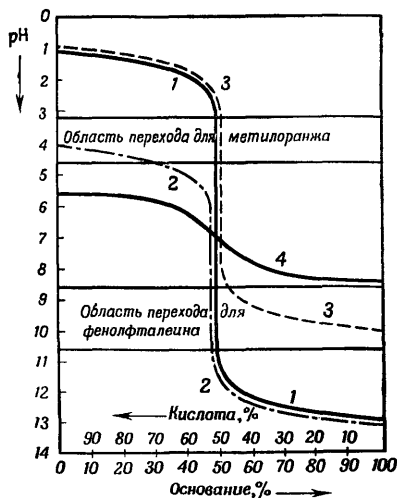
Следует отметить, что, когда кислота нейтрализована наполовину (добавлено 25 мл 1 н. раствора NaOH), концентрация непрореагировавшей кислоты равна концентрации соли: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Дробь в уравнении (57) становится равной единице, а уравнение (61) принимает вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{к}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{к}}. \quad (62)$$

Следовательно, в растворе слабой кислоты, нейтрализованной сильным основанием наполовину, концентрация ионов водорода равна константе кислотности. Это свойство используется при определении констант ионизации слабых кислот.

Точно так же ведет себя раствор сильной кислоты при титровании слабым основанием. В этом случае кривая титрования накладывается на кривую титрования сильной кислоты сильным основанием в кислой области и отклоняется от этой кривой в щелочной области (рис. 92, кривая 3).

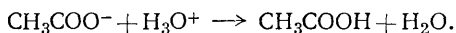
При титровании слабой кислоты слабым основанием pH изменяется мало (рис. 92, кривая 4). Поэтому отсутствует четкая точка эквивалентности. Реакция не может использоваться для количественных определений.



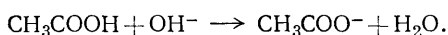
Р и с. 92. Кривые титрования (изменение pH при титровании кислоты основанием).

- 1 — сильная кислота, сильное основание;
2 — слабая кислота, сильное основание;
3 — сильная кислота, слабое основание;
4 — слабая кислота, слабое основание.

Буферные растворы. Как видно из табл. 42, при добавлении 5 мл 1 н. раствора HCl к 1 л раствора NaCl pH уменьшается от 7 до 2,3. Если 5 мл 1 н. HCl добавить в раствор, который содержит одинаковые количества ацетата натрия и уксусной кислоты (например, в раствор уксусной кислоты, нейтрализованной наполовину; см. табл. 42), то pH изменяется весьма незначительно — уменьшается от 4,74 до 4,57; pH так же мало изменяется и при добавлении основания. При добавлении сильной кислоты (полностью ионизированной) протекает следующая реакция, при которой связываются ионы водорода:



При добавлении сильного основания протекает реакция, при которой связываются гидроксильные ионы:



Благодаря способности смягчать кислотность сильных кислот или щелочность сильных оснований растворы, которые содержат соль слабой кислоты или слабого основания вместе с сопряженной кислотой или соответственно с сопряженным основанием, называются *буферными растворами*.

Концентрация ионов водорода в буферном растворе, содержащем слабую кислоту и ее соль, выражается следующим образом [из уравнения (57)]:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} + \log \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]} . \quad (63)$$

Поскольку $\text{p}K_{\text{к}}$ — постоянная величина, pH буферного раствора определяется логарифмом отношения концентраций соли и кислоты. Буферная емкость максимальна, т. е. изменение pH при добавлении сильных кислот или оснований минимально, когда отношение [Соль]/[Кислота] равно единице. Практически отношение [Соль]/[Кислота] может изменяться в пределах от 1 : 10 до 10 : 1.

Для приготовления буферного раствора с определенным pH выбирают кислоту с $\text{p}K_{\text{к}}$, возможно более близким к этому pH. Отношение концентраций [Соль]/[Кислота] вычисляют по уравнению (63) таким образом, чтобы получить необходимый pH. Так, для получения буферного раствора с pH 7,0 в качестве кислоты можно выбрать мононатрийфосфат, который (см. табл. 41) имеет $\text{p}K_{\text{к}}$ 7,24 (при 18°). Следовательно, кислотой является NaH_2PO_4 , а солью — Na_2HPO_4 . Для того чтобы раствор имел точно pH 7,0, отношение концентраций соли и кислоты должно быть равно 0,57, так как

$$7,00 = 7,24 + \log \frac{[\text{Соль}]}{[\text{Кислота}]} = 7,24 + \log 0,57.$$

Следовательно, раствор смеси, содержащей 0,57 моля Na_2HPO_4 и 1 моль NaH_2PO_4 , имеет pH 7,00. Изменяя соотношение этих двух компонентов, можно получить растворы с pH между 5,8 и 8,0.

Ниже указаны другие буферные растворы и пределы буферного действия, найденные экспериментально с помощью водородного электрода:

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Гликокол — хлоргидрат гликокола | 1,0—3,7 |
| Уксусная кислота — ацетат натрия | 3,7—5,6 |
| Динатрий цитрат — тринатрийцитрат | 5,0—6,3 |
| Мононатрийфосфат — динатрийфосфат | 5,8—8,0 |
| Борная кислота — бура | 6,8—9,2 |
| Динатрийфосфат — тринатрийфосфат | 11,0—12,0 |

Буферные растворы широко применяются во многих областях химии. В животном организме концентрация ионов водорода поддерживается постоянной благодаря действию двух важнейших буферных систем крови: мононатрий-

фосфат — динатрийфосфат и угольная кислота — карбонат натрия. Для осуществления ферментативных реакций в лаборатории и в промышленности буферные растворы необходимы для поддержания оптимального рН.

Индикаторы. Индикатором является органическое вещество, которое может существовать в двух сопряженных формах — кислотной и щелочной, отличающихся по цвету. Различие в цвете обусловлено различными структурами. Необходимо, чтобы превращение кислота — основание происходило с большой скоростью.

Обозначим кислотную форму индикатора HI_A и щелочную форму I_B . Согласно уравнению (5), в водном растворе устанавливается ионное равновесие



Следовательно, каждый индикатор имеет собственную характерную константу равновесия, называемую *константой индикатора*:

$$K_{и} = \frac{[H_3O^+][I_B]}{[HI_A]}. \quad (65)$$

Определяется также *показатель индикатора* $pK_{и} = -\log K_{и}$.

В то время как буферный раствор содержит пару кислота — основание в *большой* концентрации, так что отношение [Основание]/[Кислота] определяет концентрацию ионов водорода в растворе, индикатор добавляется в раствор в такой *малой* концентрации, что отношение $[HI_A]/[I_B]$ определяется концентрацией ионов водорода в растворе. Если кислотная форма индикатора имеет цвет А или щелочная форма имеет цвет В, то, согласно вышеизложенному, концентрация ионов водорода в растворе будет пропорциональна отношению интенсивностей окраски двух форм индикатора:

$$[H_3O^+] = K_{и} \frac{[HI_A]}{[I_B]} = K_{и} \frac{[\text{Цвет А}]}{[\text{Цвет В}]} \quad (66)$$

или

$$pH = pK_{и} - \log \frac{[HI_A]}{[I_B]} = pK_{и} + \log \frac{[\text{Цвет В}]}{[\text{Цвет А}]}. \quad (67)$$

С помощью этих формул можно определить константу (или показатель) любого индикатора, используя растворы (например, буферные растворы) с известным рН. Приготавливают две пробирки, одна из которых содержит (при добавлении кислоты) форму HI_A , а другая (при добавлении основания) — форму I_B . Цвет этих двух наложенных одна на другую пробирок соответствует окраске раствора, в котором отношение $[\text{Цвет В}]/[\text{Цвет А}]$ равно единице, поэтому, согласно уравнению (67), $pH = pK_{и}$. Затем находят буферный раствор, который с соответствующим индикатором давал бы окраску, сходную с окраской двух наложенных друг на друга пробирок.

Зная константу индикатора, из отношения $[\text{Цвет В}]/[\text{Цвет А}]$ можно определить рН неизвестного раствора. Для этого используется колориметр (а для очень точных измерений — спектрофотометр). Аналогично можно приготовить (используя различные буферные растворы) несколько растворов с известным отношением $[\text{Цвет В}]/[\text{Цвет А}]$ и сопоставить окраску этих растворов с окраской того же индикатора в растворе с неизвестным рН.

Разумеется, индикатор надо выбирать так, чтобы $pK_{и}$ был близок к рН раствора. Поскольку глаз может различить лишь около 10% цвета А при наличии цвета В, и наоборот, индикаторы можно использовать только в интервале рН (вблизи значения $pK_{и}$) с точностью ± 1 . В табл. 43 приведены области перехода некоторых индикаторов.

Таблица 43

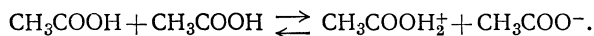
ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ ИНДИКАТОРОВ

| Индикатор | Цвет | | pK _и | Область перехода (pH) |
|---------------------|------------|-----------|-----------------|-----------------------|
| | кислота | основание | | |
| Метилоранж | Красный | Желтый | 3,7 | 3,1—4,4 |
| Метилвый красный | » | » | 5,1 | 4,2—6,3 |
| Бромтимоловый синий | Желтый | Синий | 7,0 | 6,0—7,6 |
| Крезоловый красный | » | Красный | 8,3 | 7,2—8,8 |
| Фенолфталеин | Бесцветный | » | 9,4 | 8,3—10,0 |

Индикаторы применяются в количественном объемном анализе для определения точки эквивалентности при нейтрализации кислоты основанием. Индикатор следует выбирать так, чтобы область перехода совпадала с вертикальным участком (соответствующим максимальному измеренному значению pH) кривой титрования. На рис. 92 приведены области перехода двух распространенных индикаторов — метилоранжа и фенолфталеина. Очевидно, что при титровании слабой кислоты сильным основанием (например, уксусной кислоты раствором едкого натра) необходимо использовать фенолфталеин, а при титровании слабого основания сильной кислотой (например, водного раствора аммиака соляной кислотой) — метилоранж. При титровании сильной кислоты сильным основанием можно применять любой индикатор с областью перехода между 3,0 и 10,5.

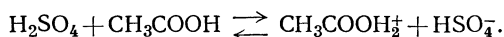
Кислотно-основное равновесие в неводных растворителях. Согласно теории кислот и оснований [см. реакцию (5), стр. 246], сила кислоты A_1 (ее степень ионизации) является функцией силы основания B_2 (обычно растворителя), которому передается протон кислоты. До сих пор при изложении основное внимание было сосредоточено на системах, в которых основанием B_2 служила вода. В воде (вследствие эффекта выравнивания, свойственного растворителю, см. стр. 255) более сильные кислоты, чем H_3O^+ ($pK_K < \sim 0$), практически полностью ионизированы (сильные кислоты), а основания сильнее иона OH^- ($pK_K > 14$) полностью гидролизуются.

Менее основным растворителем (более кислым), чем вода, является уксусная кислота CH_3COOH . Так же как и в воде, в чистой уксусной кислоте протекает реакция аутопротолиза (константа которого оценивается $>10^{-13}$):



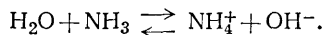
Основания, которые являются слабыми в воде, например NH_3 , в уксусной кислоте оказываются сильными, так как ацетат аммония полностью ионизирован ($CH_3COO^-NH_4^+$). Наоборот, сильные кислоты (кислоты, проявляющие одинаковую силу в водном растворе) в растворах в уксусной кислоте оказываются совершенно различными по силе. Из-за малой диэлектрической проницаемости уксусной кислоты в ней трудно определить константу ионизации этих кислот. Однако при измерении электропроводности были установлены следующие относительные значения кислотности минеральных кислот по сравнению с азотной кислотой, сила которой принята за единицу: HNO_3 1, HCl 9, H_2SO_4 30, HBr 160, $HClO_4$ 400. Раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте можно титровать очень слабые (органические) основания, используя подходящий индикатор (кристаллический фиолетовый).

Чистая концентрированная серная кислота является более кислым растворителем, чем уксусная кислота. В растворе в серной кислоте уксусная кислота ведет себя как основание:



Концентрированная серная кислота может служить растворителем при криоскопии (т. пл. $10,4^\circ$; криоскопическая константа 6,12). Таким образом был найден коэффициент Вант-Гоффа $i \approx 2$ для разбавленных растворов уксусной кислоты в серной кислоте (см. стр. 163). Это свидетельствует о том, что равновесие в указанной выше реакции полностью смещено вправо.

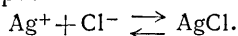
Известны и более основные растворители, чем вода, например жидкий аммиак. В этом растворителе вода почти полностью ионизирована и, таким образом, играет роль сильной кислоты:



Слабые в водном растворе кислоты (см. табл. 41) в аммиаке практически полностью ионизированы и поэтому кажутся одинаковой силы.

Многие растворители не являются ни кислотами, ни основаниями. К их числу относятся углеводороды (бензол, гексан) и хлороформ. Кислоты и основания, растворенные в таких *апротонных растворителях*, не ионизированы.

Произведение растворимости солей. Закон действия масс строго применим к растворам труднорастворимых электролитов (Нернст, 1889). Когда раствор, содержащий ионы Ag^+ (например, раствор AgNO_3), смешивают с раствором, содержащим ионы Cl^- (например, с раствором NaCl), образуется труднорастворимый осадок хлорида серебра:



Концентрация AgCl в этом растворе очень мала, поэтому диссоциация на ионы Ag^+ и Cl^- является полной. Следовательно, устанавливается равновесие:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

Поскольку раствор, находящийся в контакте с осадком, насыщен AgCl , концентрация раствора постоянна (при постоянной температуре). Активности твердых веществ по условию принимаются равными единице, и записанное выше уравнение принимает вид

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \quad (68)$$

где константа равновесия K_s называется *произведением растворимости* соответствующего электролита. Концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в этом растворе очень малы, и их можно приравнять к активностям.

С одной стороны, концентрации обоих ионов в растворе равны ($[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = c$ г-ион/л) и, с другой стороны, концентрация насыщенного раствора равна растворимости соли (см. определение на стр. 151), поэтому уравнение (68) для электролита, состоящего из двух ионов, принимает вид

$$K_s = c^2 = S_0^2, \quad (69)$$

где S_0 — растворимость вещества в чистой воде.

Общее уравнение для электролита $A_m B_n$ записывается в следующем виде:

$$K_s = [A]^m [B]^n = S_{0A}^m S_{0B}^n. \quad (70)$$

Растворимость труднорастворимых осадков нельзя измерить непосредственно из-за ее небольшой величины. Однако она может быть определена по электропроводности раствора. Ввиду того что концентрация предельно мала, можно допустить, что $\Lambda_c = \Lambda_\infty$. По данным табл. 33 (стр. 209), для AgCl $\Lambda_\infty = 61,9 + 76,3 = 138,2$ (при 25°). Удельную электропроводность γ измеряют известным методом (стр. 205) (учитывая при этом электропроводность воды, используемой в опыте). С другой стороны, известно, что $\Lambda_c = \gamma/c'$ (где c' — количество вещества в 1 мл); следовательно, $1000 c' = c = S_0$.

Для AgCl по измеренной электропроводности найдено, что $S_0 = 1,31 \cdot 10^{-5}$, откуда $K_s = S_0^2 = 1,72 \cdot 10^{-10}$.

Влияние одноименного иона на растворимость. Если в раствор труднорастворимого электролита добавить электролит, содержащий одноименный

ион (например, KCl или $AgNO_3$ в раствор $AgCl$), то в осадок выпадает такая часть $AgCl$, что произведение растворимости K_s остается постоянным. Следовательно, *растворимость электролита в растворе, содержащем одноименный ион, меньше, чем в чистой воде.* (Этот закон справедлив только в том случае, если не образуются комплексные ионы.)

После добавления x молей KCl в раствор $AgCl$ растворимость хлорида серебра падает с S_0 до S моль/л. Таким образом, концентрация ионов Ag^+ будет равна S г-ион/л, а концентрация ионов Cl^- — $S + x$ г-ион/л. Отсюда следует, что

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = S(S + x) = S_0^2, \quad (71)$$

откуда

$$S = -1/2x + \sqrt{1/4x^2 + S_0^2}. \quad (72)$$

Таким образом можно вычислить растворимость S хлорида серебра в присутствии x молей KCl , если известна растворимость S_0 хлорида серебра в чистой воде.

Теория произведения растворимости объясняет многие реакции, используемые в аналитической химии, например количественное определение металлов путем осаждения сульфидов (стр. 371).

В более концентрированных растворах легко растворимых электролитов также качественно наблюдается уменьшение растворимости соли, когда добавляется другая соль с общим ионом. Так, например, при введении концентрированной соляной кислоты (или газообразного HCl) в насыщенный раствор хлорида натрия осаждается твердый $NaCl$. Метод используется для очистки хлорида натрия, поскольку перекристаллизацией этого добиться нельзя из-за почти одинаковой растворимости соли в холодной и горячей воде.

Упражнения

1. Константа кислотности K_K уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Определите степень диссоциации α и концентрации ионов водорода для кислот следующих концентраций: а) 0,1 н.; б) 0,04 н.; в) 0,01 н.

2. Определите константу кислотности K_K слабой кислоты, 0,01 М раствор которой при 18° имеет степень диссоциации $\alpha = 0,1413$.

3. Вычислите рН растворов со следующими концентрациями ионов водорода: а) $3,5 \cdot 10^{-3}$; б) $2,9 \cdot 10^{-8}$; в) $6,8 \cdot 10^{-11}$.

4. Определите концентрации ионов водорода и гидроксильных ионов в растворах со следующими рН: а) 0,75; б) 3,65; в) 9,80; г) 14,24.

5. Элемент, состоящий из нормального водородного электрода (положительный полюс) и водородного электрода, содержащего электролит с неизвестным рН, имеет э. д. с. 0,177 в. Определите рН электролита.

6. Элемент, состоящий из нормального водородного электрода (отрицательный полюс) и водородного электрода, содержащего электролит с неизвестным рН, имеет э. д. с. 11,8 мв. Определите рН электролита и объясните обратный порядок полюсов по сравнению с предыдущим примером.

7. Элемент, состоящий из водородного электрода, содержащего электролит с неизвестным рН, и насыщенного каломельного электрода ($E = +0,242$ в), имеет э. д. с. 0,447 в. Определите рН неизвестного раствора.

8. Элемент, состоящий из хингидронного электрода ($E^0 = -0,699$ в), содержащего электролит с неизвестным рН, и насыщенного каломельного электрода (положительный полюс), имеет э. д. с. 0,705 в. Определите рН неизвестного раствора.

9. Собирают элементы

а) $(Pt) H_2 | \text{Раствор } B || \text{Раствор } a_{H^+} = 1 | H_2 (Pt)$

б) $(Pt) H_2 | \text{Раствор } B || \text{Насыщенный раствор } KCl, Hg_2Cl_2 | Hg$

в) $Pt | \text{Хингидрон, раствор } B || \text{Раствор } a_{H^+} = 1 | H_2 (Pt)$

г) $Pt | \text{Хингидрон, раствор } B || \text{Насыщенный раствор } KCl, Hg_2Cl_2 | Hg$

используя при этом буферный раствор (B) с рН 8,5. Вычислите э. д. с. этих элементов.

10. Ячейка для определения рН, состоящая из стеклянного электрода и каломельного электрода (положительный полюс), содержащего буферный раствор с рН 5,5, имеет э. д. с. 0,308 в. После введения в ячейку раствора с неизвестным рН э. д. с. становится равной 0,855 в (знаки полюсов сохраняются). Каков рН раствора? (Константа ячейки E^0 определяется с помощью раствора с известным рН.)

(См. ответы на стр. 792.)

16. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Термодинамика и химическая кинетика. Термодинамика раскрывает одну из важных сторон химических реакций, однако этого недостаточно. Она предсказывает, может ли протекать определенная химическая реакция, но не отвечает на вопрос, протекает ли возможная реакция в данных конкретных условиях. На основании изменения свободной энергии при химических превращениях термодинамика устанавливает, может ли химическая система с определенными концентрациями веществ, температурой и давлением самопроизвольно превращаться в другую систему, характеризующуюся подобным же образом другими параметрами. Более того, термодинамика позволяет предсказать концентрации веществ после достижения равновесия, но не дает никакого представления о времени, необходимом для достижения равновесия. Термодинамика не дает также никаких сведений о природе превращений, претерпеваемых химической системой между начальным и конечным состояниями.

Опыт показывает, что некоторые реакции происходят практически мгновенно, достигая состояния равновесия за исключительно короткое время. Так протекают обычно реакции между ионами противоположных знаков в растворе (реакция $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ или нейтрализация кислот основаниями). При изучении реакций такого типа основное внимание обращается на термодинамические характеристики, как это было показано в предыдущих главах.

Однако существуют и другие реакции, в частности реакции между ковалентными молекулами, которые, хотя термодинамически и возможны, вообще не протекают в заметной степени в определенных условиях, а если протекают, то с малой скоростью. Так, смесь водорода с кислородом можно хранить при комнатной температуре длительное время без заметной реакции. При $500\text{--}600^\circ$ начинается медленная реакция, которая становится очень быстрой (взрыв) при более высоких температурах.

Чтобы иметь все сведения о химической реакции, необходимо знать ее скорость. Измерением скоростей реакций занимается *химическая кинетика*. На основании результатов этих измерений можно получить ценные сведения о числе молекул, фактически участвующих в реакции, и о промежуточных стадиях химических превращений, т. е. о так называемом *механизме реакции*.

Свободная энергия реакции не находится в какой-либо прямой связи со скоростью реакции. Реакция окиси азота с кислородом ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$) происходит очень быстро при комнатной температуре, хотя свободная энергия реакции ($\Delta G^0 = -15,4$ ккал/моль) меньше свободной энергии реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ($-56,7$ ккал/моль). Поскольку в обеих реакциях участвуют молекулы O_2 , различие в скоростях реакций, без сомнения, обусловлено природой других реагентов — H_2 и NO .

Подобные наблюдения приводят к выводу, что молекулы определенных веществ противодействуют возможным химическим превращениям, т. е. обладают *химической инертностью*, зависящей от природы веществ. В приведенных примерах большой инертностью обладают молекулы H_2 и малой — молекулы NO .

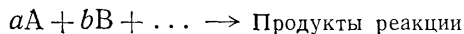
Мерой химической инертности молекул служит энергия, необходимая для преодоления энергии активации, величину которой можно определить из измерений скоростей реакций (стр. 275).

Практическую важность химической инертности трудно переоценить. Так, горючее и пищевые продукты могут храниться в соприкосновении с кислородом воздуха только благодаря инертности их молекул. Если бы химическое равновесие устанавливалось быстро, жизнь на планете была бы невозможна.

Многие вещества при обыкновенной температуре и атмосферном давлении термодинамически неустойчивы по сравнению с входящими в их состав простыми веществами. Во многих химических реакциях образуются не наиболее термодинамически устойчивые молекулы, а другие, менее устойчивые (метастабильные, лабильные) молекулы, однако они достаточно устойчивы, чтобы существовать длительное время и принимать участие в других реакциях. Вследствие инертности их молекул такие вещества на первый взгляд не отвечают условиям устойчивости, устанавливаемым законами термодинамики, и определяются законами химической кинетики. Наконец, существуют реакции, протекающие в направлении, противоположном направлению установления равновесия, под влиянием некоторых внешних воздействий. Примером является ассимиляция двуокиси углерода зелеными растениями при действии света (см. стр. 196). Изучение подобных реакций также относится к области химической кинетики.

Скорость реакции. Порядок реакции. Химическая кинетика основывается на предпосылке, что *скорость реакции, т. е. число молекул, реагирующих в единицу времени, пропорциональна произведению концентраций реагентов и не зависит от концентрации веществ, не принимающих участия в реакции* (к числу которых относятся и продукты реакции). Вполне возможно, что реакции протекают именно таким образом, поскольку молекулы взаимодействуют только при столкновении друг с другом. Однако число столкновений молекул в единицу времени (частота столкновений) пропорционально произведению концентраций веществ.

Для суммарной химической реакции, записанной в самом общем виде

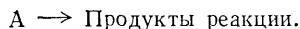


скорость реакции v определяется выражением

$$v = k [A]^a [B]^b \dots, \quad (1)$$

где величина $a + b + \dots = n$ — *общий порядок реакции*; a — порядок реакции реагента А; b — порядок реагента В и т. д.

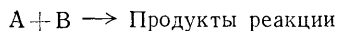
Простейшим примером служит реакция с одним реагентом (разложение):



Такая реакция представляется кинетическим уравнением первого порядка

$$v = k [A]. \quad (2)$$

Реакции между двумя веществами



соответствует кинетическое уравнение второго порядка

$$v = k [A][B]. \quad (3)$$

Из вышеизложенного следует, что скорость химических реакций не является постоянной. Скорость реакции больше в начале реакции, когда концентрации реагентов максимальны; затем она уменьшается сначала быстро, а с уменьшением концентраций все медленнее, асимптотически приближаясь к нулю при очень малых концентрациях реагентов. Следовательно, скорость реакции лучше всего можно представить производной уменьшения концентрации c одного из реагентов, или, что одно и то же, производной увеличения

концентрации x одного из продуктов реакции:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt}. \quad (4)$$

Уравнение первого порядка записывается в виде

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad (5)$$

а уравнение второго порядка — в виде

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \quad \text{или} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B]. \quad (6)$$

Уменьшение концентрации $[A]$ равно уменьшению концентрации $[B]$, поскольку 1 моль A реагирует с 1 молем B . Когда взаимодействуют две одинаковые молекулы, уравнение второго порядка принимает вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2. \quad (7)$$

Об уравнениях третьего порядка см. стр. 274.

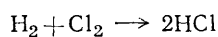
Удельная скорость. Молекулярность реакций. Константа пропорциональности k в приведенных выше кинетических уравнениях, называемая *удельной скоростью* или *константой скорости*, равна фактической скорости ($-d[A]/dt$), деленной на концентрацию (и соответственно на произведение концентраций) в каждый момент времени t . Следовательно, константа k представляет скорость реакции в том случае, когда концентрации реагентов (и соответственно их произведение концентраций) равны единице. Таким образом, константа скорости k характерна для каждой реакции и не зависит от концентрации (но зависит от температуры и во многих случаях — от среды, в которой протекает реакция).

Для установления механизма реакции важно определить число молекул (атомов или ионов), которые сталкиваются и принимают участие в реакции. Обычные стехиометрические химические уравнения ничего не дают в этом отношении, так как они указывают только вещества, которые принимают участие в реакции или образуются, а не способ их взаимодействия. Ответ на этот важный вопрос может дать химическая кинетика, так как вполне вероятно, что реакции второго порядка должны протекать при двойном столкновении молекул, реакции третьего порядка — при тройном столкновении и т. д.

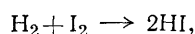
Однако кинетические исследования показали, что химические реакции в большинстве случаев имеют сложные механизмы. Они представляют собой последовательность *элементарных процессов* или *реакций*, так что продукты одной элементарной реакции являются реагентами для следующей стадии. Найденный опытным путем порядок реакции складывается из порядков элементарных реакций. Поэтому не всегда реакциям второго порядка соответствуют элементарные процессы, протекающие при бимолекулярных столкновениях, реакциям третьего порядка — тримолекулярные столкновения и т. д. Вот почему важно различать порядок реакции и молекулярность реакции. Термины *мономолекулярный*, *бимолекулярный* и т. д. имеют смысл только применительно к элементарным процессам.

Когда скорость одной из элементарных стадий суммарной реакции намного меньше, чем скорости остальных стадий, эта стадия — единственная, скоростью которой можно измерить, и поэтому называется *стадией, определяющей скорость реакции*. В этом случае кажется, что кинетическое уравнение суммарной реакции имеет простой кинетический порядок. Если же, наоборот, две стадии суммарной реакции имеют скорости одного порядка величины, то порядок реакции становится дробным или кинетическое уравнение приобретает более сложный вид.

Последовательность реакций иногда состоит из двух, трех или большего числа элементарных процессов, которые могут быть моно- или бимолекулярными, необратимыми или обратимыми. Общих правил, как в термодинамике, для объяснения этих положений не существует. Их необходимо изучать в каждом отдельном случае. Удивительно то обстоятельство, что реакции в газовой фазе с простой стехиометрией иногда имеют более сложные механизмы, чем реакции в растворе. Реакции с одинаковой стехиометрией, например



и



имеют совсем различные механизмы (см. стр. 273 и 291).

Сложность механизмов химических реакций. Различают реакции, протекающие в однородной среде (*гомогенные реакции*), и реакции, которые протекают на поверхности раздела двух фаз (*гетерогенные реакции*). Возможны даже реакции, в которых все реагенты находятся в твердой фазе. В гетерогенных реакциях важную роль играет скорость диффузии реагентов и продуктов реакции в направлении поверхности раздела фаз и в направлении от этой поверхности. В дальнейшем мы займемся главным образом реакциями в гомогенной фазе.

Гомогенные реакции в свою очередь могут протекать в газовой или жидкой фазе. Среди последних интересны как с точки зрения кинетических исследований, так и в практическом отношении реакции, протекающие в разбавленных растворах.

Долгое время считали, что гомогенные реакции в газовой фазе имеют наиболее простую кинетику. Однако исследования показали, что очень немногие реакции в газовой фазе включают только один элементарный процесс. В большинстве случаев реакции в газовой фазе происходят в несколько стадий, часто как цепные реакции (стр. 291). Нередко реакции в газовой фазе протекают в молекулярном слое, адсорбированном стенками сосуда. Такие *реакции на стенках* являются фактически гетерогенными реакциями, в которых стенки играют роль неспецифического катализатора. Иногда реакция между газами протекает при взаимодействии на стенках при низкой температуре, но при температуре выше определенного предела она становится гомогенной реакцией в газовой фазе.

Реакции в растворе часто имеют гораздо более простую кинетику, чем реакции в газовой фазе, хотя вполне вероятно, что их механизмы сложнее из-за возможного участия в реакции растворителя.

Определение удельной скорости и порядка реакции. Поскольку скорость реакции изменяется с температурой, все определения скоростей реакции необходимо проводить при строго постоянной температуре. После смешения реагирующих веществ в известном соотношении в начальный момент времени $t = 0$ отбирают пробы из смеси через равные промежутки времени t и определяют концентрации одного или нескольких реагентов или продуктов реакции, соответствующие каждому значению t .

Концентрации определяют путем химического анализа или измерения какого-либо физического свойства, например давления при реакциях между газами, объема при реакциях в жидкой фазе, оптической активности или показателя преломления и т. д. при реакции в растворе. Изменения концентрации со временем t , найденные при этих измерениях, вводят в предварительно проинтегрированные кинетические уравнения первого, второго или третьего порядка, чтобы установить, какое из этих уравнений дает постоянные значения k на всем протяжении реакции. Другие методы определения константы k будут описаны ниже.

Для того чтобы установить, является ли реакция в газовой фазе реакцией на стенках, производят несколько серий измерений скоростей реакции, каждый раз изменяя соотношение поверхности и объема сосуда или увеличивая поверхность, например путем введения тонкоизмельченного стекла. Скорость гомогенной реакции в газовой фазе не зависит от формы и размера сосуда.

Реакции первого порядка. Если количество реагента А, содержащегося в данном объеме, обозначить через a (в молях), а количество вещества, прореагировавшего за время t , — через x , то концентрация непрореагировавшего вещества А за время t будет $a - x$, и уравнение (5) примет вид

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x). \quad (8)$$

В результате интегрирования получаем

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}. \quad (9)$$

Поскольку $a/(a-x)$ — это отношение концентраций, его величина не зависит от единиц, в которых выражены концентрации. Поэтому в случае реакций первого порядка вместо концентрации можно вводить любые экспериментально найденные величины, пропорциональные им (даже если неизвестен коэффициент пропорциональности), например парциальные давления реагентов (в реакциях между газами); количество раствора (в миллилитрах), израсходованного на титрование одного из реагентов в растворе; изменение объема раствора (измеренное dilatометром) или такое физическое свойство реагента, как интенсивность спектральной линии, показатель преломления или оптическое вращение (если реагент оптически активен).

Константа реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени $[k_1] = [t^{-1}]$. Например, если время было измерено в секундах, то размерность константы k_1 будет сек^{-1} .

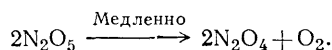
Для реакции первого порядка характерен тот факт, что время, за которое реагирует определенная часть первоначального количества реагента, например половина, т. е. *полупериод* $t_{1/2}$, является константой реакции, не зависящей от начальной концентрации. Вводя $x = a/2$ в уравнение (9), получаем

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k_1} \log 2 = \frac{0,693}{k_1}. \quad (10)$$

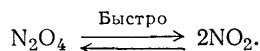
Другими словами, время, за которое 1 моль вещества, содержащегося в определенном объеме, уменьшается до 0,5 моля, равно времени, за которое 0,5 моля уменьшается до 0,25 моля или 0,1 моля — до 0,05 моля и т. д., содержащихся в том же объеме. Если исходя из двух или нескольких начальных концентраций находят тот же полупериод, то реакция имеет первый порядок и константа k_1 может быть вычислена с помощью уравнения (10).

В качестве примера применения уравнения (10) рассмотрим α -распад радиоактивного элемента, например радия. Этот процесс, хотя он и не является химической реакцией (и поэтому не зависит от температуры), протекает строго по кинетике реакций первого порядка. Атомы радия испускают α -частицы (т. е. ядра гелия, лишённые электронов), превращаясь в инертный газ радон. Полупериод процесса составляет примерно 1600 лет. По истечении этого времени от 1 г радия остается 0,5 г, еще через 1600 лет остается 0,25 г и т. д. (рис. 93). Согласно уравнению (10), константа распада радия (эквивалентная константе скорости реакции первого порядка) $k_1 = 0,693/1600 = 0,000433 \text{ год}^{-1}$.

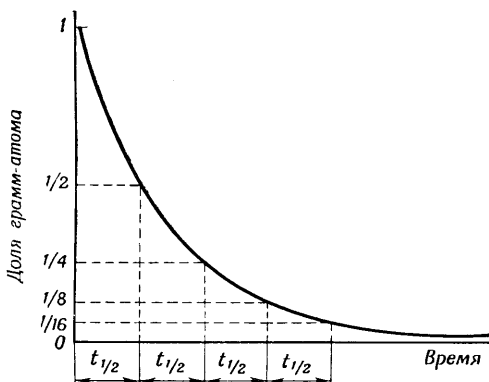
Примером гомогенной реакции первого порядка в газовой фазе может служить термическое разложение окиси азота(V) в соответствии с уравнением реакции



Реакция осложнена тем, что образующаяся димерная окись азота(IV) частично обратимо диссоциирует на две молекулы окиси азота(IV):



Таким образом, в этом случае имеются две следующие одна за другой реакции, причем продукт первой реакции является реагентом во второй реакции. Диссоциация окиси азота N_2O_4 (до состояния равновесия) происходит с большей скоростью, чем первая реакция. В таком случае измеренная скорость является скоростью медленной стадии, определяющей скорость реакции.



Р и с. 93. Экспоненциальная кривая, представляющая уменьшение во времени количества радиоактивного элемента в процессе α -распада. Кривая аналогична кривой уменьшения концентрации в ходе химической реакции первого порядка

Описанная реакция проводилась при постоянных объеме и температуре. Давление, возраставшее в ходе обеих реакций, измеряли с помощью манометра. Поскольку равновесие диссоциации окиси азота N_2O_4 (которое зависит и от давления, см. стр. 418) известно, может быть вычислено увеличение давления при этой реакции. В табл. 44 приведены парциальные давления

Таблица 44
КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О РАЗЛОЖЕНИИ ОКИСИ АЗОТА(V)
ПРИ 35°

| t , сек | p_t , атм | $\log p_t + 1$ | $k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹ |
|-----------|---------------|----------------|--------------------------------------|
| 0 | 0,376 = p_0 | 0,575 | — |
| 1200 | 0,320 | 0,505 | 1,34 |
| 2400 | 0,273 | 0,436 | 1,33 |
| 3600 | 0,232 | 0,365 | 1,31 |
| 4800 | 0,200 | 0,301 | 1,31 |
| 6000 | 0,170 | 0,230 | 1,32 |
| 7200 | 0,146 | 0,164 | 1,31 |
| 8400 | 0,124 | 0,093 | 1,32 |

Среднее значение 1,32

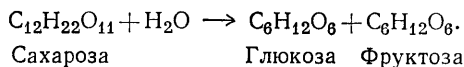
неразложившейся окиси азота(V) после внесения поправок на избыточное давление, обусловленное диссоциацией димерной окиси азота(IV).

Константы k_1 , приведенные в таблице, вычислены с помощью следующего уравнения, полученного из уравнения (9):

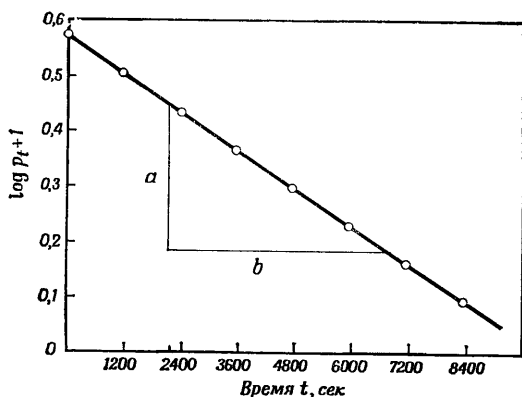
$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{p_0}{p_t}, \quad (11)$$

где p_0 — начальное давление N_2O_5 ; p_t — давление в момент времени t . Для этого используют графический метод. На график наносят зависимость логарифма концентрации $a - x$ от времени. В случае реакции первого порядка получается прямая, наклон которой равен $-0,4343k_1$. Данные табл. 44 представлены на рис. 94.

Известно большое число реакций в растворе, которые имеют кинетику первого порядка. К ним относятся реакции гидролиза (или в общем случае *сольволиза*), т. е. реакции, в которых участвует растворитель. Примером может служить гидролиз органического вещества сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы, который протекает в разбавленных водных растворах при каталитическом действии кислот (Вильгельми, 1850):



За ходом реакции можно следить благодаря способности сахарозы сильно вращать вправо плоскость поляризованного света, в то время как глюкоза



Р и с. 94. Графический метод определения константы скорости разложения k_1 окиси азота(V).

Наклон прямой $-a/b = -0,573 \cdot 10^{-4}$;
 $k_1 = 1,32 \cdot 10^{-4}$.

слабо вращает вправо, а фруктоза сильно вращает влево. Следовательно, в ходе реакции происходит смещение плоскости поляризованного света влево на величину, которая может быть измерена поляриметром.

Если обозначить через α_0 и α_∞ углы вращения (с правильными знаками $+$ и $-$) в начале и конце реакции, а через α_t угол, который измеряют в момент времени t , то разность $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ будет пропорциональна первоначальному количеству сахарозы (α), а $(\alpha_0 - \alpha_t)$ — оставшемуся количеству в момент времени t . Применяя уравнение

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_t}, \quad (12)$$

находят постоянные значения k_1 на всем протяжении гидролиза сахарозы.

Из химического уравнения, без сомнения, следует, что реакция гидролиза сахарозы бимолекулярна. Однако, поскольку реакция протекает в разбавленных растворах, изменение концентрации растворителя не входит в кинетическое уравнение (что можно легко показать математически), так что реакция кажется мономолекулярной, т. е. является *псевдомономолекулярной*. Таким образом, приходим к выводу, что кинетическими методами невозможно определить, принимает ли растворитель участие в стадии, определяющей скорость данной реакции.

Реакции второго порядка. Если a и b — первоначальные числа молей реагентов А и В, содержащиеся в определенном объеме (при постоянной температуре), а x — число молей, прореагировавших к моменту времени t , то $a - x$ и $b - x$ соответственно равны концентрациям веществ А и В в момент времени t . Интегрируя кинетическое уравнение второго порядка (6) в пределах

между 0 и t для t и между 0 и x для x , получаем (переходя к десятичным логарифмам) выражение

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (13)$$

В том случае, если в реакции участвуют две одинаковые молекулы (или равны начальные концентрации $[A] = [B] = a$), интегрирование уравнения (7) приводит к выражению

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (14)$$

Константа скорости k_2 имеет размерность [Концентрация⁻¹ × Время⁻¹]. Например, когда концентрация выражена в *моль/л* и время в секундах, размерность константы k_2 будет *л·моль⁻¹·сек⁻¹*. Числовое значение константы скорости реакции второго порядка k_2 в отличие от k_1 зависит от единиц, в которых выражены концентрации.

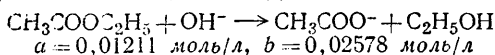
Полупериод реакции в том случае, когда $[A] = [B]$, $t_{1/2} = 1/k_2 a$. Следовательно, полупериод обратно пропорционален начальной концентрации реагентов. Чем эта концентрация выше, тем быстрее израсходуется при реакции половина первоначальных количеств реагентов.

Вычисление константы k_2 по экспериментальным данным производят путем измерения полупериода реакции, введения значений a , b и x в уравнение (13) или графическим методом, аналогичным описанному для реакции первого порядка, но по линейной зависимости $\log(a-x)/(b-x)$ от времени. Наклон полученной прямой в случае реакции второго порядка равен $k_2(a-b)/2,303$.

Гомогенные реакции второго порядка в газовой фазе встречаются редко, поскольку большинство реакций газов либо происходит на стенках сосуда, либо носит цепной характер. Наоборот, реакции второго порядка в растворах встречаются часто. Примером может служить взаимодействие сложного эфира, например этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (начальная концентрация a *моль/л*) с едким натром NaOH (b *моль/л*). Время от времени отбирают пробу смеси и титрованием определяют количество прореагировавшей щелочи x *моль/л*, устанавливая таким образом количество обоих оставшихся реагентов ($a-x$) и ($b-x$) в каждый момент времени t . Затем с помощью уравнения (13) вычисляют константу скорости k_2 . Некоторые экспериментальные данные приведены в табл. 45.

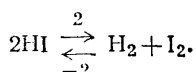
Таблица 45

ГИДРОЛИЗ ЭТИЛАЦЕТАТА ЕДКИМ НАТРОМ ПРИ 15,8°



| t , сек | $a-x$, <i>моль/л</i> | $b-x$, <i>моль/л</i> | $k_2 \cdot 10^3$, <i>л·моль⁻¹·сек⁻¹</i> |
|-----------|-----------------------|-----------------------|---|
| 224 | 0,00889 | 0,02256 | 5,74 |
| 377 | 0,00734 | 0,02101 | 5,74 |
| 629 | 0,00554 | 0,01921 | 5,68 |
| 816 | 0,00454 | 0,01821 | 5,68 |

Гомогенной реакцией второго порядка в газовой фазе является *термическое разложение иодистого водорода* (Боденштейн, 1894):



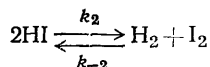
Поскольку реакция обратима (стр. 170), необходимо учитывать и обратную реакцию, что приводит к более сложному кинетическому уравнению. Если обозначить начальную концентрацию HI через a и равновесную концентрацию H_2 или I_2 через x_p , то константа скорости реакции, протекающей слева направо [реакция (2)], выражается уравнением

$$k_2 = \frac{x_p}{2ta(a-x_p)} \ln \frac{x(a-2x_p)+ax_p}{a(x_p-x)} \quad (15)$$

Если значение x_p известно из прямых определений константы равновесия, то из доли x иодистого водорода HI, разложившегося к моменту времени t , можно вычислить константу скорости k_2 . Используется следующая методика эксперимента. Несколько кварцевых колб известного объема заполняют сухим и чистым HI и запаивают на пламени горелки. Затем их нагревают на бане при заданной постоянной температуре. Через различные промежутки времени t вынимают по одной колбе и быстро охлаждают для прекращения реакции. Затем содержимое анализируют, определяя x для различных значений t . Когда достигается равновесие, x уже не изменяется ($x = x_p$). Поскольку колбы заполнялись при 0° и 760 мм рт. ст. , начальная концентрация равна 1 моль в 22,4 л, или $4,46 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Вводя найденные таким образом значения x в уравнение, получают константы скорости k_2 . Аналогично определяют константу скорости k_{-2} обратной реакции, ведущей к образованию HI из водорода и иода. (Заполнить колбы точно эквимольными количествами водорода и иода невозможно, поэтому кинетическое уравнение соответствующим

Таблица 46

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



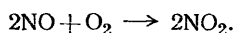
| Температура | | Константы скорости | | Константы равновесия K | |
|------------------|------------------|--|---|------------------------------|---------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | k_2 , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ | k_{-2} , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ | кинетическая k_2/k_{-2} | термодинамическая |
| 283 | 556 | $3,52 \cdot 10^{-7}$ | $4,44 \cdot 10^{-5}$ | $0,79 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 393 | 666 | $2,20 \cdot 10^{-4}$ | $1,41 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ |
| 508 | 781 | $3,95 \cdot 10^{-2}$ | 1,34 | $2,9 \cdot 10^{-2}$ | $2,5 \cdot 10^{-2}$ |

образом видоизменяется.) Найденные таким образом значения k_2 и k_{-2} приведены в табл. 46 для трех различных температур. Зная константы скорости прямой и обратной реакций, можно вычислить константу равновесия, так как $K = k_2/k_{-2}$.

Мы видим, что наблюдается хорошее совпадение между константами равновесия K , определенными кинетическим и обычным путем из равновесных концентраций. Таким образом, экспериментально доказывается, что химическое равновесие является динамическим.

Кинетические уравнения для реакций третьего и высших порядков. Вероятность столкновения трех молекул в газовой смеси в момент реакции мала. Из кинетической теории газов следует, что тройное столкновение в газе происходит примерно в 1000 раз реже, чем столкновение двух молекул при тех же давлении и температуре. Вероятность столкновения четырех или большего числа молекул настолько мала, что реакции выше третьего порядка вообще невозможны.

Известно только несколько реакций третьего порядка в газовой фазе. Одной из них является окисление окиси азота:



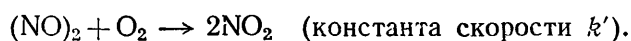
Измерения скоростей реакции привели к простому кинетическому уравнению третьего порядка:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

Однако эта реакция проявляет аномалию, которая не может быть объяснена таким простым механизмом, а именно реакция имеет отрицательный температурный коэффициент (когда температура повышается, скорость реакции падает, а не возрастает; см. ниже). Объяснение этого редкого явления, возможно, состоит в том, что реакция протекает в две стадии. В первой стадии равновесие устанавливается быстро (но, несомненно, при повышении температуры смещается влево).



Затем следует медленная стадия, определяющая скорость реакции:



Таким образом, получается кинетическое уравнение, во многом похожее на предыдущее:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k'K[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

Это уравнение также является уравнением третьего порядка ($k'K = k$), хотя механизм реакции более сложен. В пользу этого механизма говорит тот факт, что химическим путем было доказано существование промежуточного неустойчивого соединения $(\text{NO})_2$ [см. раздел «Оксид азота NO», стр. 413].

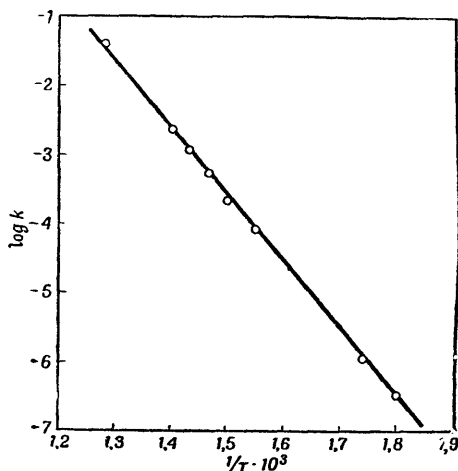
Известны многочисленные реакции в растворе, подчиняющиеся кинетическим уравнениям третьего и даже более высоких порядков. Вполне вероятно, что в большинстве случаев эти реакции более сложны и состоят из двух, трех и большего числа последовательных элементарных реакций, которые в свою очередь могут быть моно- или бимолекулярными, обратимыми или необратимыми. Если скорость одной из этих элементарных реакций намного меньше скоростей остальных стадий, то она и определяет скорость суммарной реакции. Кинетическое уравнение суммарной реакции отвечает простому кинетическому порядку, который представляет только ход медленной реакции. Наоборот, если две элементарные реакции одной и той же суммарной реакции имеют скорости одного порядка, то частные кинетические порядки одних реагентов могут быть первого или второго порядка, а частный порядок другого реагента — дробным. Поэтому необходимо, чтобы в каждом случае результаты этих кинетических определений согласовывались с другими экспериментальными наблюдениями. При этом соответствующая реакция должна рассматриваться также и с точки зрения теории химической связи, чтобы можно было установить элементарные реакции, составляющие суммарную реакцию.

Кроме того, необходимо добавить, что природа растворителя и присутствие катализаторов, которые непосредственно не участвуют в реакции (см. стр. 296), могут значительно влиять на скорость реакции.

Изменение скорости реакции в зависимости от температуры. Скорость химических реакций быстро возрастает с повышением температуры. Во многих случаях при повышении температуры на 10° скорость реакции удваивается или утраивается (Вант-Гофф, 1884). Это правило является весьма приближенным. Температурный коэффициент для 10° одних реакций равен только 1,5, у других достигает 7. В реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ константа скорости k увеличивается с повышением температуры на 10° в 1,7 раза. Температурный коэффициент химических реакций в свою очередь не постоянен, а несколько возрастает с температурой.

Энергия активации. Если бы все молекулы реагировали при каждом столкновении, то химические реакции происходили бы за исключительно короткий промежуток времени и скорость реакции невозможно было бы измерить (см. числовые данные, стр. 278). Но так как реакции обладают измеримыми скоростями, необходимо допустить, что реагирует только малая часть сталкивающихся молекул, т. е. что активны только некоторые молекулы.

На основании увеличения скорости реакции с температурой можно предположить, что активирование молекул зависит от их энергии и что активные молекулы находятся в равновесии с обычными молекулами. Основываясь на термодинамических соображениях, относящихся к изменению константы равновесия с температурой, Вант-Гофф (1887) высказал предположение, что



Р и с. 95. Графический метод определения энергии активации реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$.

Наклон прямой $-E/2,303R = -9,70 \cdot 10^3$, откуда $E = 44,3$ ккал (где $R = 1,987$ ккал/моль·град).

логарифм константы скорости должен находиться в линейной зависимости от абсолютной температуры. Положив в основу эту идею, Аррениус (1889) показал, что скорости многих известных реакций, действительно, зависят от температуры и подчиняются эмпирической зависимости

$$\ln k = a - \frac{b}{T} \quad (16)$$

где a и b представляют собой характерные для определенной реакции константы, действительные в широком интервале температур для соответствующих пар значений k и T . Следовательно, зная a и b реакции, можно вычислить k для различных значений абсолютной температуры T .

Уравнение Аррениуса обычно записывают в экспоненциальной форме, заменяя константу b из уравнения (16) на E/R :

$$k = Ae^{-E/RT}. \quad (17)$$

Здесь e — основание натурального логарифма; R — универсальная газовая постоянная (равная примерно 2 ккал/моль·град; см. стр. 38); A и E — характерные константы реакции. A называется *предэкспоненциальным множителем* или, по соображениям, которые будут изложены дальше, *частотным фактором* и имеет ту же размерность, что и удельная скорость k (например, сек^{-1} при реакции первого порядка или $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при реакции второго порядка). Температура T является безразмерной величиной. R имеет размерность энергии; E также является энергией, которая называется *энергией активации* реакции.

Энергию активации определяют путем измерения константы скорости k при различных температурах T . Логарифмируя уравнение (17) и переходя

к десятичным логарифмам, получаем следующее уравнение [эквивалентное уравнению (16)]:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303RT} \quad (18)$$

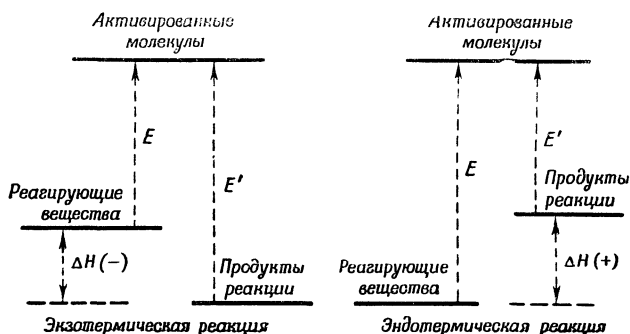
Зависимость $\log k$ от $1/T$ представляет собой прямую, наклон которой равен $-E/2,303R$ (рис. 95). Если прямая линия не получается, то, значит, реакция не является единичной элементарной реакцией. (Следует иметь в виду, что обратное положение не всегда справедливо.)

Другой метод определения энергии активации E заключается в подстановке в уравнение (18) различных значений k_1 и T_1 и соответственно k_2 и T_2 с последующим вычитанием. В этом случае получаем выражение

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (19)$$

из которого легко вычислить E .

Теория молекулярных столкновений. Известно, что большинство молекул газа при определенной температуре обладает средней энергией, которая распределяется по закону, аналогичному закону распределения скоростей



Р и с. 96. Диаграмма уровней энергии молекул реагирующих веществ, продуктов реакции и активированных молекул в экзотермических и эндотермических реакциях.

Максвелла (рис. 7, стр. 42). Величина $e^{-E/RT}$, называемая экспоненциальным множителем Больцмана, представляет ту часть общего числа молекул, энергия которых равна или больше E . Величина T входит в знаменатель отрицательного показателя степени, поэтому множитель Больцмана сильно увеличивается по мере повышения температуры и уменьшения E .

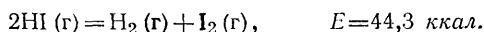
Поскольку множитель Больцмана входит в уравнение Аррениуса, энергия активации E приобретает точный физический смысл: энергия активации E представляет собой тот избыток энергии, которым должны обладать молекулы реагентов по сравнению со средней энергией молекул газа, чтобы происходила реакция (например, обе молекулы в бимолекулярной реакции). Молекулы взаимодействуют только в том случае, если их энергия равна или превышает E .

Это положение иллюстрируется рис. 96, на котором средние энергии молекул реагентов, продуктов реакции и активированных молекул представлены уровнями энергии. E представляет собой энергию активации прямой реакции, а E' — энергию активации обратной реакции. Активированные молекулы в обеих реакциях имеют один и тот же уровень энергии. Согласно определению, теплота реакции (энтальпия реакции, см. стр. 186) ΔH равна разности между значениями содержания энергии реагентов и продуктов реакции. Важно отметить, что между теплотой реакции и энергией активации в случае экзотермических реакций не существует никакой зависимости. Однако схема

показывает, что при эндотермических реакциях энергия активации по меньшей мере должна быть равна теплоте реакции ΔH (так как энергия продуктов реакции на величину ΔH больше, чем у реагентов).

Из уравнения (17) видно, что энергия активации мгновенных реакций, к числу которых относятся реакции между ионами, равны нулю или очень малы. Чтобы вступить в реакцию, ионы не нуждаются в энергии активации, поскольку они взаимодействуют при каждом столкновении. Реакции (бимолекулярные), энергии активации которых меньше примерно 10 ккал, имеют слишком большие скорости, которые не могут быть измерены обычными методами. Реакции со скоростями, измеримыми при комнатной температуре (около 300°K), обладают энергией активации примерно 20 ккал. Реакции с энергией активации примерно 40 ккал имеют измеримые скорости лишь начиная с 600°K. Естественно, эти цифры приблизительны, так как скорость реакции зависит и от предэкспоненциального множителя A из уравнения Аррениуса.

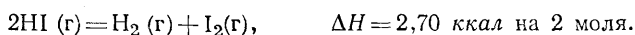
Энергия активации обратимых реакций. Выше было показано, что энергия активации термического разложения иодистого водорода равна 44,3 ккал:



С другой стороны, из термохимических измерений известна теплота образования иодистого водорода из элементов:



откуда



В случае обратимой реакции активированные молекулы обладают той же энергией (см. рис. 96). Поэтому имеем

$$E - E' = \Delta H$$

Таким образом, для реакции



Представление об энергиях, с которыми приходится иметь дело в процессе активации, можно получить из следующих соображений. Как известно, средняя кинетическая энергия молекул двухатомного газа равна $\frac{5}{2} RT \approx 5T \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ($R \approx 2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$; см. стр. 44). Таким образом, средняя энергия 1 моля HI при $T = 556^\circ$ будет равна $5 \cdot 556$, т. е. примерно 2800 кал/моль. Активированные молекулы HI обладают избытком энергии, равным 44 300 кал на 2 моля, или 22 150 кал/моль, по сравнению со средней энергией молекул газа (предполагается, что полная энергия содержится в молекулах в виде кинетической энергии). Тогда энергия активированных молекул равна $22\,150 + 2800 \approx 25\,000 \text{ кал/моль} = 5T$, откуда $T \approx 5000^\circ$. Следовательно, если бы средняя энергия всех молекул газа была равна энергии активированных молекул, то температура газа составляла бы примерно 5000° . Поэтому об активированных молекулах иногда говорят как о «горячих молекулах». Это выражение, естественно, неточно, поскольку понятие температуры подразумевает средний статистический эффект энергии очень большого числа молекул.

Частотный фактор. Физический смысл частотного фактора A из уравнения Аррениуса вытекает из основного положения химической кинетики, согласно которому скорость реакции v , т. е. число молекул, реагирующих в единицу времени, пропорционально числу столкновений молекул (Траутц, 1916; Льюис, 1916):

$$v = \text{Число реагирующих молекул} = \text{Общее число столкновений} \times e^{-E/RT} \quad (20)$$

Число столкновений молекул газа может быть определено с помощью кинетической теории газов. Согласно этой теории, молекула A в 1 см³ газа, содержащего n_A молекул A и n_B молекул B , претерпевает за 1 сек

$$n_B \sigma^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \text{столкновений.} \quad (21)$$

В этом выражении m_A и m_B — массы молекул А и В; k — постоянная Больцмана (газовая постоянная R , деленная на число Авогадро N); $\sigma = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ — средний диаметр молекул А и В. В кинетической теории диаметры молекул оцениваются с некоторым приближением по вязкости газов (и поэтому называются диаметрами столкновений молекул).

Согласно уравнению (21), в газе при нормальных условиях (273°K, 1 атм) приходится примерно 10^{10} столкновений на одну молекулу. Среднее время между двумя столкновениями обратно этому числу, т. е. равно примерно 10^{-10} сек. Если бы взаимодействие происходило при каждом столкновении, то полупериод реакции был бы порядка 10^{-10} сек. Реакция протекала бы за очень короткое время.

Умножая уравнение (21) на n_A , получают общее число столкновений z между молекулами А и В в 1 см³ газа за 1 сек:

$$z = n_A n_B \sigma^2 \left[8\pi k T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \text{ молекул/см}^3 \cdot \text{сек.} \quad (22)$$

Заменяя постоянную Больцмана ее значением (R/N) и учитывая, что $m_A N = M_A$ и $m_B N = M_B$ (где M_A и M_B — молекулярные веса веществ А и В), получаем

$$z = n_A n_B \sigma^2 \left[8\pi T R \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек.} \quad (23)$$

Поскольку известно, что скорость реакции пропорциональна общему числу молекул в единице объема, т. е. $v = k n_A n_B$ [см. уравнение (1)], делаем соответствующее замещение и, подставляя уравнение (23) в уравнение (20), получаем выражение

$$k = \sigma^2 \left[8\pi T R \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек} \quad (24)$$

или

$$k = Z e^{-E/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}, \quad (25)$$

где $Z = \sigma^2 [8\pi T R (1/M_A + 1/M_B)]^{1/2}$, называемый *частотным фактором*, представляет число столкновений в 1 см³ за 1 сек при концентрации 1 моль/см³.

Для $T = 300^\circ\text{K}$ и концентраций, выраженных в моль/л, частотный фактор имеет следующие приблизительные значения в реакциях различной молекулярности:

| Реакция | Мономолекулярная | Бимолекулярная | Тримолекулярная |
|---------|--------------------------------------|--|---|
| Z | $10^{13} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ | $10^{11} - 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ | $10^9 - 10^{10} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ |

Как мы видим, выражение (25) совпадает с эмпирическим уравнением Аррениуса, если принять, что $A = Z$, и, следовательно, можно считать, что кинетическая теория газов подтверждает это уравнение. Уравнения (17) и (25) отличаются друг от друга тем, что Z содержит переменную \sqrt{T} , которая указывает на зависимость этой величины от температуры. Однако изменение частоты столкновений с температурой мало и обычно лежит в пределах экспериментальных ошибок при определении скоростей реакций. (Расчет показывает, что при повышении температуры на 10° Z увеличивается примерно на 2%, в то время как скорость реакции возрастает на 200—300%.) Таким образом, в первом приближении можно считать (в особенности когда T мало), что изменение константы скорости k с температурой определяется только экспоненциальным множителем $e^{-E/RT}$.

Этот вывод подтвержден опытом: для большого числа реакций в газовой фазе и в особенности для реакций в растворах частотный фактор Z , вычисленный по уравнению (24), оказался равным экспериментально найденному значению A .

Так, вычисляя параметры уравнения Аррениуса для хорошо изученной бимолекулярной реакции разложения HI на простые вещества и считая $\sigma = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $T = 556^\circ\text{K}$ и $E = 44,3$ ккал, находим $Z = 10^{11}$ и $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-7}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, что соответствует экспериментальным данным (см. табл. 46). Для обратной реакции образования иодистого водорода из H₂ и I₂ аналогичным образом было найдено (при $\sigma = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $E = 41,6$ ккал и $T = 700^\circ\text{K}$) $Z = 2 \cdot 10^{11}$ и $k_{-2} = 14 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹ вместо $k_{-2} = 6 \cdot 10^{-2}$, найденного экспериментально. В этом случае соответствие также можно считать хорошим.

Для реакции разложения иодистого водорода при 556°K и концентрации 1 моль/л общее число столкновений Z , вычисленное по уравнению (22), равно $6 \cdot 10^{21}$ молекул/см³·сек. При $E = 44\,300$ кал и $R = 2$ кал/моль·град экспоненциальный множитель Больцмана равен $e^{-44\,300/(2 \cdot 556)} = 5 \cdot 10^{-18}$. Следовательно, число реагирующих молекул в 1 см³ за 1 сек будет равно $3 \cdot 10^{14}$. Это означает, что приблизительно одно из 10^{17} столкновений приводит к химическому взаимодействию.

С теоретической точки зрения особенно интересен тот факт, что во многих реакциях, которые исследовались как в газовой фазе, так и в растворе, скорости реакций и параметры уравнения Аррениуса оказались одинаковыми. Так, для мономолекулярной реакции термического разложения окиси азота(V) в газовой фазе (стр. 270) при 25° было найдено, что

$$k = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}, \quad \log A = 13,6, \quad E = 24,7 \text{ ккал.}$$

В десяти различных растворителях (в том числе CCl₄, CHCl₃, N₂O₄ и Br₂) были найдены следующие средние значения параметров Аррениуса:

$$k = 4,81 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}, \quad \log A = 13,7, \quad E = 24,7 \text{ ккал.}$$

Такое хорошее совпадение может служить доказательством, что в подобных случаях механизмы реакций в газовой фазе и в растворе одинаковы.

Хотя для нескольких сотен исследованных реакций предэкспоненциальный множитель A из уравнения Аррениуса равен частоте столкновений Z , вычисленной в соответствии с кинетической теорией, в случае других многочисленных реакций, особенно тех, в которых участвуют более сложные молекулы, A оказался намного меньше Z . Поэтому уравнение (25) принято записывать в виде

$$k = PZe^{-E/RT}, \quad (26)$$

где фактор вероятности P (называемый также *стерическим фактором*) представляет отклонение экспериментальных значений A от вычисленного Z ($A = PZ$). Фактор P достигает часто значения 10^{-5} , а при реакциях в растворе между более сложными молекулами — иногда даже 10^{-9} . Таким образом, в этих медленных реакциях не всякое столкновение молекул, обладающих необходимой энергией активации, приводит к химическому взаимодействию. С другой стороны, известны некоторые реакции (в особенности реакции в жидкой фазе), скорость которых в 10^4 — 10^9 раз больше скорости, вычисленной на основании теории молекулярных столкновений. Следовательно, различаются медленные ($Z < 10^{11}$), нормальные ($Z = 10^{11}$ — 10^{12}) и быстрые ($Z > 10^{12}$) бимолекулярные реакции.

Отклонения, наблюдаемые между найденными экспериментально и вычисленными скоростями реакций, обусловлены упрощенным характером теории столкновений. Эта теория основана на предположениях, что молекулы представляют собой жесткие шары и что энергия активации является исключительно энергией поступательного движения. Для сложных молекул оба эти предположения, безусловно, неверны. Причинами, которые могут привести к уменьшению скорости реакции по сравнению со скоростью, вычисленной по кинетической теории, являются эндотермическое образование какого-либо комплекса или необходимость ионизации перед собственно реакцией; существование значительных сил отталкивания между реагентами; необходимость определенной ориентации молекул в момент столкновения и, наконец, дезактивация активированных молекул при столкновении с молекулами растворителя. Причинами, обуславливающими увеличение скорости реакции, являются

экзотермическое образование комплексов, предшествующее реакции; существование значительных сил притяжения между реагентами; распределение энергии активации между различными внутренними степенями свободы молекул. Вообще невозможно установить, какая из этих причин обуславливает замедление или ускорение реакции, что и составляет недостаток теории столкновений. Эта качественно верная теория не способна детально объяснить сложный характер активации молекул.

Активация в мономолекулярных реакциях. Мономолекулярная реакция в газовой фазе ($A \rightarrow$ Продукты реакции), по-видимому, протекает независимо для каждой отдельной молекулы. Возникает вопрос, каков физический смысл константы A из уравнения Аррениуса.

По Линдеманну (1922), активация в мономолекулярных реакциях происходит благодаря бимолекулярным столкновениям одинаковых молекул:



Активированные молекулы A^\ddagger не разлагаются мгновенно, а существуют по сравнению с длительностью бимолекулярного столкновения (10^{-10} сек) относительно долгое время. Поэтому только малая часть активированных молекул превращается необратимо в продукты реакции:



Другая часть активированных молекул теряет свою энергию при бимолекулярных столкновениях с обычными молекулами. Таким образом создается небольшая установившаяся концентрация активированных молекул A^\ddagger , находящихся в равновесии с обычными молекулами газа A . Следовательно, элементарной реакцией, определяющей скорость, является реакция (28). Поэтому скорость реакции пропорциональна концентрации активированных молекул. Однако, поскольку последние находятся в равновесии с обычными молекулами, скорость реакции пропорциональна также их концентрации (или давлению газа). Вся реакция подчиняется кинетике первого порядка.

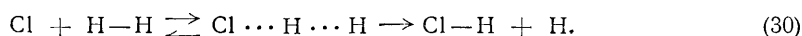
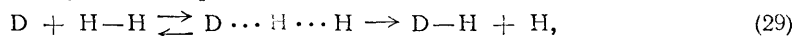
Другая картина наблюдается при низком давлении. С уменьшением частоты столкновений скорость реакции (27) также падает, в то время как скорость реакции (28) не изменяется. Таким образом, можно предположить, что при низком давлении реакция (27) становится медленной и определяет скорость, так что реакция будет протекать по кинетике второго порядка. Это теоретическое предсказание было экспериментально подтверждено на многих реакциях первого порядка в газовой фазе.

Тот факт, что активированные молекулы не разлагаются мгновенно, а имеют конечную продолжительность существования, объясняется тем, что энергия, освобождающаяся в результате одного столкновения, распределяется равномерно между всеми степенями свободы молекулы (под этим термином подразумеваются все возможные колебания, отклонения от нормальных валентных углов, вращения некоторых атомов или групп атомов по отношению к другим группам и т. д.). Реакция происходит тогда, когда вследствие этих флуктуаций энергии в молекуле у определенной связи концентрируется энергия, достаточная для ее разрыва. Константа A из уравнения Аррениуса представляет собой число флуктуаций энергии в 1 сек в разрывающейся связи активированной молекулы.

Переходное состояние, или активированный комплекс. Одним из важнейших теоретических достижений в развитии химической кинетики было введение понятия *переходного состояния* (или *активированного комплекса*). Это понятие относится к состоянию двух молекул с энергией, достаточной, чтобы в момент столкновения происходила реакция. В математической интерпретации переходное состояние рассматривается как молекула. В отличие от обычных

молекул переходное состояние обладает максимальной энергией, в то время как обычные устойчивые молекулы представляют состояние минимальной энергии по сравнению с их компонентами. По этой причине переходное состояние имеет короткую продолжительность существования и самопроизвольно разлагается, но с конечной скоростью, на продукты реакции. Энергия активации представляет собой ту энергию, которая необходима для перевода реагентов из обычного в переходное состояние. Достигнув переходного состояния, система может вернуться в исходное состояние или перейти в конечное состояние реакции. В обоих случаях переход происходит самопроизвольно без затраты энергии. Система, состоящая из реагирующих молекул, должна преодолеть так называемый энергетический барьер, подобно тому как автомобиль преодолевает встречающийся на пути холм. Двигатель нужен только для того, чтобы достигнуть вершины холма, и может быть выключен, когда машина съезжает с холма независимо от того, продвигается ли она вперед или возвращается в исходный пункт.

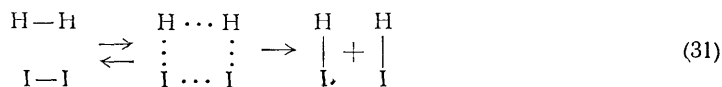
Простыми, но важными примерами реакций, протекающих по механизму переходного состояния, являются реакции замещения (или вытеснения), например реакция между атомом дейтерия и молекулой водорода или между атомом хлора и молекулой водорода:



Реагенты
Переходное состояние
Продукты реакции

Движущей силой реакции является образование новой связи. Энергия, освобождающаяся при образовании новой связи, частично расходуется на разрыв связи. В переходном состоянии образование новой связи и разрыв старой связи происходят одновременно и постепенно. Таким образом, энергия активации минимальна. Вычисления показывают также, что энергия активации минимальна, когда все три реагирующих атома (или группы атомов) находятся на одной прямой.

По механизму переходного состояния могут взаимодействовать также более сложные молекулы и простые и комплексные ионы. Реакция между молекулами иода и водорода протекает по механизму переходного состояния (это «четырёхцентровая реакция», тогда как реакция вытеснения является «трехцентровой реакцией»):



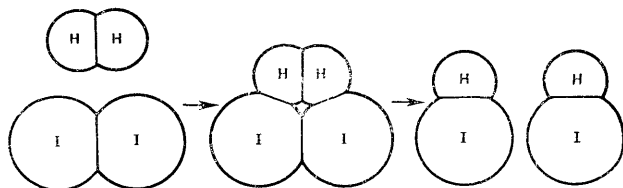
Какой бы другой механизм ни был предложен для подобных реакций, он включал бы энергию активации больше наблюдаемой. Если бы в реакциях (29) и (30) сначала происходила диссоциация молекулы водорода на атомы H, то энергия активации была бы в лучшем случае равна половине энергии диссоциации молекулы H₂ (103 : 2 = 51,5 ккал/моль). Предполагается, что свободные атомы взаимодействовали бы затем без энергии активации. Однако энергия активации реакции (29) равна только 8,45 ккал/моль, а энергия активации реакции (30) — всего 6 ккал/моль. Можно также доказать, что реакция водорода с иодом происходит не так, как показывают уравнения



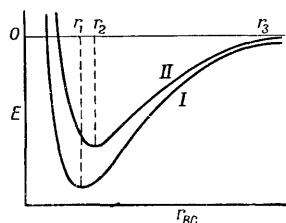
Действительно, поскольку энергия диссоциации молекулы иода составляет 36 ккал, энергия, необходимая для образования атома иода, равна 18 ккал. С другой стороны, вычислено, что энергия активации реакции (33) достигает

40 ккал. Следовательно, если бы реакция между I_2 и H_2 происходила в соответствии с уравнениями (32) и (33), то энергия активации при образовании 1 моля иодистого водорода была бы равна по крайней мере $40 + 18 = 58$ ккал; в действительности она составляет только 41,6 ккал (стр. 278). Отсюда следует, что реакция $H_2 + I_2$ протекает по механизму переходного состояния. Наоборот, реакция между водородом и хлором протекает через образование свободных атомов, как показывают уравнения (32) и (33). Эта реакция будет рассмотрена ниже.

Наименьшее расстояние между двумя молекулами, обладающими нормальной энергией, определяется отталкиванием между электронами внешних оболочек. Наименьшее расстояние между двумя атомами иода, принадлежащими различным молекулам I_2 в кристалле иода, равно 4,20 Å. Следовательно, ван-дерваальсов радиус атома иода равен



Р и с. 97. Схематическое изображение переходного состояния в реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

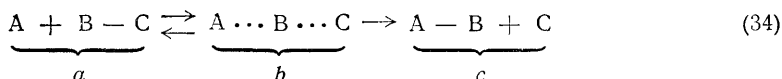


Р и с. 98. Изменение потенциальной энергии двухатомной молекулы в зависимости от межатомного расстояния В — С.

2,1 Å. Ван-дерваальсов радиус атома водорода равен 1,20 Å. Таким образом, наименьшее расстояние между атомами Н и I при столкновении молекул H_2 и I_2 равно $2,10 + 1,20 = 3,30$ Å. Энергия активации необходима для преодоления ван-дерваальсовых сил отталкивания, чтобы молекулы могли сблизиться до расстояния, при котором возможна реакция, например до межатомного расстояния в переходном состоянии. Вычисленные межатомные расстояния в переходном состоянии [реакция (31) и рис. 97] $H - H = 0,97$ Å, $I - I = 2,95$ Å и $H - I = 1,75$ Å. Экспериментальные значения межатомных расстояний в тех же молекулах при нормальной энергии равны 0,75; 2,66 и 1,61 Å. Как мы видим, межатомные расстояния в переходном состоянии являются промежуточными между длинами обычных ковалентных связей и расстояниями между молекулами реагентов, вычисленными по ван-дерваальсовым радиусам.

Поверхности потенциальной энергии. Используя статистическую и квантовую механику (Поляни, 1935; Эйринг, 1935) и учитывая различные формы поступательной, вращательной и колебательной энергий молекул, выраженные в так называемых функциях распределения, удалось разработать методы, с помощью которых можно вычислить энергию активации и, следовательно, скорости реакций между простыми молекулами («теория абсолютных скоростей реакций»).

Рассмотрим трехцентровую реакцию типа (29) или (30):



На рис. 98 показано изменение потенциальной энергии молекулы В — С в зависимости от межатомного расстояния. В состоянии с минимальной энергией (кривая I) расстояние r_1 представляет собой нормальную длину ковалентной связи. Если молекула сжата (межатомное расстояние В — С уменьшается), то энергия очень сильно возрастает из-за отталкивания между внешними электронными оболочками атомов. Энергия системы возрастает также, когда атомы В и С удаляются друг от друга (r_2), и стремится к нулю на бесконечно большом расстоянии (r_3). Кривая II иллюстрирует это же положение для случая, когда расстояние В — С увеличивается вследствие приближения частицы А.

Для того чтобы представить изменение энергии в ходе реакции (34), необходим трехмерный график, в котором тремя переменными величинами будут межатомные расстояния А — В и В — С и потенциальная энергия. Если расстояния А — В и В — С откла-

дывать на плоскости, а энергию E — по вертикали, то получается изображение, похожее на рельефную карту. Подобное изображение можно получить, нанося большое число кривых, аналогичных кривым рис. 98, таким образом, как это показано на рис. 99. Так же как и на карте, различные точки одинаковой энергии представлены на рис. 99 кривыми уровнями. Как мы видим, эта диаграмма дает картину двух долин, между которыми в точке b находится ущелье, или узкий проход. Точка a представляет энергию молекулы BC , когда A находится еще далеко. По мере приближения частицы A энергия системы растет, достигая наибольшего значения в переходном состоянии b . Затем энергия уменьшается до тех пор, пока не достигнет конечной точки c . Расстояние $A - B$ быстро уменьшается от a до b и медленно — от b до c . Наоборот, расстояние $B - C$ уменьшается сначала медленно, а затем быстро. Координаты точки b соответствуют межатомным расстояниям в переходном состоянии.

Путь a, b, c требует минимального расхода энергии по сравнению со всеми возможными путями для того, чтобы из долины a попасть в долину c . Если бы, например,

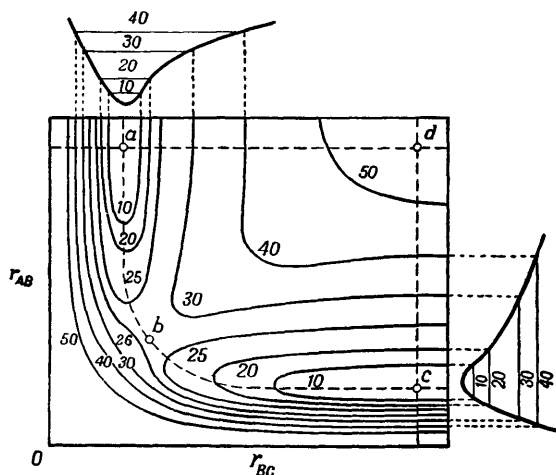
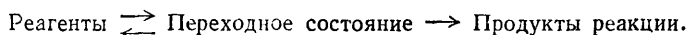


Рис. 99. Диаграмма зон потенциальной энергии трехатомной системы, состоящей из атомов A, B и C , которые могут образовать молекулы AB и BC .

путь от a к c проходил по плоскогорью d или использовался бы любой другой вообразимый путь, расход энергии был бы больше.

Скорости реакции и энергии активации, вычисленные этим методом для многих элементарных реакций, удовлетворительно согласуются с соответствующими значениями, определенными экспериментально. Подобный подход применим и для более сложных систем, в которых A, B и C являются не атомами, а группами атомов.

Термодинамическая формулировка скоростей реакций. Как уже было показано, переходное состояние можно рассматривать как молекулу со всеми свойствами, присущими веществу. Согласно теории, переходное состояние находится в равновесии с молекулами реагентов:



С помощью статистической и квантовой механики было показано, что между константой равновесия K^\ddagger и константой скорости k существует зависимость

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger, \quad (35)$$

где k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка. Величина kT/h — универсальная константа, которая для любой реакции при $T = 300^\circ\text{K}$ равна примерно $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$.

Как и любая константа равновесия, K^\ddagger должна удовлетворять основному термодинамическому уравнению (стр. 196)

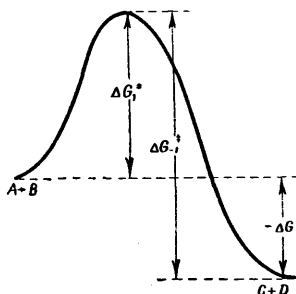
$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \text{или} \quad K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT}, \quad (36)$$

где ΔG^\ddagger — свободная энергия активации, или свободная энергия образования переходного состояния, рассматриваемого как молекула. Подставляя значение константы в уравнение (35), получаем

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}. \quad (37)$$

Это уравнение показывает, что удельная скорость реакции k является функцией работы, которая должна быть совершена для перевода молекул реагентов из начального состояния в переходное состояние (так как $\Delta G = -W$; см. стр. 192). Следовательно, не энергия активации (фактически энтальпия), а *свободная энергия активации является фактором, определяющим скорость реакции* (рис. 100). Чем больше свободная энергия активации, тем меньше скорость реакции при данной температуре.

Р и с. 100. Изменение свободной энергии в ходе реакции $A + B \rightarrow C + D$.
 $-\Delta G$ — свободная энергия реакции;
 ΔG_1^\ddagger — свободная энергия активации;
 ΔG_{-1}^\ddagger — свободная энергия активации реакции $C + D \rightarrow A + B$.



Продолжая применять принципы термодинамики к переходному состоянию, вместо величины ΔG^\ddagger подставляем ее значение из уравнения (22) (стр. 193)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (38)$$

и в результате получаем выражение

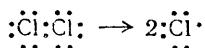
$$k = \frac{kT}{h} e^{(T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger)/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}, \quad (39)$$

где ΔH^\ddagger — *энтальпия активации*; ΔS^\ddagger — *энтропия активации*. Величину ΔH^\ddagger можно считать равной (пренебрегая незначительной разницей) *энергии активации E* из уравнения Аррениуса. Следовательно, предэкспоненциальный множитель A из уравнения Аррениуса эквивалентен выражению

$$A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (40)$$

Однако физический смысл энтропии активации отличается от физического смысла предэкспоненциального множителя A . Энтропия активации является мерой свободного движения молекул или групп атомов в переходном состоянии. Чем сложнее молекулы реагентов, тем меньше вероятность возникновения переходного состояния, геометрически благоприятного для реакции. В этом случае энтропия реакции также будет меньше (ΔS^\ddagger имеет большое отрицательное значение). Наоборот, в реакциях с переходными состояниями с открытыми структурами и многочисленными возможностями вращательных и колебательных движений энтропии активации велики.

Неустойчивые промежуточные продукты при химических реакциях. Прямые реакции между двумя молекулами (через переходное состояние) описанного типа не являются единственно возможными. Существуют реакции, в которых благодаря поглощению энергии происходит разрыв связей в молекулах, приводящий к образованию *свободных атомов* или групп атомов, называемых *свободными радикалами*. При образовании таких частиц, например при термическом разложении, ковалентная связь разрывается таким образом, что у каждого атома или радикала сохраняется один из электронов связи, например



Следовательно, свободные атомы и радикалы содержат орбиталь, занятую одним электроном. Они накапливают всю энергию, которая способствовала разрыву исходной молекулы. Поэтому свободные атомы и радикалы исключительно реакционноспособны и могут существовать лишь очень короткое время.

Промежуточное образование неустойчивых соединений в химической реакции можно обнаружить по значительно усложненной кинетике реакции по сравнению с кинетикой

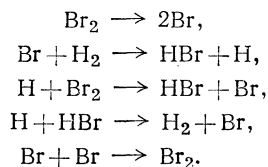
тикой непосредственного взаимодействия молекул. Так, реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ подчиняется, как это было показано выше, простой кинетике реакции второго порядка:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

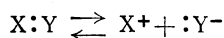
Наоборот, скорость стехиометрически подобной реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ может быть представлена совсем другим кинетическим уравнением (Боденштейн, 1906):

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{1}{10} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}.$$

Появление в кинетическом уравнении корня квадратного из концентрации брома указывает на то, что в реакции участвуют свободные атомы брома, а появление в знаменателе концентрации продукта реакции HBr свидетельствуют о том, что последний является ингибитором реакции. Было показано, что приведенное кинетическое уравнение дает такую последовательность реакций (что независимо установили Христиансен, Герцфельд и Поляни, 1919):



Известны многочисленные реакции (в растворе), в которых разрыв молекулы происходит таким образом, что оба электрона ковалентной связи остаются у одного атома или группы атомов, образуя отрицательный ион, а другой атом или группа атомов остается в виде неустойчивого положительного иона:



Свободные радикалы и неустойчивые ионы такого типа играют большую роль, особенно в органической химии. Здесь мы будем рассматривать свободные атомы.

Свободные атомы в газовой фазе. Свободные атомы (или радикалы) образуются в основном при следующих реакциях:

1. *Образование свободных атомов при термическом разложении молекул.* При достаточно высокой температуре любая молекула диссоциирует на атомы. Между образовавшимися атомами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, например $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ (см. стр. 172).

Температура диссоциации двухатомной молекулы зависит от ее энергии диссоциации, которая равна энергии образования этой молекулы из атомов. Ниже приведены значения энергии диссоциации ΔH и температуры, при которых диссоциирует одна из ста молекул ($\alpha = 0,01$) при давлении 1 мм рт. ст., для нескольких двухатомных молекул:

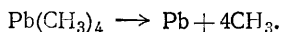
| | I_2 | Br_2 | Cl_2 | H_2 | O_2 | N_2 |
|------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| ΔH , ккал/моль | 35,6 | 45,4 | 57,2 | 103,4 | 117,4 | 225,2 |
| T , °К | 680 | 850 | 1040 | 1910 | 2000 | 2850 |

(Часть этих значений была определена спектральными методами.)

Степень диссоциации увеличивается в зависимости от температуры. Например, степень диссоциации водорода (H_2) при атмосферном давлении изменяется следующим образом:

| | | | | |
|------------------|------|------|------|------|
| t , °С | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 |
| 100 α , % | 3 | 15 | 28 | 82 |

Многоатомные молекулы при термическом разложении также образуют свободные атомы и радикалы. Разрывается самая слабая связь молекулы (с минимальной энергией диссоциации). Так, из тетраметилсвинца в паровой фазе при 600° образуются свинец и метильные радикалы:

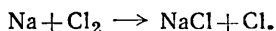


2. *Образование свободных атомов при фотохимическом разложении.* Молекулы при поглощении одного кванта света в определенных условиях (описанных ниже) разлагаются на атомы или свободные радикалы (см. стр. 290).

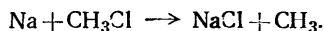
3. *Образование свободных атомов при электрических разрядах в газах.* При электрических разрядах в таких газах, как H_2 , O_2 , N_2 и др., молекулы этих газов в результате упругих столкновений с движущимися с очень большой скоростью электронами, испускаемыми катодом (катодные лучи), разрываются на свободные атомы. Для этого используют электрические газоразрядные трубки (стр. 64), через которые непрерывно пропускают газ, подвергаемый разложению. С помощью насоса в трубке поддерживают небольшое остаточное давление (0,1—0,01 мм рт. ст.). Таким образом можно получить свободные атомы водорода при концентрации 95%.

Присутствие свободных атомов обнаруживают по появлению атомного спектра (например, линий серии Бальмера у водорода) вместо молекулярного спектра в тот момент, когда разрядный потенциал достигает значения, соответствующего энергии диссоциации молекул. Свободные атомы в газе могут быть обнаружены также с помощью реакций с различными веществами, помещенными на их пути в газе, выходящем из разрядной трубки, перед тем, как этот газ попадет в насос.

4. *Образование свободных атомов и радикалов путем переноса электронов, отдаваемых металлами.* В парах металлический натрий при низких температуре и давлении реагирует с хлором, образуя хлорид натрия и атомы хлора (Поляни, 1925):

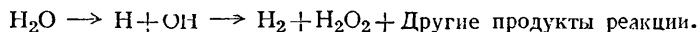


Аналогичным путем образуются и свободные радикалы:



Одновременно испускается сильное монохроматическое излучение, соответствующее линии D натрия (пламя высокого разбавления). Реакции этого типа поддаются точным кинетическим измерениям. Измеренная скорость реакции натрия с хлором, равная $4,1 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$, хорошо согласуется со значением, вычисленным на основании переходного состояния ($4,5 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$).

5. *Образование атомов и свободных радикалов при излучении, испускаемом радиоактивными элементами.* При действии α - и β -частиц, испускаемых радиоактивными элементами, а также фотонов высокой энергии (γ - и рентгеновские лучи) на молекулы происходят сложные реакции разложения. Эти реакции интенсивно изучались в последнее время. Эти излучения действуют прежде всего на внешние электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. При поглощении энергии отрываются электроны и образуются положительные ионы, обладающие высокой энергией и поэтому очень неустойчивые, которые мгновенно превращаются (путем присоединения электронов) в свободные радикалы и продукты их стабилизации. Вода сначала разлагается на атомы водорода и гидроксильные ионы:

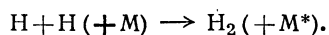


Из более сложных молекул образуется большое число продуктов разложения, что значительно затрудняет изучение этих реакций. При реакциях такого типа испускаются излучения, оказывающие вредное действие на живые организмы.

Реакции свободных атомов. Благодаря большому содержанию энергии атомы и свободные радикалы реагируют очень быстро, превращаясь в более устойчивые соединения.

а. Реакции рекомбинации. Можно было бы предполагать, что свободные атомы, образовавшиеся в газе по одному из вышеописанных методов, рекомбинируют при каждом бимолекулярном столкновении. Однако этого не происходит, так как свободные атомы обладают достаточно высоким содержанием энергии, чтобы опять разделиться после столкновения. Если бы два атома водорода объединялись при каждом бимолекулярном столкновении, то продолжительность существования свободных атомов была бы крайне мала (период полураспада примерно 10^{-10} сек) и было бы очень трудно обнаружить их существование. В действительности период полураспада атомов водорода может достигать 0,3—0,5 сек при давлении 0,01 мм рт. ст. За это время свободный атом испытывает миллионы столкновений с другими свободными атомами, прежде чем произойдет рекомбинация. При высоких давлениях продолжительность существования свободных атомов короче, поскольку частота столкновений больше.

Путем кинетических измерений установлено, что рекомбинация атомов водорода в гомогенной газовой фазе происходит только при тримолекулярных столкновениях, в которых участвует также инертная молекула газа М, воспринимающая часть энергии, освобождающейся при взаимодействии свободных атомов:



Поскольку в газе при низком давлении тримолекулярные столкновения происходят приблизительно в 1000 раз реже бимолекулярных, рекомбинация свободных атомов в гомогенной газовой фазе происходит относительно медленно.

Свободные радикалы с более сложной структурой рекомбинируют и при бимолекулярных столкновениях, так как избыток энергии распределяется по различным степеням свободы вновь образовавшихся молекул и затем рассеивается в виде тепла среди молекул газа.

б. Рекомбинация свободных атомов на стенках. Стенки сосудов, в которых образуются свободные атомы, могут способствовать их рекомбинации, поглощая выделяющуюся энергию, так же, как инертные молекулы при описанных выше тримолекулярных столкновениях. По этой причине продолжительность существования свободных атомов во многом зависит от формы и размеров сосуда, в котором они образуются или через который их пропускают. Таким образом, в условиях сравнимых температур и давлений продолжительность существования свободных атомов в узкой трубке короче, чем в широкой.

Твердые поверхности могут адсорбировать свободные атомы и удерживать их в таком состоянии до момента столкновения с другими свободными атомами, с которыми они взаимодействуют и которые поступают из газовой фазы. Отсюда становится понятным, почему химическая природа твердой поверхности в значительной степени влияет на скорость рекомбинации свободных атомов. Например, металлы имеют особое сродство к свободным атомам водорода. Гранулы таких металлов, как Pt, Pd и W, находящиеся в газоразрядной трубке, через которую пропускается водород, нагреваются до белого каления в результате того, что на их поверхности происходит реакция рекомбинации свободных атомов. На этом принципе основана горелка Лэнгмюра (1924). В этом приборе водород, пропускаемый через электрическую дугу между двумя вольфрамовыми электродами, частично диссоциирует и затем направляется к металлу, который должен быть нагрет. Таким образом достигаются температуры до 4000° , при которых плавятся такие тугоплавкие металлы, как вольфрам и молибден. При рекомбинации двух атомов H выделяется количество тепла, эквивалентное энергии диссоциации молекулы H_2 ,

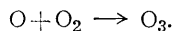
т. е. 103,4 ккал/моль. Пламя не может достигать таких высоких температур по причинам, указанным выше (стр. 176).

Свободные атомы галогенов (Cl, Br, I) имеют резко выраженную тенденцию рекомбинировать на стенках сосудов (стекло, кварц), в которых они образуются. Поэтому продолжительность их существования очень коротка. В случае хлора рекомбинация сильно замедляется, если стенки предварительно насыщены HCl или покрыты тонким слоем KCl, что снижает их способность адсорбировать свободные атомы.

в. Реакции с молекулами. Как и следовало ожидать, свободные атомы имеют очень высокую реакционную способность. Например, атомы водорода реагируют с молекулами галогенов так же, как и атомы галогенов с молекулами водорода, в реакциях замещения (см. примеры на стр. 291).

С молекулами кислорода свободные атомы водорода реагируют при температуре жидкого воздуха, образуя соединение такой же формулы, что и перекись водорода H_2O_2 , но с другими свойствами. Однако при -115° это соединение превращается в обычную перекись водорода, частично разлагаясь (Гартек, 1932). При более высокой температуре образуется только вода.

Свободные атомы кислорода реагируют с молекулами кислорода, образуя озон (см. стр. 323):



г. Реакции с элементами и твердыми веществами. Полученные в газоразрядной трубке свободные атомы водорода реагируют с такими элементами, как сера, фосфор и мышьяк, помещенными на их пути, с образованием соответствующих гидридов — H_2S , PH_3 и AsH_3 . Кроме того, при низкой температуре атомарный водород восстанавливает окиси металлов, например CuO, PbO и HgO, до металлов. Свободные атомы азота взаимодействуют с ртутью, образуя неустойчивый нитрид ртути Hg_3N , который другим путем не может быть получен.

Фотохимические реакции. Реакции, которые инициируются при действии света (так называемые *фотохимические реакции*), в некоторых отношениях отличаются от обычных химических реакций. Свет оказывает химическое действие * только в том случае, когда он поглощается одним из реагентов (Гротгус, 1817; Дрэпер, 1841). Известно, что свет поглощается квантами, при этом происходят изменения электронной, вращательной и колебательной энергий молекул (стр. 102). Химические превращения могут претерпевать только молекулы, возбужденные электронами, поэтому химическое действие может оказывать только свет с длиной волны меньше 8000 Å (граница красной области видимого спектра; см. стр. 102). Не всякая молекула, поглотившая квант света в этой спектральной области, претерпевает химическое превращение. Поглощенная энергия часто передается соседним молекулам в виде кинетической энергии (тепло), а иногда снова излучается с той же или большей длиной волны (флуоресценция).

Спектры поглощения молекул содержат несколько серий полос, состоящих из многочисленных линий, которые представляют изменения колебательной энергии, сопровождающие переход электронов. Обычно полосы становятся более частыми в направлении коротких длин волн, пока не достигают области сплошного поглощения, соответствующей энергиям, достаточным для разрыва молекулы. Так, в спектре молекулы хлора конец полосатого спектра (начало непрерывного поглощения) находится при 4785 Å. Как было указано, выше соответствующая энергия равна 59,7 ккал/моль. Один из атомов хлора,

* Под «химическим действием света» автор подразумевает действие, оказываемое квантом света на внешние электроны атома, возбуждая их, т. е. переводя в такое энергетическое состояние, при котором возможно химическое взаимодействие.— *Прим. перев.*

образовавшийся при разрыве молекулы Cl_2 , находится в основном состоянии, другой — в возбужденном состоянии, т. е. один из его внешних электронов занимает более высокий уровень, чем основной. При изучении спектра атома хлора было установлено, что этот уровень соответствует избытку энергии $2,5$ ккал/моль по сравнению с энергией основного состояния. Следовательно, энергия, необходимая для диссоциации 1 моля хлора на атомы, равна $59,7 - 2,5 = 57,2$ ккал/моль. Менее точное значение, полученное термодимическим путем, составляет $57,0$ ккал/моль. (Энергии диссоциаций двухатомных молекул, приведенные на стр. 286, были определены спектроскопическим путем.)

Каждый квант поглощенного света (в спектральной области непрерывного поглощения) вызывает элементарную химическую реакцию (закон Эйнштейна, 1905, 1912). Однако основная элементарная реакция, протекающая при поглощении одного кванта света, часто сопровождается побочными реакциями, в которых участвуют молекулы реагента или другие присутствующие молекулы. Поэтому число молекул, претерпевающих химические превращения при поглощении одного кванта света, обычно отличается от единицы. *Квантовым выходом* называется величина, определяемая следующим образом:

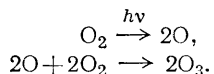
$$\text{Квантовый выход} = \frac{\text{Число превращенных молекул}}{\text{Число поглощенных квантов}}. \quad (41)$$

Для осуществления точных измерений необходимо пользоваться монохроматическим светом (т. е. светом определенной длины волны) или светом, состоящим из ограниченного числа спектральных линий. Энергия монохроматического света определяется с помощью термоэлемента, в котором лучистая энергия превращается в тепло и затем в электрическую энергию. Измерения производят в присутствии и в отсутствие химических систем; разность энергий представляет энергию, поглощенную системами. Вместо термоэлементов можно пользоваться также приборами, называемыми *актинометрами*. В этих приборах свет вызывает химическую реакцию, продукты которой определяют путем анализа.

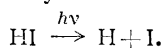
Закон Эйнштейна является законом эквивалентности, аналогичным закону электролиза Фарадея (стр. 202). Как и последний, он устанавливает зависимость между поглощенной энергией и степенью превращения вещества.

Во многих реакциях квантовый выход равен 1, 2 или 3. В других реакциях он меньше единицы из-за рекомбинации основных продуктов реакции или каких-либо других побочных процессов.

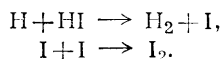
При фотохимическом превращении кислорода в озон квантовый выход равен 3. Каждый атом кислорода, образовавшийся в результате основной реакции разложения, реагирует с молекулой кислорода при тройном столкновении (Варбург, 1912):



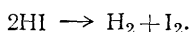
Электронный спектр иодистого водорода указывает на наличие непрерывного поглощения от 3320 \AA в сторону более коротких длин волн. Следовательно, свет с длиной волны меньше 3320 \AA разлагает это вещество. Поглощение кванта света вызывает разрыв молекулы HI на свободные атомы (Варбург):



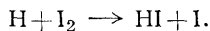
Образующиеся свободные атомы могли бы взаимодействовать различным образом, но некоторые из возможных реакций исключаются, так как они слишком эндотермичны (например, $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}$). Более вероятны следующие реакции:



Суммарная реакция складывается из этих трех реакций:



Как мы видим, квантовый выход равен 2. Однако по мере протекания реакции квантовый выход уменьшается из-за побочной реакции регенерации иодистого водорода:



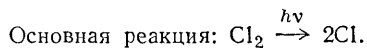
В некоторых реакциях свет используется не полностью, и поэтому квантовый выход меньше 1. Так, например, при разложении аммиака ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) светом с длиной волны около 2100 Å квантовый выход равен примерно 0,2. Однако известны другие реакции, в которых квантовый выход намного превышает единицу, достигая сотен и даже тысяч. В последнем случае реакции относятся к так называемым цепным реакциям, которые рассматриваются ниже.

Между фотохимическими и «темновыми» или «термическими» обычными реакциями имеется существенное отличие термодинамического характера. Протекающие самопроизвольно термические реакции всегда сопровождаются уменьшением свободной энергии системы (стр. 193). Наоборот, в результате фотохимической реакции свободная энергия химической системы увеличивается. Это утверждение верно только в отношении основной элементарной реакции, т. е. собственно фотохимической реакции. Например, в цепных реакциях только первая стадия (иницирование) сопровождается увеличением свободной энергии. Последующие реакции являются обычными (экзотермическими) и сопровождаются уменьшением свободной энергии.

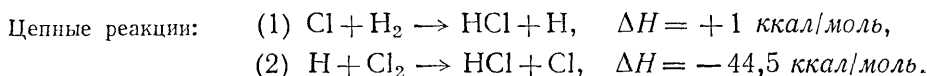
Цепная реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. Давно известно (1801), что эквимольная смесь водорода и хлора не взаимодействует в темноте (и при комнатной температуре). Однако при слабом освещении образуется хлористый водород. Количество образовавшегося HCl пропорционально интенсивности света (и, следовательно, числу испускаемых квантов) (Дрэпер, 1843; Бунзен и Роско, 1856). При сильном освещении реакция происходит мгновенно и сопровождается взрывом.

Исследование этой цепной реакции методами химической кинетики показало, что для нее не подходит ни одно из известных классических уравнений скорости мономолекулярной, бимолекулярной и т. д. реакций (так же как и для реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2$; см. стр. 286). Механизм реакции удалось установить значительно позднее (Боденштейн, 1913; Нернст, 1918).

Реакции этого типа состоят из последовательности элементарных реакций. Только основная реакция является фотохимической и заключается в разрыве молекулы хлора на свободные атомы:



Образующиеся свободные атомы вызывают затем цепь реакций:



В реакции (1) атом Cl соединяется с молекулой H_2 с образованием молекулы HCl и свободного атома H. Последний реагирует с молекулой Cl_2 , образуя молекулу HCl и свободный атом Cl, который реагирует с молекулой H_2 так же, как в реакции (1). При этом возникает последовательность повторяющихся реакций (1) и (2). Следовательно, цепные реакции характеризуются тем, что в каждой из них, помимо молекулы конечного продукта, образуется свободный атом, который путем замещения (см. стр. 282) реагирует с молеку-

лой второго компонента. Такая цепь реакций может состоять из нескольких десятков, сотен или тысяч элементарных реакций, пока не произойдет обрыв цепи. Это происходит в тот момент, когда некоторые из свободных атомов, продолжающих цепь реакций, взаимодействуют иначе, превращаясь в устойчивые молекулы.

Выше было показано, что реакции типа $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ или $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ происходят не при двойных, а только при тройных столкновениях с инертными молекулами, которые поглощают выделяющуюся при реакции энергию. Однако тройные столкновения между двумя свободными атомами и одной инертной молекулой происходят относительно редко, так как концентрации свободных атомов H и Cl очень малы.

Основной реакцией обрыва цепи в данном случае является рекомбинация двух атомов Cl на стенках сосуда (стр. 288). Длина цепи, т. е. квантовый выход реакции, зависит от величины поверхности стенок сосуда (от соотношения между поверхностью и объемом) и очень сильно — от характера этой поверхности. В очень чистых кварцевых сосудах, с поверхности которых при длительном нагревании в вакууме удалены все адсорбированные газы, никакой реакции между Cl_2 и H_2 практически нельзя заметить. Это означает, что очищенная таким образом поверхность может адсорбировать все свободные атомы хлора, которые образуются фотохимическим путем. Начальная реакция протекает в такой же степени, как и раньше (ее скорость зависит только от интенсивности света), но образующиеся свободные атомы хлора исчезают вследствие рекомбинации, вместо того чтобы инициировать цепную реакцию, или инициируют очень короткую цепь реакций. Если поверхность стенок не совсем чистая, то инициируется относительно короткая цепь реакций, состоящая из нескольких тысяч элементарных реакций. Однако если стенки сосуда полностью насыщены каким-либо адсорбированным газом, например продуктом реакции HCl , то реакции обрыва цепи на стенках происходят очень редко и цепь может достигать огромной длины, равной $4,2 \cdot 10^6$ элементарных реакций. Время протекания каждой элементарной реакции цепи очень мало, так как энергия активации реакций с участием свободных атомов равна нулю или всего нескольким калориям. (Продолжительность цепной реакции, состоящей из 4 млн. элементарных реакций, достигает 16 сек.) Этими особенностями обрыва цепных реакций на стенках и объясняется все то странное и противоречивое в кинетике реакции между H_2 и Cl_2 , что наблюдалось в более ранних исследованиях.

Цепи обрываются не только на стенках, но и при гомогенных реакциях в газовой фазе с посторонними примесями, которые могут содержаться в очень небольших количествах в реагирующих газах. Одной из этих примесей является кислород, обычно содержащийся в следовых количествах в хлоре, полученном путем электролиза. Молекулы O_2 захватывают свободные атомы H , с которыми при тройном столкновении с инертными молекулами газа образуют свободный радикал HO_2 . Последний стабилизируется затем особым образом, присущим этому радикалу, или в результате реакции на стенках. Для значительного уменьшения длины цепей и, следовательно, общей скорости реакции достаточно очень малых количеств кислорода. Действительно, поскольку цепи являются более короткими и интенсивность света, т. е. число поглощенных квантов в единицу времени, остается той же, для получения определенного количества HCl необходимо большее число квантов.

Кислород расходуется в реакции. Однако очень малых его количеств достаточно для значительного уменьшения скорости суммарной реакции. В обычной реакции число первичных реакций очень мало по сравнению с количеством образовавшегося HCl . Одна-единственная реакция инициирования может привести к образованию многих тысяч и даже миллионов молекул HCl . Поскольку каждая молекула O_2 обрывает одну цепь, очевидно, что цепи реакций будут тем короче (т. е. тем в меньшей степени будут образовываться моле-

кулы HCl), чем выше концентрация O_2 . Поэтому скорость реакции обратно пропорциональна концентрации кислорода. Однако количество кислорода, которое расходуется в реакции, исключительно мало, почти неизмеримо.

Когда еще не был известен механизм этих реакций, вещества замедляющего действия, подобные кислороду в описанной реакции, рассматривались как отрицательные катализаторы. Однако этот термин ошибочен, так как он не соответствует определению катализатора. Кислород после реакции не находится в том же виде, как раньше. Поэтому вещества, которые в малых количествах замедляют или даже создают видимость замедления реакции, называются *ингибиторами*.

Ингибитор расходуется за время, пока он оказывает свое действие, поэтому в тот момент, когда его уже нет в смеси, реакция идет с обычной скоростью. Так объясняется явление, называемое *индукционным периодом*, характерным для очень многих цепных реакций. Например, фотохимическая реакция хлора с водородом начинается не одновременно с освещением смеси этих газов, а только спустя определенное время, которое непредвиденным образом изменяется от одного опыта к другому, но которое тем короче, чем интенсивнее свет. Во время индукционного периода число первичных реакций такое же, как и после него, но все образующиеся свободные атомы расходуются при взаимодействии со случайными примесями, часто неизвестного состава, которые действуют как ингибиторы, так что цепная реакция не может происходить (в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ индукционный период, вероятно, обусловлен следами аммиака, который содержится в воде). Индукционный период можно исключить, если каким-либо путем удалить вызывающую его примесь.

Ингибиторы имеют большое практическое значение. Часто подходящие ингибиторы добавляют в очень малых количествах к некоторым веществам (например, к бензину) для предотвращения нежелательных реакций (например, окисления кислородом воздуха).

Таким образом, цепные реакции включают три типа элементарных реакций:

а) Основные реакции, в результате которых образуются свободные атомы (или радикалы). Эти реакции являются эндотермичными, поскольку диссоциация молекул на свободные атомы идет с поглощением энергии. В случае молекулы хлора энергия диссоциации равна $57,2 \text{ ккал/моль}$.

б) Свободные атомы (или радикалы) реагируют с молекулами, находящимися в смеси, образуя другие свободные атомы (или радикалы), которые повторяют в быстрой последовательности те же элементарные реакции. Эти реакции, приводящие к образованию конечного продукта, являются экзотермичными.

в) Длина цепи реакций определяется реакциями обрыва цепи, при которых исчезают свободные атомы (или радикалы), способствующие росту цепи. Реакциями обрыва обычно являются реакции рекомбинации на стенках сосуда или реакции с посторонними веществами, случайно появляющимися в смеси в очень малых количествах (ингибиторы).

Уравнение скорости суммарной реакции представляет собой сумму уравнений скоростей всех указанных элементарных реакций. Поскольку реакции обрыва могут протекать по различным механизмам, уравнение скорости суммарной реакции может иметь различный вид в зависимости от условий. В общем уравнения скоростей цепных реакций сложны и часто имеют дробный порядок. Уравнение скорости реакции хлора с водородом имеет вид (по Боденштейну)

$$k = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2] + m} \cdot$$

Мы видим, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации хлора и обратно пропорциональна сумме концентрации кислорода и величины m . Эта величина выражает влияние стенок и зависит от площади поверхности стенок. Концентрация водорода не влияет на скорость реакции.

В противоположность реакции водорода с хлором реакция водорода с бромом происходит с квантовым выходом всего лишь 0,01 молекулы HBr на каждый квант поглощенного света (при комнатной температуре). В этом случае основной реакцией также является фотохимическое (эндотермичное) разложение молекулы брома на свободные атомы. В отличие от аналогичной реакции атомов хлора (см. выше) реакция $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ (см. стр. 286) эндотермична, а энергия активации должна быть большой. Как известно, энергия активации должна быть по крайней мере равна теплоте реакции ($E \geq \Delta H = +17 \text{ ккал/моль}$). Следовательно, эта реакция медленная, так что цепная реакция не может протекать. С другой стороны, атомы брома частично рекомбинируют, образуя молекулы Br_2 , а в реакции $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ расходует часть продукта реакции. Этим и объясняется небольшой квантовый выход.

Термические цепные реакции. Горение. Цепной механизм могут иметь не только фотохимические реакции. Реакция водорода с хлором может быть инициирована также термически путем нагревания смеси в какой-либо точке с помощью искры или пламени. Подобным же образом можно поджечь смесь водорода с кислородом. При высокой температуре электрической искры молекула разлагается на свободные атомы. Свободные атомы из пламени поступают непосредственно во взрывчатую смесь газов. Смесь H_2 и O_2 можно «поджечь» свободными атомами водорода, образующимися при электрических разрядах. Наконец, эту реакцию можно инициировать нагреванием при определенной температуре, называемой температурой воспламенения (которая изменяется с давлением, см. ниже).

Реакция водорода с кислородом протекает через ряд последовательных и параллельных реакций (среди которых, как и во многих других цепных реакциях, реакция инициирования точно не установлена).



Этот механизм отличается от механизма реакции водорода с хлором одной важной особенностью. Она заключается в том, что в некоторых реакциях роста цепи [реакции (3) и (4)] образуется по два свободных атома или радикала. Каждый из них может инициировать новую цепь реакций, так что суммарная скорость реакции очень быстро растет. Это явление, открытое Н. Н. Семеновым* (1928), называется *разветвлением цепной реакции*. Когда такой механизм вступает в действие, реакция самопроизвольно ускоряется, становясь практически мгновенной; происходит *взрыв*.

Присутствие радикалов OH в пламени водорода было доказано спектральным путем (полоса при 3064 Å в спектре испускания). Можно было показать, что эти радикалы не появляются в результате термического разложения воды, ибо в этом случае при температуре пламени их концентрация должна была бы быть значительно меньше. Следовательно, эти радикалы являются неустойчивыми промежуточными продуктами реакции. Свет, испускаемый водород-

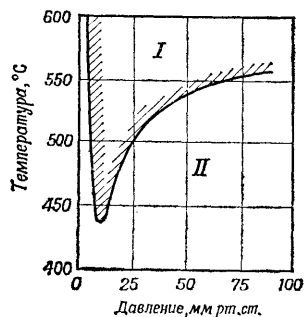
* Н. Н. Семенов, выдающийся советский ученый (родился в 1896 г.). В 1956 г. ему совместно с С. Н. Хиншелвудом была присуждена Нобелевская премия.—Прим. ред.

ным пламенем, не вызывается обычным термическим возбуждением атомов или молекул, а имеет химическую природу (*хемилюминесценция*). Именно хемилюминесценция представляет собой энергию излучения, высвобождающуюся при реакции, в которой исчезают радикалы ОН (В. Кондратьев). Присутствие в пламени водорода свободных атомов Н также было доказано физическими методами.

Горение фосфора, серы, окиси углерода и органических веществ в гомогенной газовой фазе происходит по механизму цепных реакций, в которых участвуют свободные атомы и радикалы.

Взрывы. Если поджечь в какой-либо точке с помощью пламени или искры смесь горючего газа с воздухом или кислородом, то горение распространится по всей массе газа. Реакция протекает в узкой зоне — *в пламени*, распространяясь от точки инициирования по всей смеси. Скорость распространения пламени зависит от многих факторов,

Р и с. 101. Пределы взрыва смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.
I — взрыв; II — спокойная реакция.



в особенности от скорости, с которой свободные атомы и радикалы, образующиеся в пламени, диффундируют в сторону еще не горящего газа, инициируя в нем новые цепи реакций. Такое горение происходит, например, в цилиндре двигателя внутреннего сгорания. Скорость распространения пламени в смесях горючих газов при атмосферном давлении равна нескольким метрам в секунду.

По различным причинам, которые не будут здесь обсуждаться, скорость реакции иногда значительно возрастает, достигая сотен метров в секунду. Это явление называется *детонацией*.

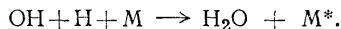
Если смесь горючего газа и воздуха движется по трубке, в конце которой она горит (например, в горелках Бунзена, Теклу и промышленных горелках), то при этом происходят такие же реакции, как и при горении в закрытом пространстве. Однако пламя не перемещается, так как скорость его распространения равна скорости движения газа по трубке, но имеет противоположное направление. В этом случае говорят о *стационарном взрыве*.

Пределы взрыва. Смесей горючих газов с кислородом или воздухом взрывают только при определенном давлении или составе.

Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при температуре 500° (при которой скорость реакции становится заметной) взрывает только при давлении 3—25 мм рт. ст. За указанными пределами происходит спокойная реакция, не самоускоряющаяся до скорости взрыва. При других температурах и давлениях пределы взрыва изменяются, как это показано на рис. 101.

Это странное явление было количественно объяснено кинетической теорией цепных реакций (Семенов, 1927; Хиншелвуд, 1933). Качественно эти факторы могут быть описаны следующим образом. Когда в смеси газов, реагирующих по цепному механизму, число инициирующих реакций равно числу реакций обрыва цепи в единицу времени, реакция протекает спокойно. При этом устанавливается постоянная и стационарная концентрация (которая может быть очень малой) свободных атомов или радикалов. Реакция принимает характер взрыва, когда число инициирующих реакций превышает число реакций обрыва в единицу времени.

При небольших давлениях, когда нижний предел взрыва еще не достигнут, средняя длина пути молекул велика. Свободные атомы и молекулы легко достигают стенок сосуда и теряют свою активность, как было описано выше. Наоборот, при давлении выше верхнего предела взрыва средняя длина пути молекул уменьшается, но при этом увеличивается вероятность тримолекулярных реакций. В этих условиях, как это показано, например, в приведенной ниже реакции, исчезают свободные атомы и радикалы, т. е. происходит обрыв реакционных цепей в результате тройных столкновений:



При давлениях между этими двумя пределами взрыва число инициирующих реакций превышает число реакций обрыва в единицу времени.

Указанные ниже горючие газы взрываются при атмосферном давлении только в том случае, когда находятся в смеси с воздухом в следующем количестве (об.%):

| | | |
|---------|-------|----------|
| Водород | Метан | Ацетилен |
| 4—74 | 5—15 | 2—82 |

Катализ. Катализатором называется вещество, которое просто своим присутствием в небольшом количестве в смеси веществ способствует химической реакции между ними (определение Берцелиуса, 1836) или увеличивает скорость реакции (определение Оствальда, 1894). Второе определение основано на предположении, что реакция протекает и в отсутствие катализатора, но с очень малой, возможно неизмеримой, скоростью. Действительно, известны многочисленные реакции, протекающие в отсутствие катализатора, но в присутствии катализатора их скорость резко возрастает. Известно также большое число реакций, которые идут только в присутствии определенного катализатора. В некоторых случаях одни и те же реагирующие вещества при замене катализатора образуют другие продукты реакции. Надо полагать, что в последних случаях катализатор играет существенную роль, поскольку влияет на ход реакции, так что старое определение Берцелиуса, без сомнения, верно, по крайней мере в отдельных случаях.

Следует подчеркнуть, что катализатором всегда является *вещество*. Было бы неправильно говорить, например, о каталитическом действии света.

Когда говорят, что катализатор не принимает участия в реакции, подразумевают, что после реакции он находится качественно и количественно в том же состоянии, что и до реакции. Поэтому катализатор не включают в уравнение химической реакции. Кроме того, нет необходимости использовать его в каком-либо определенном стехиометрическом соотношении с реагентами. Иногда достаточно ничтожно малого количества катализатора, чтобы вызвать реакцию: 0,1 мг коллоидной платины вызывает выделение примерно 1 см³ кислорода в 1 мин из раствора перекиси водорода, при этом ее каталитическое действие не уменьшается даже после выделения 10 л газа.

Катализаторы ускоряют или вызывают только термодинамически возможные реакции, т. е. реакции, протекающие самопроизвольно с уменьшением свободной энергии в сторону установления равновесия. Существуют катализаторы (MnO₂, щелочи), которые ускоряют превращение озона в кислород, но не может существовать катализатора, который превращал бы кислород в озон. При действии такого катализатора должна была бы создаваться энергия, что противоречило бы первому принципу термодинамики (так как катализатор находится после реакции в том же состоянии, что и до реакции). По той же причине катализатор (поскольку он не изменяет термодинамические активности реагентов) не может сдвигать химическое равновесие (не может изменять константу равновесия K), так как и в этом случае должна была бы создаваться энергия (поскольку $\Delta G^0 = -RT \ln K$, см. стр. 196). Следовательно, если катализатор увеличивает скорость реакции, которая протекает с установлением химического равновесия, он должен увеличивать также и скорость обратной реакции (поскольку $K = k_1/k_{-1}$, см. стр. 169).

Изучение реакций, протекающих как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов, раскрыло важную сторону механизма их действия, которое заключается в том, что *катализаторы уменьшают энергию активации реакций*. Например, известно, что энергия активации гомогенной реакции в газовой фазе — разложения иодистого водорода $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ — равна 44,3 ккал/моль (стр. 276). Энергия активации этой реакции, проводимой в присутствии металлического золота в качестве катализатора (гетерогенный катализ), равна 25 ккал/моль, а в присутствии платины — только 14 ккал/моль. Энергия активации некаталитического разложения перекиси водорода в водном растворе равна 18 ккал/моль. В присутствии платины энергия активации этой реакции уменьшается до 12 ккал/моль, в то время как фермент *каталаза*

снижает энергию активации до 5,5 ккал/моль. Из этих примеров следует, что действие катализатора носит не энергетический (термодинамический), а кинетический характер.

Кинетика каталитических реакций иногда отличается от кинетики соответствующих некаталитических реакций. Так, разложение иодистого водорода (которое, как известно, происходит по кинетическому уравнению второго порядка) на поверхности металлических катализаторов становится реакцией первого порядка. Такие наблюдения приводят к выводу, что в присутствии катализатора механизм реакции меняется, т. е. *катализатор принимает участие в реакции*. В органической химии известны многочисленные случаи, когда разные катализаторы вызывают различные реакции одних и тех же веществ. Многие катализаторы обладают *специфическим действием*, т. е. они действуют только на определенную группу веществ или даже на одно-единственное вещество. К их числу относятся ферменты (см. ниже). Все эти наблюдения подтверждают вывод, что катализатор непосредственно участвует в реакции и что между катализатором и субстратом происходит химическое взаимодействие (под *субстратом* понимают вещество, на которое действует катализатор).

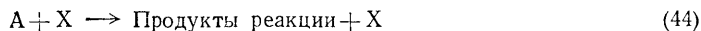
Кинетические измерения подтверждают точку зрения на участие катализатора в химических реакциях. Рассмотрим простой случай гомогенной реакции первого порядка ($A \rightarrow$ Продукты реакции), соответствующий кинетическому уравнению

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (42)$$

В том случае, когда эта реакция катализируется веществом X (в малой концентрации), скорость реакции пропорциональна концентрации [X]. Следовательно,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_c[X][A]. \quad (43)$$

Это уравнение имеет вид уравнения второго порядка. Действительно, реакция отличается от бимолекулярной реакции



только тем, что X, согласно определению катализатора, имеется как в левой, так и в правой части стехиометрического уравнения (поэтому обычно не включается в стехиометрическое уравнение). В ходе одного опыта, в котором концентрация [X] остается постоянной, реакция следует кинетике первого порядка по отношению к A с константой скорости $k' = k_c[X]$. Константа k_c , названная *каталитической константой* реакции, может быть оценена из большого числа определений константы k' , проведенных при различных концентрациях [X]. Константа k_c является мерой активности катализатора.

Легко видеть, что эти соображения могут быть распространены также на реакции второго и третьего порядка.

Согласно вышеизложенному, катализатор может быть определен как вещество, которое участвует в химической реакции и регенерируется после каждой элементарной реакции, или как вещество, концентрация которого учитывается в кинетическом уравнении, хотя его в стехиометрическом уравнении не указывают. Поскольку катализатор изменяет энергию активации реакции, он изменяет и механизм реакции (что равносильно утверждению о его химическом участии в реакции).

Число и разнообразие каталитических реакций практически неограниченны. Каталитические реакции известны для всех классов веществ. Многие важные промышленные процессы основаны на каталитических реакциях.

Различают две большие группы каталитических реакций: *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. В первой группе реакций катализатор и субстрат образуют одну фазу, обычно жидкую. Во второй группе реакций катализатор является твердым, а субстрат — жидким или газообразным. Третья группа каталитических реакций — *ферментативные реакции* — охватывает процессы,

исключительно важные для животных и растительных организмов. Участвующие в этих реакциях катализаторы — *ферменты* — являются органическими соединениями (белки) с огромными молекулами (макромолекулы), вырабатываемыми живыми клетками.

Бесконечное разнообразие катализаторов и субстратов показывает, что каталитические реакции могут иметь самые различные механизмы. Во многих случаях, особенно в гомогенном катализе, механизмы этих реакций известны.

Гомогенный катализ. Катализаторами огромного большинства реакций этой группы являются кислоты и основания. В настоящее время в результате обстоятельных кинетических исследований установлено, что в реакциях, катализируемых кислотами, субстрат ведет себя как основание, а промежуточный продукт является его сопряженной кислотой (см. стр. 246). В реакциях, катализируемых основаниями, субстрат ведет себя как кислота, отдавая катализатору протон. После каждой элементарной реакции катализатор — кислота или основание — регенерируется. Большинство этих реакций относится к области органической химии.

Ферментативными реакциями являются реакции гидролиза, гидрирования и дегидрирования (присоединение водорода к молекулам субстрата или отщепление водорода от его молекул), реакции окисления (перенос электронов), реакции переноса групп фосфорной кислоты и органических групп. Резко выраженная специфичность ферментов указывает на то, что между ферментом и молекулой субстрата образуются химические соединения, благодаря которым последние активируются (теория Михаэлиса и Ментена, 1913). Исследованием ферментативных реакций занимается биохимия.

Гетерогенный катализ имеет широкое и важное применение в промышленности. Гетерогенный катализ особенно часто используется в реакциях окисления (пример: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$), в реакциях восстановления или гидрирования (пример: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$), в реакциях дегидрирования (осуществляемых в нефтехимической промышленности с использованием в качестве катализаторов платины, окиси хрома или сульфида молибдена) и в реакциях разрыва молекул углеводородов нефти (крекинг) в присутствии катализаторов кислотного характера (окись алюминия, алюмосиликаты).

Твердые катализаторы тем активнее, чем больше их поверхность, т. е. чем они больше измельчены, и чем ниже температура их получения и последующей обработки. Так, катализаторы из металлического никеля, используемые в реакциях гидрирования, представляют собой пиррофорные порошки, полученные восстановлением окиси никеля NiO водородом примерно при 300° . При нагревании примерно до 700° эти катализаторы полностью теряют активность, поскольку атомы на их поверхности перестраиваются в более устойчивое состояние. На основании этих и других аналогичных наблюдений был сделан вывод, что в реакции принимает участие не вся поверхность катализатора, а только определенные *активные центры* (Тейлор, 1926). Последние представляют собой негомогенные области кристаллических решеток (Рогинский, 1930), например грани или углы субмикроскопических кристаллов. Активность определенных катализаторов в значительной степени увеличивается при введении небольших, но строго контролируемых добавок других веществ, называемых *проторами*. Примером является катализатор для синтеза аммиака, состоящий из металлического железа и примерно 2% алюмината калия.

Давно известно, что химическая реакция при гетерогенном катализе происходит во внешнем слое молекул, адсорбированных на поверхности катализатора (Лэнгмюр, 1916) или точнее на активных центрах катализатора. Различают два типа адсорбции: *адсорбцию вандерваальсовыми силами* при низкой температуре и *активированную адсорбцию*, или *хемосорбцию*. Последний процесс, единственно важный при гетерогенном катализе, состоит в обра-

зовании химических соединений между молекулами реагентов и поверхностными атомами катализатора. Теплоты, выделяющиеся при вандерваальсовой адсорбции, малы (около 4 ккал/моль для таких газов, как O_2 , CO и N_2 на Cr_2O_3 при -183°), но достигают значения обычных теплот реакции при хемосорбции (50 ккал/моль для O_2 на Cr_2O_3 при 0°). Вандерваальсова адсорбция осуществляется мгновенно, тогда как хемосорбция происходит медленно, но ее скорость возрастает с температурой. Другими словами, для хемосорбции необходима энергия активации.

Химические реакции протекают как между различными молекулами, хемосорбированными соседними центрами катализатора, так и между хемосорбированными молекулами одного из реагентов и молекулами второго реагента, поступающими из газовой фазы. Силы, принимающие участие в хемосорбции, настолько значительны, что вызывают разрыв таких молекул, как H_2 на свободные атомы, которые остаются связанными с поверхностью металлических катализаторов.

В обычной каталитической реакции продукты реакции десорбируются с катализатора и диффундируют в массу газа (или жидкости), а их место тотчас же занимают молекулы реагентов, которые повторяют тот же элементарный процесс. Таким образом, один активный центр поверхности катализатора превращает большое количество молекул реагента. Некоторые вещества, например сероводород H_2S , фосфин H_3P и различные соединения азота, прочно закрепляются на поверхности катализаторов (металлов), блокируя активные центры и тем самым замедляя каталитический процесс (*отравление катализаторов*).

Упражнения

1. Изотоп углерода с атомным весом 11 радиоактивен и имеет период полураспада 20,5 мин. Рассматривая процесс радиоактивного распада как реакцию первого порядка, вычислите константу скорости.

2. Константа скорости мономолекулярной реакции $k_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислите время, за которое начальная концентрация реагента уменьшается на одну четверть.

3. Чистая окись азота(V) первоначально содержится в сосуде при 35° и 0,100 атм. Константа скорости реакции разложения на кислород и N_2O_4 равна $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Вычислите парциальное давление кислорода через 10 мин, 1 час и 24 час.

4. Константа скорости реакции первого порядка равна $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Начальная концентрация реагента составляет 1,6 моль/л. Вычислите первоначальную скорость реакции в моль/л·сек и в моль/л·мин.

5. Константа скорости реакции второго порядка типа $A + B \rightarrow$ Продукты реакции $k_2 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а начальные концентрации $[A]$ и $[B]$ равны соответственно 0,2 и 0,4 моль/л. Вычислите первоначальную скорость реакции.

6. В реакции термического разложения ацетальдегида CH_3CHO при 500° время полураспада равно 500 сек при начальном давлении 350 мм рт. ст. и 390 сек при 450 мм рт. ст. Определите порядок реакции.

7. Скорость реакции окиси азота NO с водородом возрастает прямо пропорционально квадрату парциального давления NO , если парциальное давление H_2 постоянно, и прямо пропорционально парциальному давлению H_2 при постоянном парциальном давлении NO . Определите порядок реакции.

8. Реакция типа $A + B \rightarrow$ Продукты реакции может протекать в отсутствие катализаторов, но может быть ускорена и каталитически. Укажите, в каком случае скорость реакции изменяется в зависимости от температуры в большей степени и в каком — в меньшей степени.

9. Константа скорости реакции второго порядка равна $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25° и $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 50° . Вычислите энергию активации.

(Ответы см. на стр. 792.)

Ч А С Т Ь II

ЭЛЕМЕНТЫ
И ИХ СОЕДИНЕНИЯ



1. ПРЕДМЕТ И РАЗДЕЛЫ ХИМИИ

Предмет химии. Химия — наука о *веществах* (определение веществ см. на стр. 21). Область химии ввиду возможности существования практически неограниченного количества веществ исключительно обширна, причем она непрерывно расширяется и углубляется.

Вещества изучаются с многих точек зрения. Химики занимаются изучением природных веществ, получают их искусственным путем в лаборатории и промышленности, изучают строение и физические свойства веществ, превращают их в новые вещества при действии различных физических факторов или в результате реакций с другими веществами, изучают их действие на живые организмы и т. д. Изучением веществ с этой точки зрения занимается *описательная химия*. Параллельно с ней позднее стала развиваться другая дисциплина — *физическая химия*. Перед последней стоит цель систематизировать и обобщить все наблюдения, явления и законы, установленные в результате изучения индивидуальных веществ и их превращений. Эти две области химии тесно связаны между собой, так как основой химических теорий является наблюдение за поведением веществ, а понять их поведение невозможно без знания химических теорий, основанных на законах и теориях физики. Именно поэтому полезно с самого начала изучения химии заняться одновременно как описательной, так и теоретической стороной этой науки, которые для ясности излагаются в этой книге отдельно.

Неорганическая и органическая химия. Вот уже больше 150 лет химию подразделяют на *органическую*, которая занимается изучением соединений только одного элемента — углерода, и *неорганическую*, охватывающую соединения всех остальных элементов.

К 1800 г. из органических веществ были известны только те, которые извлекали из живых организмов. Поэтому считалось, что такие вещества могут образоваться только в живых организмах. Однако скоро стали получать органические вещества из неорганических соединений. Впервые таким путем была синтезирована мочеви́на (Вёлер, 1828). В настоящее время большинство веществ, изучаемых органической химией, получено синтетическим путем. По своему строению и свойствам они сильно отличаются от веществ, встречающихся в природе.

Хотя причины, вызвавшие разделение описательной химии на две дисциплины, давно исчезли, это разделение сохранилось из практических соображений. В первую очередь число органических соединений (считается, что их около 1 750 000) гораздо больше числа неорганических соединений, которых вместе со всеми солями насчитывается не больше 500 000. Включение соединений углерода в число соединений остальных элементов затруднило бы ясное и простое описание обоих классов соединений. Кроме того, органические вещества часто отличаются от неорганических по своим свойствам и структуре. Кроме того, методы, применяемые в обеих этих областях химии, также различны. Органические вещества образуют огромную единую систему, что и оправдывает их отдельное изучение. Как будет видно далее, между органической и неорганической химией не существует резкой границы. Элементарный углерод, а также его окиси и кислородные кислоты изучаются по старой тра-

диции в неорганической химии. Областью собственно органической химии является изучение соединений углерода с водородом — углеводородов, а также всех их производных, образующихся путем замещения атомов водорода в углеводородах другими атомами.

Классификация веществ. Металлы и неметаллы. Логической классификацией химических элементов является та, которая представлена периодической системой (стр. 53), основанной на строении электронных оболочек атомов. Эта классификация будет использована в данной книге.

Независимо от этого уже давно стало обычным подразделять элементы на *металлы* и *неметаллы*, из которых легче можно охарактеризовать металлы. Металлы как в твердом, так и в жидком состоянии (но не в газообразном) обладают некоторыми общими, совершенно определенными свойствами. Они хорошо проводят электрический ток и тепло и непрозрачны. Металлы без каких-либо химических превращений не растворяются ни в одном растворителе, за исключением других металлов. Неметаллы плохо проводят тепло и электрический ток. Обычно они прозрачны и многие из них растворяются в углеводородах и других органических растворителях. Кроме того, металлы, теряя электроны, имеют склонность к образованию положительных одноатомных ионов, а их окиси и гидроокиси представляют собой основания. Неметаллы, присоединяя электроны, образуют отрицательные одноатомные ионы, а их окиси являются кислотами или ангидридами кислот.

Неметаллы находятся лишь в главных группах периодической системы элементов. Переходные элементы, а также лантаниды и актиниды являются металлами. В главных группах периодической системы неметаллы расположены справа и в верхних рядах (см. ту часть периодической системы, которая обведена рамкой; стр. 56—57).

Понятие металл, несомненно, полезно, так как соответствует некоторым хорошо изученным химическим и физическим свойствам, тем не менее в отдельных случаях некоторые элементы нельзя включить в ту или иную группу с полной уверенностью. Существуют такие элементы, как теллур, мышьяк, сурьма и германий, которые ведут себя и как металлы, и как неметаллы. В действительности же существуют все возможные переходы от неметаллов (электроотрицательных элементов) к металлам (электроположительным элементам), что в совершенстве отражено в периодической системе элементов.

2. НУЛЕВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Таблица 47

| Элемент | Гелий | Неон | Аргон | Криптон | Ксенон | Радон |
|-----------------|--------|--------|--------|---------|--------|-------|
| Символ | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
| Атомный номер Z | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |
| Атомный вес | 4,0026 | 20,183 | 39,948 | 83,80 | 131,30 | [222] |

Выделение инертных газов из атмосферы. Инертные газы были открыты благодаря наблюдению Релея (1894), что атмосферный азот имеет несколько более высокую плотность, чем азот, полученный при разложении соединений этого элемента (см. раздел «Азот», стр. 397). Различие в плотностях составляет всего одну тысячную, что можно было обнаружить лишь при очень точных определениях.

Рамзай * показал, что это различие в плотностях связано с присутствием в атмосферном азоте малых количеств инертного газа с более высокой плотностью, чем у чистого азота. С целью отделения этого газа Рамзай пропускал азот, полученный из воздуха, через нагретый докрасна металлический магний. Этот металл соединяется со следами кислорода, образуя окись магния MgO , а с азотом дает нитрид магния Mg_3N_2 . Оставшийся газ оказался в химическом отношении совершенно инертным. Плотность этого газа была больше плотности азота, газ имел характерный спектр, отличающийся от спектров известных элементов. Новый элемент был назван аргоном (т. е. инертный) (Рамзай, 1894). Позднее было обнаружено, что полученный таким образом аргон содержит также неон, криптон и ксенон, которые были отделены путем превращения смеси этих газов в жидкое состояние и последующей фракционированной перегонки (Рамзай, 1897).

Атмосфера содержит инертные газы в следующих количествах: He $5,2 \cdot 10^{-4}$, Ne $1,8 \cdot 10^{-3}$, Ar 0,93, Kr $1 \cdot 10^{-4}$ и Xe $9 \cdot 10^{-6}$ об.%. Таким образом, общее содержание инертных газов в атмосфере составляет приблизительно 1%. Гелий, неон, криптон и ксенон вместе взятые составляют меньше 0,25% количества аргона, содержащегося в воздухе.

Для того чтобы выделить инертные газы из атмосферы в большем масштабе, используют установку Линде для получения жидкого воздуха (стр. 143). Та часть воздуха, которая не переходит в жидкое состояние, содержит гелий и неон, так как температуры кипения этих газов ниже температур кипения остальных инертных газов из воздуха, и поэтому они труднее переходят в жидкое состояние. Полученный жидкий воздух содержит аргон и более тяжелые инертные газы. Концентрация этих газов при повторных фракционированных перегонках повышается приблизительно до 60%. Из этого концентрата оставшиеся кислород и небольшие количества азота удаляют химическим путем — реакцией с магнием, металлическим кальцием или смесью окиси кальция, магния и металлического натрия. Таким образом получают смесь аргона, криптона и ксенона, которая применяется для многих практических целей. Криптон выде-

* Уильям Рамзай (1858—1916) был профессором Бристольского университетского колледжа, затем Лондонского университета. В 1904 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

ляют из этой технической смеси путем многократной фракционированной перегонки. Труднее всего провести отделение *криптона*, так как он является промежуточной фракцией. *Ксенон* больше других инертных газов отличается от обычных атмосферных газов своим большим атомным весом.

С большим успехом в целях разделения инертных газов используют свойство активированного угля *адсорбировать* эти газы на своей огромной поверхности при низкой температуре (при охлаждении жидким воздухом). Из смеси инертных газов уголь легче всего адсорбирует газ с более высоким атомным весом, поэтому он адсорбирует сначала ксенон, затем криптон и т. д. Газы десорбируются с угля при его нагревании до комнатной температуры. Если смесь трех газов — Ar, Kr и Xe — адсорбируется полностью, то при медленном нагревании освобождается сначала Ar, затем Kr и, наконец, Xe. Богатым источником инертных газов, особенно аргона, является остаточный газ в производстве аммиака (стр. 400). При соединении азота с водородом остаточный газ сильно обогащается инертными газами.

С помощью активированного угля тем же путем, как указано выше, можно разделить также смесь неона и гелия, отделенную из неконденсирующейся фракции жидкого воздуха. Поскольку гелий переходит в жидкое состояние с большим трудом, чем другие газы, он не адсорбируется активированным углем при охлаждении жидким воздухом, в то время как неон удерживается углем.

Выделение гелия. Намного раньше, чем был получен гелий, спектр этого элемента наблюдали на Солнце (1868). Поскольку этот спектр, характеризующийся наличием в нем интенсивной желтой линии, не соответствовал ни одному известному на Земле элементу, его отнесли за счет нового элемента. Уже давно было известно, что при прокаливании или при растворении в серной кислоте некоторых минералов выделяется какой-то инертный газ. Рамзай (1895) после открытия аргона, исследуя полученный таким путем газ из урановой руды клевета, нашел, что это не аргон, а элемент, спектр которого сходен со спектром элемента, обнаруженного на Солнце.

Гелий встречается во всех минералах, содержащих радиоактивные элементы уран и торий, — монаците, торините и клевете, в которых он образуется в результате радиоактивных превращений указанных элементов. Этот важный процесс образования гелия более детально рассматривается в главе «Радиоактивность и природные радиоактивные элементы» (стр. 739).

Самым богатым источником гелия являются природные газы, выходящие из земли в различных районах земного шара и содержащие в основном метан (CH_4) и азот. Особенно подробно природные газы были исследованы в Северной Америке, где некоторые газы содержат до 1% гелия. Гелий, содержащийся в этих газах, образуется из радиоактивных элементов. Выделение гелия из природных газов основано на отмеченном выше свойстве этого элемента не адсорбироваться активированным углем, охлажденным жидким воздухом, в то время как все остальные газы, за исключением водорода, адсорбируются. Гелий легко отделить от водорода при взаимодействии последнего с кислородом с образованием воды.

Радон (эманация радия) появляется в результате радиоактивного превращения радия; радон сам является радиоактивным элементом. Характерные свойства этого элемента будут описаны вместе со свойствами радиоактивных элементов. Торий и протактиний при радиоактивных превращениях также образуют некоторые инертные газы (эманации), подобные радону. Их атомные веса отличаются от атомного веса радона (изотопы).

Атомный вес и физические свойства. Инертные газы образуют одноатомные молекулы. Это было установлено из соотношения между молярной теплоемкостью при постоянном давлении и молярной теплоемкостью при постоянном объеме C_p/C_v , которое, согласно кинетической теории газов, равно $5/3 = 1,666$ (стр. 45). Следовательно, атомные веса инертных газов равны их молекулярным весам, определяемым из их плотностей на основании закона Авогадро.

Инертные газы не имеют ни цвета, ни вкуса. Их температуры плавления кипения тем ниже, чем меньше атомный вес (см. табл. 48).

Таблица 48

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

| Свойство | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---------------------------|---------------------|--------|---------|--------|--------|------|
| Температура плавления, °С | -272,1 ^б | -248,6 | -189,4 | -156,6 | -111,5 | -71 |
| Температура кипения, °С | -269,0 | -246,0 | -185,8° | -152,9 | -107,1 | -65 |
| <i>d</i> _а | 0,17848 | 0,8990 | 1,7868 | 3,736 | 5,891 | 9,96 |

^а Вес (в граммах) 1 л газа при 0° и 1 атм.

^б При давлении 25 атм.

Из всех инертных газов гелий труднее всего сжижается, так как его температура кипения составляет всего лишь 4,40°К (см. также стр. 143).

Температура плавления гелия изменяется в зависимости от давления гораздо больше, чем температуры плавления остальных элементов. При 25,3 атм гелий плавится при 1,13°К, при 140 атм — при 4,21°К, а при атмосферном давлении его температура плавления настолько близка к 0°К, что, возможно, она не будет достигнута.

Теплоты плавления инертных газов имеют очень низкие значения: 0,0033 ккал/моль для гелия при -270° и 0,265 ккал/моль для аргона при -189°. Теплоты испарения также имеют низкие значения: 0,022 ккал/г-атом для гелия при -270° и 1,50 ккал/г-атом для аргона при -180°. Отсюда следует, что сила притяжения между атомами инертных газов очень мала.

Инертные газы относительно хорошо растворимы в воде. Так, 1 л воды при 20° растворяет 8,8 см³ He и 33,6 см³ Ar (объемы газов приведены к 0° и 1 атм). Таким образом, растворимость аргона в воде несколько выше растворимости кислорода (см. стр. 154). Растворимость инертных газов в воде, как и у всех газов, понижается с температурой и повышается с давлением. Если полученные под давлением водные растворы инертных газов охлаждать ниже 0°, то из них кристаллизуются гидраты инертных газов, состав которых указан на стр. 336. В этих гидратах атом инертного газа связан с молекулами воды вандерваальсовыми силами. Атомы инертных газов в их кристаллах связаны этими же силами (см. стр. 119).

Инертные газы имеют характеристические спектры, которые наблюдаются в газоразрядных трубках (см. стр. 64). Гелий в этих трубках дает интенсивный желтый свет, неон — красный (у неона было обнаружено около 900 линий).

Инертные газы и периодическая таблица. Рамзай открытые им первые инертные газы — гелий и аргон с атомными весами примерно 4 и 40 — поместил в периодической таблице следующим образом: гелий за водородом, а аргон после хлора. Исходя из принципа, на основе которого была построена периодическая таблица, следовало ожидать, что, кроме He и Ar, существуют и другие элементы со свойствами инертных газов: один после фтора, второй за бромом и третий за иодом. Рамзай вычислил атомные веса этих элементов (примерно 20, 82 и 129), как указано на стр. 40. Эти элементы Рамзай выделил из технического аргона.

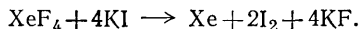
Соединения инертных газов. До недавнего времени для инертных газов считалось характерным то, что они не образуют химических соединений. Тем неожиданнее явилось открытие, сделанное Бартлеттом (1962), что ксенон с фторидом платины (VI) образует комплексное соединение (см. ниже). Вскоре после этого и другие исследователи установили, что ксенон и криптон относительно легко соединяются с фтором, образуя при этом довольно устойчивые соединения.

Ксенон при нагревании с фтором в никелевом сосуде примерно при 400° дает *фторид ксенона* XeF₄. Изменяя соотношение фтора и ксенона, аналогичным путем получили *фториды* XeF₂ и XeF₆. *Фторид криптона* KrF₄ образуется из элементов при температуре жидкого воздуха под действием тихих электрических разрядов.

Фторид ксенона(IV) образует белые кристаллы, которые при 100—140° в токе азота возгоняются без разложения. Фторид ксенона(VI) также дает летучие кристаллы

которые при 40° желтеют, но на холоду снова обесцвечиваются. Фторид криптона(IV) устойчив только при низких температурах и улетучивается примерно при —40°.

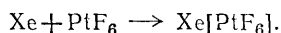
Фторид ксенона(IV) легко растворяется в водном растворе иодида калия с образованием ксенона и иода:



Реакция используется для установления состава этих соединений. Фторид ксенона(VI) растворяется в воде с образованием HF и другого растворимого соединения, которое, как полагают, представляет собой *ксеноновую кислоту* $\text{Xe}(\text{OH})_6$. Эта кислота является очень слабой. Аналогичным путем XeF_4 дает $\text{Xe}(\text{OH})_4$ — твердое вещество, которое при 30° сильно взрывает.

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что молекула XeF_4 имеет плоскую квадратную структуру. Молекула XeF_2 имеет линейную структуру. Предполагается, что связь $\text{F} - \text{Xe} - \text{F}$ образуется за счет перекрывания двух $2p$ -орбиталей (каждая имеет по одному электрону) атома фтора с одной $5p$ -орбиталью атома ксенона (занятой двумя электронами). Образующиеся в результате две молекулярные орбитали заняты четырьмя электронами.

Гексафтороплатинат ксенона образуется по реакции



$\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ — кристаллическое вещество, которое возгоняется в вакууме без разложения; водой оно гидролизуется, образуя Xe , O_2 , PtO_2 и HF.

Применение. Раньше гелий применяли для заполнения дирижаблей. Поскольку атомный вес гелия равен 4, его объем вдвое тяжелее такого же объема водорода. Тем не менее подъемная сила гелия лишь немного меньше подъемной силы водорода. Подъемная сила определяется разностью между средним молекулярным весом газов, содержащихся в воздухе (28,8), и молекулярным весом газа, заполняющего дирижабль. Таким образом, подъемная сила шара, заполненного гелием $\left(\frac{28,8-2}{28,8-4} = \frac{108}{100} = 1,08\right)$, только на 8% меньше подъемной силы шара, заполненного водородом. Преимущество гелия перед водородом состоит в том, что он не воспламеняется.

Инертные газы используют для создания инертной атмосферы при проведении химических или физических процессов, когда используемый обычно азот недостаточно инертен. Например, электрические лампы заполняют неочищенным аргоном. Для рекламного освещения широко используют трубки различных форм, заполненные неоном (темно-оранжевые) или аргоном (красные или голубые).

3. ВОДОРОД, КИСЛОРОД И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

ВОДОРОД Н

Таблица 49

| | | | |
|------------------------|--------|---------------|---------|
| Атомный номер Z | 1 | Атомный вес Н | 1,00797 |
| Молекулярный вес H_2 | 2,0158 | Валентность | I |

Распространенность в природе. Водород широко распространен во Вселенной. Спектральный анализ показывает, что он имеется на Солнце, звездах и в туманностях. В нижних слоях атмосферы водорода практически нет. В малых количествах водород был найден в некоторых газах, выходящих из земной коры.

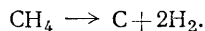
В атмосфере горячих звезд, температура которых выше 5000° , не могут существовать никакие химические соединения, и водород там находится в виде свободных атомов. В атмосфере холодных звезд содержится молекулярный водород H_2 . На поверхности земного шара водород находится в виде множества соединений, из которых самыми важными являются вода и органические вещества животных и растительных организмов. Рассмотрим молекулярный водород H_2 .

Реакции и методы промышленного получения. Известны три общих метода получения элементов из их соединений: электролиз, термическое разложение соединений и реакции замещения другим элементом, а иногда соединением.

1. *Электролиз.* При электролизе кислот и оснований в водном растворе наряду с кислородом образуется и водород. Реакции, протекающие при электролизе серной кислоты H_2SO_4 и едкого натра $NaOH$, были описаны на стр. 235. Как уже было показано, электролиты постоянно восстанавливаются в результате побочных реакций за счет воды, так что и водород, и кислород фактически получаются из воды.

На рис. 3 (стр. 24) был показан прибор, с помощью которого можно получить эти два газа. В промышленности для получения водорода иногда прибегают к электролизу едкого натра с чугунными электродами. Большие количества водорода получают в промышленности как побочный продукт в производствах хлора и едкого натра при электролизе водного раствора хлорида натрия (стр. 236 и 343).

2. *Термическое разложение.* Все химические соединения при нагревании до достаточно высокой температуры разлагаются на элементы, которые могут быть разделены, если они снова не соединяются при охлаждении. Многие соединения водорода при нагревании претерпевают подобное термическое разложение (см., например, аммиак NH_3 , арсин AsH_3 и т. д.). Здесь мы рассмотрим лишь термическое разложение при высокой температуре (700 — 1000°) соединений углерода с водородом, называемых углеводородами. Самый простой из углеводородов, метан, разлагается на углерод и водород:



Однако, помимо этой реакции, происходят и другие, в результате которых образуются более сложные углеводороды. Светильный и коксовый газы, полу-

чаемые при прокаливании углей в ретортах примерно до 1000°, содержат до 40% водорода, который образуется при разложении содержащихся в углях органических соединений (см. раздел «Углерод», стр. 490).

Для промышленного получения водорода в больших количествах чаще всего используют метод, основанный на реакции метана с парами воды примерно при 1100° в присутствии катализатора (никель на керамической основе):



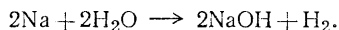
Поскольку реакция эндотермична, ее проводят в трубках из специальной стали с наружным обогревом, добавляя обычно кислород или воздух, в котором часть метана сгорает до двуокиси углерода. Кислород следует вводить в таком соотношении, чтобы реакция была экзотермичной; например,



Двуокись углерода удаляется при растворении в холодной воде под давлением, а окись углерода — по реакции конверсии (стр. 311), ведущей к образованию водорода и двуокиси углерода. Оставшиеся следы окиси углерода растворяются в аммиачном растворе хлорида меди(I), образуя комплексное соединение.

Полученный таким образом водород используют для гидрогенизации определенных органических веществ (углей, смазочных масел, жиров) и в синтезе аммиака. В последнем случае соотношение исходных газов выбирают таким образом, чтобы конечная смесь содержала точно 75 об.% H_2 и 25 об.% N_2 , необходимые для синтеза аммиака.

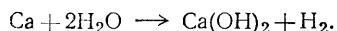
3. Реакции замещения. а. Получение водорода из воды при действии металлов. Щелочные металлы, например натрий и калий, реагируют с водой, образуя соответствующие гидроокиси и водород:



Опыты. В сосуд с водой бросают мелкие кусочки металлического натрия, которые плавятся, и образующиеся зернышки металла плавают на поверхности воды, бурно выделяя водород. Вода за ними становится щелочной по лакмусу. Кусочки металлического калия реагируют гораздо энергичнее, причем выделяющийся водород воспламеняется и горит фиолетовым пламенем.

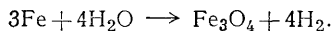
Полученный водород улавливают в стеклянный цилиндр, наполненный водой и перевернутый в сосуд с водой таким образом, чтобы в нем не осталось воздуха. Держа цилиндр в таком положении, в него быстро вносят длинными щипцами кусочек металлического натрия, завернутого в фильтровальную бумагу. Цилиндр быстро заполняется водородом.

Таким же образом реагируют и металлы II группы периодической таблицы, но гораздо менее бурно. Так, например, кальций образует гидроокись кальция и водород:



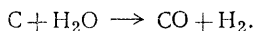
Магний с холодной водой не реагирует, но при 100° вступает в реакцию. Магний реагирует и с холодной водой, но лишь в присутствии небольших количеств ртути, которая образует с ним сплав (амальгаму). Алюминий также не реагирует с холодной водой, в то время как амальгама алюминия в этих условиях выделяет водород.

Железо с водой реагирует лишь при высоких температурах с образованием окиси:



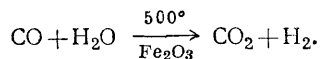
Эту реакцию осуществляют, пропуская пары воды через фарфоровую или железную трубку, заполненную железной стружкой или гвоздями, нагретыми до красного каления. Таким путем Лавуазье в 1783 г. установил состав воды.

б. Получение водорода из воды при действии неметаллов. Уголь, нагретый докрасна (примерно до 1000°), реагирует с водой с образованием окиси углерода и водорода:

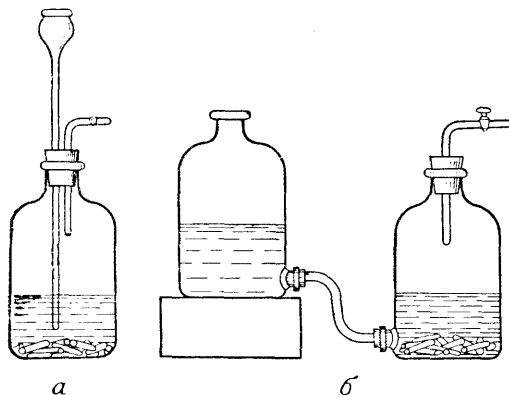


Смесь равных объемов этих двух газов, называемую *водяным газом*, в промышленности получают в больших количествах (см. стр. 478).

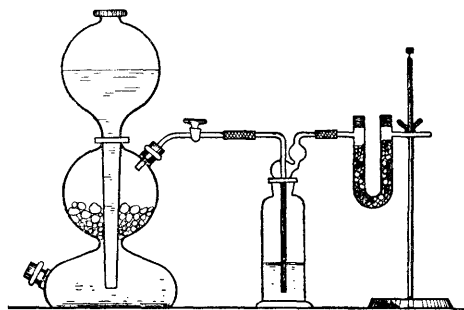
При пропускании смеси водяного газа с парами воды над *катализатором* (окисью железа) при 500° окись углерода превращается в двуокись углерода, при этом образуется также молекула водорода:



Таким образом, конечная смесь содержит 1 объем CO_2 и 2 объема H_2 . Двуокись углерода можно легко удалить из этой смеси путем растворения в воде под давлением или поглощения основаниями, например едким натром.

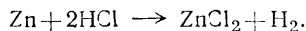


Р и с. 102. Приборы для получения газообразных веществ из твердого вещества и жидкости.



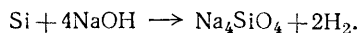
Р и с. 103. Прибор Киппа, соединенный с сосудом для промывания газа и с U-образной трубкой, заполненной осушителем.

в. Получение водорода из кислот при действии металлов. Многие металлы при реакции с разбавленными кислотами образуют соли с выделением водорода. В лаборатории водород очень удобно получать путем взаимодействия цинка с соляной кислотой, ведущего к образованию хлорида цинка и водорода:

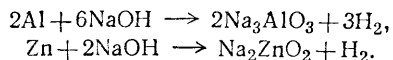


Простой прибор (рис. 102, а) состоит из сосуда, снабженного длинной воронкой, конец которой погружен в жидкость. Через эту воронку приливают кислоту. Большие количества водорода можно получать с помощью прибора, показанного на рис. 102, б. Прибор состоит из двух сосудов емкостью 1—2 л каждый с боковыми отводами в нижней части, соединенными резиновой трубкой. Сосуд, в который загружают цинк (лучше в виде палочек), закрыт пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с краном для выпуска водорода. Когда кран закрыт, под давлением выделяющегося водорода соляная кислота вытесняется в запасной сосуд, расположенный несколько выше. В этом случае кислота не соприкасается с металлом и выделение водорода прекращается. Для этой цели используют концентрированную соляную кислоту, смешанную с равным объемом воды. Прибор Киппа (рис. 103) основан на том же принципе.

г. Получение водорода из гидроксидов щелочных металлов при действии некоторых элементов. Кремний реагирует с раствором едкого натра с образованием силиката натрия и выделением водорода:



Так же реагируют металлы, растворяющиеся в гидроксидных щелочных металлов. При этом алюминий образует алюминат натрия, а цинк — цинкат натрия:



Все эти реакции замещения, как это будет указано ниже, являются ионными реакциями.

Физические свойства. 1. Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха. После гелия он труднее всех других газов переходит в жидкое состояние (см. стр. 143).

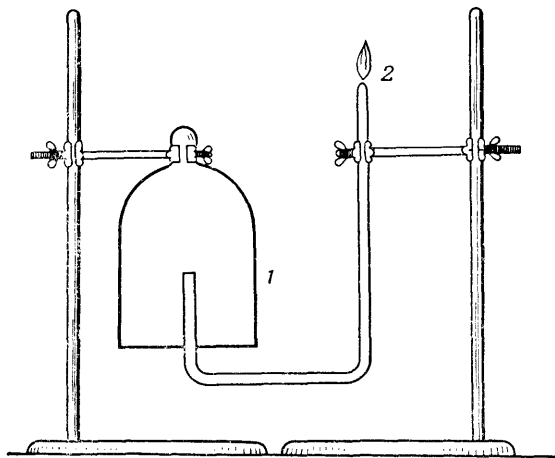
Т. пл. — $257,3^{\circ}\text{C}$ ($15,9^{\circ}\text{K}$)

Т. кип. — $252,8^{\circ}\text{C}$ ($20,4^{\circ}\text{K}$)

d (0°C , 760 мм рт. ст.) 0,08987

2. Водород — самый легкий газ. Его молекулярный вес 2. Как известно, средний молекулярный вес газов атмосферы равен 28,8, так что водород в 14,4 раза легче воздуха.

О п ы т ы. а) Вытесняя воду из какого-либо сосуда, например из стеклянного цилиндра, его заполняют водородом, как это показано на рис. 108 (стр. 318). Водород



Р и с. 104. Сифонирование водорода.

некоторое время можно хранить в сосуде, перевернутом горлом вниз. Водород, зажженный пламенем, горит. Если сосуд перевернуть горлом вверх, то водород сразу же улетает.

б) На плечи коромысла весов подвешивают горлом вниз по одному стеклянному цилиндру одинакового объема. После уравнивания весов в один из цилиндров вводят водород; это плечо коромысла поднимается. Если ввести водород и во второй цилиндр, то весы снова уравниваются.

в) С помощью прибора, показанного на рис. 104, водород можно переводить с более низкого уровня на более высокий (жидкости—наоборот). После того как колокол 1 заполнится водородом, водород проходит через стеклянную изогнутую трубку с неодинаковыми коленами, и его можно поджечь у конца трубки 2 (принимая при этом указанные ниже меры предосторожности). Когда большая часть водорода пройдет через сифон и сгорит, в колоколе образуется взрывоопасная смесь водорода с воздухом, проникшим через его горло из окружающей атмосферы. Эта смесь тоже проходит через трубку. В этот момент пламя из трубки 2 проходит через сифон в колокол, где происходит сильный, но безопасный взрыв.

3. Водород лучше всех других газов проводит тепло. Это происходит потому, что его удельная теплоемкость гораздо выше, чем у остальных газов.

О п ы т. Платиновую проволоку, нагретую электрическим током в атмосфере азота до красного каления, охлаждают до исчезновения накала, пропуская в трубку водород до удаления азота.

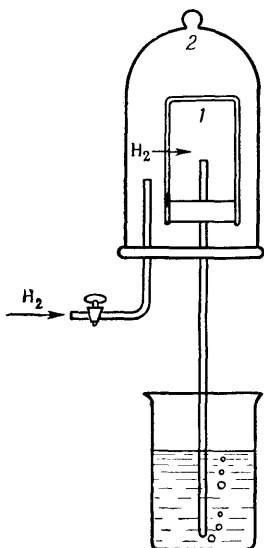
Выше было показано (стр. 44), что молярная теплоемкость двухатомных газов при постоянном объеме $C_v = 5 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$. Согласно определению, удельная теплоемкость $c_v = C_v/M$ (где M — молекулярный вес). В случае водорода $c_v = 5/2$, у азота $c_v = 5/28$. Как мы видим, для повышения температуры 1 г водорода на 1° необходимо в 14 раз больше тепла, чем для нагревания на 1° того же количества азота. Это легко понять, так как, согласно закону Авогадро, 1 г водорода содержит в 14 раз больше молекул, чем 1 г азота.

4. Водород имеет наибольшую *скорость диффузии* из всех газов как при смешении с другими газами, так и при его прохождении через мелкие отверстия или пористые стенки. Это объясняется тем, что средняя скорость теплового движения молекул водорода, как было указано (стр. 43), намного превышает скорость молекул других газов. Поскольку кинетическая энергия молекул 1 моля идеального газа для всех газов одинакова ($E = \frac{1}{2} Mu^2$), средняя скорость u молекул будет тем выше, чем меньше молекулярный вес M .

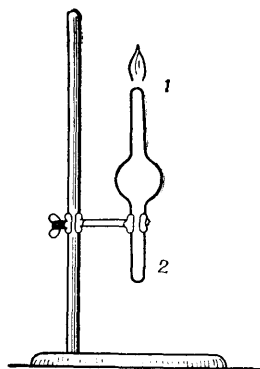
Скорость, с которой какой-либо газ проходит через небольшое отверстие, согласно известному закону физики, обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа. Поэтому водород проходит через мелкие отверстия гораздо быстрее, чем другие газы.

О п ы т ы. а) Горло стеклянного цилиндра, заполненного водородом, закрывают куском фильтровальной бумаги, затем цилиндр поворачивают горлом вверх и быстро подносят пламя к наружной поверхности бумаги. Диффундирующий через бумагу водород горит над ней.

б) Пористый глиняный сосуд 1 (рис. 105), плотно закрытый пробкой, в которую вставлена длинная стеклянная трубка, закрепляют на штативе и нижний конец трубки



Р и с. 105. Схема диффузии водорода.



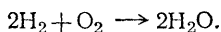
Р и с. 106. Взрывная пипетка.

погружают в стакан с окрашенной водой (играют роль манометра). Над глиняным сосудом держат стеклянный колокол 2, в который вводится водород. Через пористые стенки сосуда из колокола диффундирует водород, а из пористого сосуда в колокол диффундирует воздух. Поскольку скорость диффузии водорода больше скорости диффузии воздуха, в сосуде 1 создается более высокое давление, в результате чего из сосуда 1 через окрашенную воду в стакане выходят пузырьки воздуха. Если через некоторое время удалить колокол, то происходит обратное явление: водород из пористого сосуда 1 диффундирует наружу быстрее, чем диффундирует воздух в обратном направлении. Давление в сосуде уменьшается, и окрашенная вода поднимается по стеклянной трубке.

5. Водород очень мало растворим в жидкостях. В 1 л воды при 0° растворяется всего 21,5 см³ водорода (при 0° и 760 мм рт. ст.). Некоторые металлы при высокой температуре растворяют гораздо большие количества водорода. Например, железо растворяет 19, а палладий — до 875 объемов водорода.

Химические свойства. 1. Реакция водорода с кислородом. Смесь 2 объемов водорода и 1 объема кислорода при соприкосновении с пламенем или при

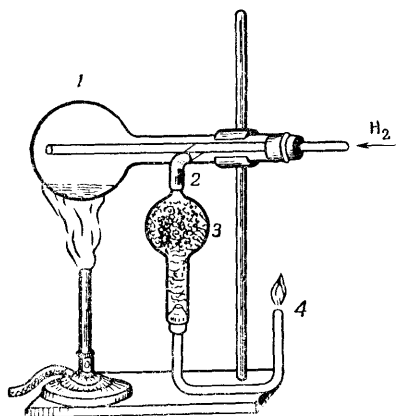
пропускании электрической искры дает сильный взрыв с образованием воды:



Механизм этой реакции описан на стр. 294.

Опыты. а) Стекланный толстостенный сосуд заполняют над ванной 2 объемами H_2 и 1 объемом O_2 и закрывают пробкой. Сосуд заворачивают в несколько кусков мокрого полотна (во избежание ранения кусочками стекла) и затем открывают, приближая горло сосуда к пламени. Происходит взрыв. Подобным образом взрывают также смеси водорода с воздухом.

б) Водород при его зажигании на конце трубки, из которой он выходит, горит почти бесцветным пламенем. Если над этим пламенем держать какой-либо холодный предмет, то на нем конденсируется образующаяся при горении вода. При проведении

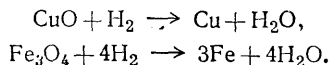


Р и с. 107. Восстановление окисей металлов (количественное определение состава воды).

таких опытов необходимо полностью удалять воздух из приборов, в которых получают водород (например, из приборов, изображенных на рис. 102—103), а также из сосудов, через которые он проходит. В противном случае в этих сосудах могут произойти опасные взрывы. Для проверки отсутствия воздуха из соответствующего прибора отбирают в пробирку пробу водорода. Затем пробирку держат открытым концом вниз и приближают к пламени. Если взрыва не происходит и водород в пробирке горит спокойно, то этим же пламенем зажигают водород у соответствующего прибора.

в) *Взрывная пипетка*. В трубку, имеющую форму, показанную на рис. 106, и открытую с обоих концов, через резиновую трубку, присоединенную к ее верхнему концу, вводят водород из стального баллона или из прибора Киппа. Затем резиновую трубку снимают и сразу же зажигают водород у верхнего конца 1 пипетки. Вскоре после этого пламя спускается в пипетку, и смесь водорода с воздухом, поступившим в пипетку через ее нижний конец 2, взрывает со звуком револьверного выстрела.

2. *Восстановление окисей*. Водород из-за своей большой склонности соединяться с кислородом разлагает многие кислородсодержащие вещества, образуя воду. Многие окиси металлов реагируют таким же образом с водородом с образованием воды и соответствующих металлов:



Опыты. а) Можно воспроизвести широко известный опыт Дюма (1843), в ходе которого он установил состав воды, используя простой прибор, изображенный на рис. 107.

Прибор состоит из колбы для перегонки 1 емкостью 25 мл, изготовленной из тугоплавкого стекла, с боковым отводом 2. Боковой отвод соединен резиновой трубкой с трубкой 3, заполненной веществом, поглощающим воду, например безводным хлоридом кальция CaCl_2 . Сосуд взвешивают с точностью до 0,01 г, помещают в него 2 г черной окиси меди(II) и снова взвешивают с той же точностью. Прежде чем присоединить к прибору, трубку 3 также взвешивают. После присоединения прибора к источнику сухого водорода, например к прибору, изображенному на рис. 103, и проверки газа на отсутствие воздуха зажигают водород в 4. Затем сосуд 1 нагревают сильным пламенем. Окись меди переходит в красную металлическую медь, а образующаяся вода частично конден-

сируется на холодной части стенки сосуда 1, из которого при нагревании ее отгоняют в сосуд 3. После охлаждения прибор разбирают и снова взвешивают сосуд 1 и трубку 3. Увеличение веса трубки 3 соответствует количеству образовавшейся воды, а потеря в весе сосуда 1 — количеству кислорода, содержащегося в этой воде. Вес водорода определяют по разности. Отношение между ними представляет эквивалент кислорода (см. стр. 29).

б) Повторяют опыт с окисью железа Fe_2O_3 . Примерно через 1 час получают порошок железа, который при разбрасывании в воздухе самопроизвольно загорается, образуя красивый дождь искр. Полученное таким образом *пирофорное железо* представляет собой очень тонкий порошок, который благодаря своей большой поверхности и высокой реакционной способности исключительно легко соединяется с кислородом воздуха.

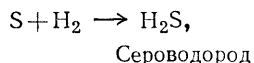
Реакции, в которых окиси или вообще вещества, содержащие кислород, частично или полностью теряют его, называются *реакциями восстановления*. Вещество, соединяющееся с кислородом, подобно водороду в описанном опыте, называется *восстановителем*. В любой реакции восстановления восстановитель окисляется. Реакция, обратная восстановлению, называется *окислением*.

3. *Реакции водорода с другими элементами*. Условия, при которых водород соединяется непосредственно с *галогенами*, неодинаковы для различных галогенов:

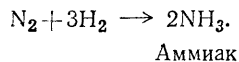


В то время как фтор бурно реагирует с водородом при любой температуре, хлор реагирует менее бурно (стр. 291), а реакция с иодом не идет до конца даже при высокой температуре (стр. 170).

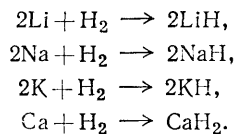
Сера медленно реагирует с водородом (стр. 367)



тогда как азот реагирует лишь при высокой температуре в присутствии катализатора (стр. 400):



Многие металлы при непосредственном взаимодействии с водородом дают гидриды. В такие реакции вступают, например, щелочные и щелочноземельные металлы:



4. *Общие химические свойства*. Водород — исключительный элемент с многих точек зрения, так как он находится в первом периоде, который, помимо него, включает лишь инертный газ гелий (табл. 6, стр. 55). Валентная оболочка *K* водорода полностью занята, когда она содержит два электрона.

Водород как одновалентный элемент обычно включается в I группу элементов. В сущности единственное сходство водорода с щелочными металлами состоит в том, что он, подобно этим металлам, образует положительный ион. Как уже было сказано, ионы водорода, например, в водном растворе уже являются не простыми протонами H^+ , а *ионами гидрония* H_3O^+ (стр. 244). Водород, помимо этих ионов, образует также и отрицательные ионы, или *ионы гидрида* H^- (например, в гидридах металлов LiH и $NaNH$).

Соединения водорода, называемые *гидридами*, делятся на три группы. а) *Ковалентные гидриды*, которые дают все элементы IV, V, VI и VII групп, а также B, Al и Ga (III группа). Большинство соединений водорода и самые важные из них (в том числе углеводороды, вода, ионы гидрония и т. д.) принадлежат к этому классу соединений. Из-за большого заряда, сосредоточенного в очень малом объеме, протон глубоко проникает в электронное облако других атомов, чем объясняется большая склонность водорода к образованию ковалентных связей. б) *Ионные гидриды* дают элементы I и II групп, например LiH и CaH_2 . в) Группа *гидридов внедрения* включает гидриды таких переходных металлов, как титан, цирконий, ванадий, вольфрам и некоторых других (см. стр. 593).

Техническое применение. После того как воздушные шары потеряли всякое значение и их стали применять лишь в области метеорологии, водород нашел основное применение в химической промышленности. Большие количества водорода используются для синтеза аммиака и при каталитической гидрогенизации органических веществ, например жиров.

Биохимические наблюдения. Молекулярный водород не является токсичным, но и не поддерживает жизнь. Животное в атмосфере водорода задыхается. В виде соединений водород входит в состав всех живых организмов. Жиры, углеводы, белки и многие другие органические вещества животных и растений содержат водород.

КИСЛОРОД O

Таблица 50

| | | | |
|------------------------|--------|---------------|--------|
| Атомный номер Z | 8 | Атомный вес O | 15,999 |
| Молекулярный вес O_2 | 31,998 | Валентность | II |

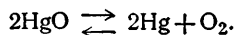
Распространенность в природе. Как уже было сказано (стр. 27), кислород — самый распространенный элемент в газообразном, жидком и твердом покрове земного шара. Его содержание составляет около 50%. Молекулярный кислород O_2 вместе с азотом и другими газами содержится в воздухе в количестве 20,94 об. % или 23,14 вес. % (см. стр. 398). В связанном виде он находится в воде H_2O в количестве 89%. Кроме того, кислород входит в состав почти всех твердых составных частей земной коры, особенно силикатов и карбонатов. Кислород является также одним из основных компонентов, входящих в состав живых организмов.

Методы получения. 1. *Извлечение из воздуха.* Кислород в промышленности получают путем фракционированной разгонки жидкого воздуха на перегонных установках с колоннами (стр. 143). Азот, давление пара которого выше (температура кипения ниже), улетучивается раньше кислорода. Таким образом получают кислород, который содержит еще азот и аргон, но может быть использован для большинства практических целей. Кислород, сжиженный обычно при 150 атм, хранят и транспортируют в стальных баллонах.

2. *Электролиз.* Одновременно с водородом (на катоде) кислород получают (на аноде) путем электролиза водных растворов кислот и оснований.

3. *Термическое разложение.* а) При нагревании соединения кислорода с другими элементами (*окиси*) разлагаются (или диссоциируют), образуя кислород и соответствующий элемент или его низшую окись.

Для получения кислорода практическое значение могут иметь лишь те окиси, которые разлагаются при относительно низкой температуре, например окись ртути(II) (см. опыт на стр. 24):



Эта реакция, впервые использованная для получения кислорода (стр. 16) Пристли и Лавуазье, относится к так называемым обратимым реакциям. При нагревании в атмосфере кислорода (или воздуха) примерно при 350° (при температуре, которая несколько ниже его температуры кипения, равной 360°) ртуть реагирует с кислородом с образованием окиси ртути(II). При более высокой температуре (примерно 500°) происходит обратная реакция — окись ртути(II) разлагается на металл и кислород.

Это поведение системы ртуть — кислород объясняется давлением диссоциации (стр. 179) окиси ртути(II), имеющим следующие значения при различных температурах:

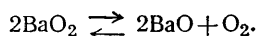
| | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 300 | 400 | 480 | 500 |
| $P, \text{ мм рт. ст.}$ | 10 | 77 | 760 | 798 |

Следовательно, при температурах ниже 480° окись ртути(II) образуется из элементов, а при более высоких температурах это соединение разлагается на элементы (в атмосфере O_2).

Температура диссоциации окисей некоторых других металлов имеет следующие значения:

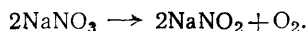
| | | | | |
|---|-------|---|-------|---|
| $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ | 182° | | | |
| $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg}$ | 480° | | | |
| $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ | 1800° | $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ | 1200° | |
| $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}$ | 2240° | $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$ | 590° | $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ 344° |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ | 3025° | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ | 1470° | $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 500° |

Перекись бария разлагается аналогичным образом на кислород и окись бария:

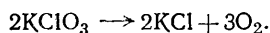


Эта реакция также обратима. При относительно низкой температуре (примерно 500°) окись бария реагирует с кислородом с образованием перекиси бария, которая при более высокой температуре (примерно 800°) разлагается на окись бария и кислород (подробно см. в разделе «Химическое равновесие», стр. 179).

б) Соли некоторых кислородных кислот при нагревании разлагаются, превращаясь в соли кислот с меньшим содержанием кислорода или вовсе лишенных его. Так, нитрат натрия приблизительно при 400° разлагается на нитрит натрия и O_2 :



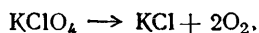
Хлорат калия также разлагается на хлорид калия и кислород:



Эта реакция является более сложной: она протекает в две последовательные стадии. При температуре несколько выше его температуры плавления хлорат калия образует перхлорат и хлорид калия:

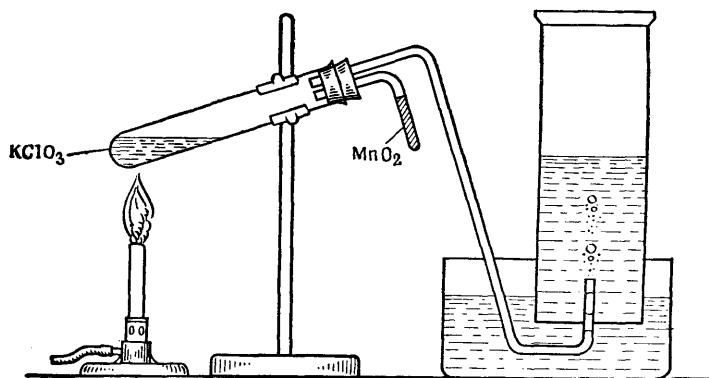


Затем при более высокой температуре перхлорат калия разлагается:



Опыт. В прочной стеклянной пробирке прибора, изображенного на рис. 108, плавят хлорат калия. При этом наблюдается лишь слабое выделение O_2 , который улавливают в цилиндре, заполненном водой и перевернутом вверх дном в ванне с водой. Пламя удаляют и трубку, содержащую небольшое количество окиси марганца(IV), поворачивают так, чтобы MnO_2 падала на расплавленную соль. Несмотря на то что температура в это время ниже, происходит сильное выделение O_2 .

Кислород распознают с помощью еловой лучинки, горячей без пламени: лучинка, внесенная в O_2 , немедленно загорается и горит сильно светящимся пламенем.



Р и с. 108. Получение кислорода из хлората калия.

После прекращения выделения O_2 и охлаждения прибора образовавшийся хлорид калия растворяют в воде и полученный раствор фильтруют. На фильтре остается то же количество окиси марганца(IV), которое было взято в начале опыта. Его можно снова использовать в подобном опыте (о *катализаторах* см. на стр. 296).

в) Удобным лабораторным методом получения небольших количеств кислорода является реакция между перекисью водорода и перманганатом калия (см. стр. 340).

Физические свойства. Кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса. В жидком состоянии он имеет темно-синюю окраску и более высокую плотность, чем вода. Кристаллы кислорода, похожие на снег, окрашены в светлосиний цвет. Спектр поглощения кислорода показывает, что в жидком состоянии и в еще большей степени в твердом состоянии две молекулы O_2 ассоциируются в молекулу O_4 .

| | |
|-------------|---------|
| Т. пл., °C | —218,9 |
| Т. кип., °C | —183,00 |
| d (г) | 1,4289 |
| d (ж) | 1,118 |

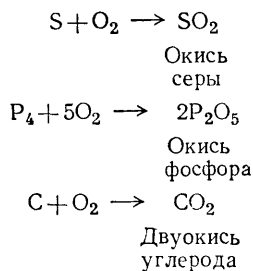
Хотя кислород мало растворим в воде, он все же растворяется лучше, чем остальные газы атмосферы. В 1 л воды при 20° растворяется 31 см³ кислорода; при низкой температуре его растворимость повышается (см. стр. 153). Благодаря растворимости кислорода в воде возможна жизнь водных животных и растений.

Молекулярный кислород O_2 является парамагнитным веществом. Это свойство редко встречается у элементов главных групп. Парамагнетизм обусловлен особым строением молекулы O_2 (см. стр. 107).

Химические свойства. Почти все элементы непосредственно взаимодействуют с кислородом с образованием окисей. Лишь галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2) и благородные металлы (Au, Pt и др.) не реагируют с молекулярным кислородом O_2 . Их окиси получают косвенным путем. Известны реакции с кислородом, в результате которых выделяются большие количества энергии: горение

с образованием светящегося пламени и выделением большого количества тепла и реакции медленного окисления, или горения, происходящие при более низких температурах. Последние реакции труднее наблюдать. Яркое горение намного более интенсивно происходит в чистом кислороде, чем в воздухе, так как в последнем случае часть тепла расходуется на нагревание азота.

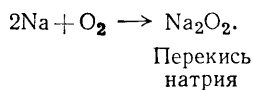
Из неметаллов особенно легко сгорают сера, фосфор и углерод:



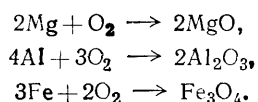
Опыты (по Шееле, 1774). В заполненные кислородом стеклянные цилиндры вводят: а) серу, нагретую в железной ложке, прикрепленной к длинной проволоке; б) кусок зажженного белого фосфора; в) кусок угля, нагретого в пламени до красного каления; г) только что погашенную свечу, фитиль которой еще тлеет в одной точке. Во всех случаях наблюдается более яркое горение, чем в воздухе.

Если в цилиндр предварительно налить немного воды, то образующиеся окиси растворяются в ней. В опыте (а) вода содержит сернистую кислоту (H_2SO_3), а в опыте (б) — ортофосфорную кислоту (H_3PO_4). Обе эти кислоты окрашивают синюю лакмусовую бумагу в красный цвет. В опытах (в) и (г) вода содержит угольную кислоту (H_2CO_3), которая с гашеной известью [гидроокисью кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$] дает нерастворимый осадок карбоната кальция CaCO_3 .

Многие металлы горят на воздухе или в кислороде с образованием окисей. Только щелочные металлы при нагревании в сухом воздухе дают перекиси:



Из щелочноземельных металлов (II группа) магний (лучше в виде проволоки) горит с яркой вспышкой. При более высоких температурах горят также алюминий, железо и другие металлы:



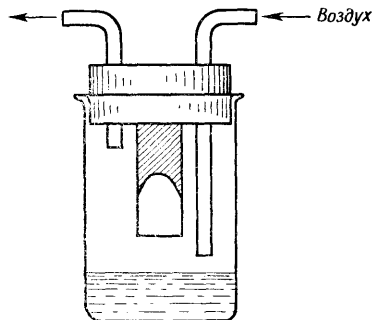
Из описанных выше опытов видно, что хотя некоторые элементы при более высокой температуре энергично соединяются с кислородом, они не реагируют с ним при низкой температуре. Для того чтобы зажечь эти элементы, их необходимо нагреть до определенной температуры — до *температуры воспламенения*, при которой начинается реакция. С этого момента реакция поддерживается за счет тепла, выделяющегося в результате окисления. Температура воспламенения плотных кусков фосфора равна примерно 60° , серы — 250° , угля (в зависимости от разновидности) — 350 — 650° . Температура воспламенения в кислороде примерно на 50° ниже, чем на воздухе.

Температура воспламенения не является вполне определенным свойством веществ. Она в значительной мере зависит от формы и степени измельчения (для твердых веществ), а также от давления (для газов). Тонкая стальная проволока, нагретая до красного каления на газовой горелке, при внесении в O_2 горит, разбрасывая красивые искры. Толстую проволоку нельзя зажечь этим способом, так как она из-за хорошей теплопроводности не нагревается до достаточно высокой температуры, необходимой для

полного сгорания. Однако окисляться могут и большие куски железа, если их нагреть до более высокой температуры. Этот способ используют в технике для «резания» толстого листового железа. После нагревания листа железа в определенном месте пламенем, дающим очень высокую температуру (кислородно-ацетиленовая сварка), в этом же месте продувают один кислород. При этом окисление продолжается и без нагревания, и лист разрезается по всему пути продувания кислорода.

С кислородом при горении реагируют не только элементы, но и многие соединения. В этом отношении особый интерес представляют некоторые соединения углерода с водородом, используемые в огромных количествах в технике в качестве топлива для получения энергии. Эти реакции рассматриваются в разделе «Углерод» (стр. 490). При сгорании соединений, содержащих углерод и водород, образуются CO_2 и H_2O .

Каталитические реакции окисления. а) Платиновую пластинку нагревают в водородном пламени или в пламени газовой горелки до красного каления. Затем пламя гасят, а пластинку продолжают держать в смеси воздуха и газа над горелкой. Пластинка, вначале несколько остывшая, снова становится красной, и от нее воспламеняется газ. Это явление впервые наблюдал Доберейнер в 1823 г.



Р и с. 109. Каталитическое окисление спирта.

Платиновую пластинку прикрепляют к пробке, через которую проходит трубка для продувания воздуха (рис. 109), например, резиновой грушей. Этой пробкой закрывают стакан, на дне которого находится немного спирта. Пластинку нагревают до красного каления и затем вносят ее в смесь воздуха с парами спирта, заполняющую стакан. Пластинка в течение всего времени продувания воздуха в стакан остается раскаленной.

Окисление в описанных выше опытах происходит на поверхности платиновой пластинки. Платина способствует реакции, но сама участия в ней не принимает; следовательно, она является *катализатором*. Подобные каталитические реакции, происходящие на поверхности катализатора, называют *гетерогенным катализом*. И, наоборот, взаимодействие двух газов в пламени, например H_2 и O_2 , представляет собой *гомогенную реакцию в газовой фазе*.

К процессам окисления, или *медленного горения*, относят ржавление железа, окисление других металлов, гниение древесины, скисание вина, а также дыхание живых организмов. Для большинства этих реакций необходимо присутствие воды. При медленном окислении выделяется то же количество тепла, что и при интенсивном горении. Однако это тепло выделяется продолжительное время и поглощается окружающей средой. Тем не менее в тех случаях, когда медленное горение происходит в большой массе вещества, тепло может накопиться и привести к интенсивному горению (самовоспламенение на складах угля, зерна, соломы, хлопка).

Техническое применение. Кислород применяется в основном для достижения высоких температур при резании и автогенной сварке металлов вместе с водородом и в особенности с ацетиленом. Аппарат для дутья кислорода и ацетилена состоит из двух концентрических трубок с узкими концами. Через внутреннюю трубку под давлением проходит горючий газ, а через наружную — кислород, также под давлением. В последние годы для повышения температур доменных печей в производстве чугуна все больше стали применять технический (85%-ный) кислород. Другое важное применение

ние кислород находит в специальных приборах, применяемых водолазами и пожарниками, а также при оживлении, искусственном дыхании и наркозе.

Биохимические наблюдения. Кислород имеет огромное биологическое значение. Теплокровные животные без кислорода погибают в течение нескольких минут. Животные с холодной кровью в этом отношении менее чувствительны, но и они не могут обходиться без этого элемента (*аэробные* организмы). Животные при дыхании потребляют кислород и выделяют углекислоту (и воду). Растения дышат так же, как и животные. В зеленых растениях в дневное время происходит и другой газовый обмен с атмосферой — ассимиляция, при которой расходуется CO_2 и выделяется O_2 . Поэтому дыхание растений на свету труднее наблюдать, а в темноте легко наблюдать поглощение O_2 и выделение CO_2 .

Лишь немногие низшие живые организмы, называемые *анаэробными*, в том числе дрожжи и некоторые бактерии, существуют при постоянном отсутствии кислорода. В них происходят некоторые химические превращения органических веществ (ферментация), в результате которых выделяется необходимая для их жизнедеятельности энергия.

Наземные животные извлекают кислород из воздуха при помощи легких или трахей. Водные животные, как уже было отмечено, пользуются кислородом, растворенным в воде, и извлекают его специальными органами (бронхами), или он поступает непосредственно через клеточные оболочки, как и у низших животных.

У высших животных кислород сначала проникает в кровь, где с красящим веществом крови — *гемоглобином* — образует легко диссоциирующее соединение *оксигемоглобин*. При кровообращении это соединение проходит через капиллярные сосуды органов тела, в которых из-за его непрерывного потребления создается очень слабое парциальное давление кислорода. В этих условиях оксигемоглобин диссоциирует на гемоглобин и кислород, который через стенки капилляров диффундирует в ткани.

Связь между молекулой O_2 и красящим веществом крови является очень слабой и осуществляется железом, содержащимся в гемоглобине. 1 г гемоглобина может связывать $1,33 \text{ см}^3$ кислорода. Взрослый человек в состоянии покоя вдыхает примерно $0,5 \text{ м}^3$ воздуха в час, и в его организме удерживается $\frac{1}{5}$ часть содержащегося в воздухе кислорода. Хотя поглощается не больше такой малой доли кислорода, входящей в легкие, его избыток ($\frac{4}{5}$) абсолютно необходим, так как он своим парциальным давлением способствует диффузии через легочные альвеолы. Человек за 24 часа фактически потребляет немного более $0,5 \text{ м}^3$ кислорода.

В тканях кислород участвует в процессах медленного окисления, в результате которых разрушаются ненужные вещества в клетках и выделяются тепло и другие формы жизненной энергии. Следовательно, кислород, потребляемый живым организмом, тесно связан с физиологическими превращениями в организме, в особенности с мышечной деятельностью. Для измерения количества потребляемого кислорода и выделяющейся одновременно углекислоты (определение основного обмена) было разработано много методов. На основании этих определений делают важные выводы о происходящих в организме химических реакциях и энергетическом обмене.

Как при дыхании, так и при гниении расходуется O_2 . Большие запасы O_2 в атмосфере со временем истощились бы, если бы не происходила его регенерация. Регенерация совершается в процессе ассимиляции в растениях, о которой упоминалось выше. Большая часть O_2 , израсходованная при дыхании и гниении, превращается в CO_2 , которая при ассимиляции полностью восстанавливает первоначальное количество O_2 . Отсюда можно заключить, что происходит *круговорот кислорода в природе*, тесно связанный с круговоротом углерода (см. стр. 488).

ОЗОН O_3

Озон — разновидность кислорода. Его молекула состоит из трех атомов.

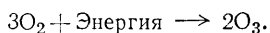
Свойство существовать в виде различных модификаций, называемое *аллотропией*, характерно также для серы, селена, теллура, фосфора, мышьяка, сурьмы и углерода. Это обусловлено различными ковалентными связями атомов соответствующих элементов.

Распространенность в природе. Озон (открытый Шёнбейном в 1839 г.) содержится в атмосфере в очень малых количествах. Если бы все газы в атмосфере находились при нормальных условиях (0° и 1 атм), они образовали бы вокруг Земли слой высотой 8 км, а парциальному давлению озона соответствовала бы высота, равная 3 мм.

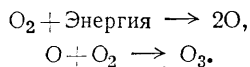
Озон образуется в верхних слоях атмосферы из кислорода под действием ультрафиолетового света, идущего от Солнца, т. е. только днем. Свет и другие причины вызывают и обратное превращение озона в кислород. Поэтому в верхних слоях атмосферы устанавливается постоянная концентрация озона с незначительными суточными изменениями. Максимальная концентрация озона, встречающаяся на высоте 22 км, составляет всего лишь $1 \cdot 10^{-6}$ об.%. У земной поверхности концентрация озона настолько мала, что не может быть определена химическими методами. Приведенные выше данные были получены путем измерения поглощения ультрафиолетового света. Широко распространенное мнение, что в хвойных лесах концентрация озона выше, чем в других местах, ошибочно.

Содержание озона в атмосфере, хотя и небольшое, сильно влияет на климат. Озон верхних слоев атмосферы поглощает ультрафиолетовый солнечный свет с длинами волн 2200—3200 Å. (Ультрафиолетовый свет с длиной волны примерно 2200 Å поглощается кислородом.) Это поглощение мешает ультрафиолетовому свету (которое вредно для живой природы) достигать земной поверхности. Кроме того, при разложении молекул озона выделяется тепло, за счет которого в верхних слоях атмосферы поддерживается сравнительно высокая температура.

Реакции образования. Реакция образования озона из кислорода происходит с поглощением энергии:



Теплота образования озона $\Delta H = +33,9$ ккал/моль (см. стр. 290). При поглощении энергии молекула кислорода распадается на свободные атомы, которые затем реагируют с другими молекулами кислорода:



Следовательно, озон может образовываться во всех физических и химических процессах, в результате которых возникают свободные атомы кислорода. К таким процессам относятся следующие:

1. *Электрические разряды в кислороде или воздухе.* Еще в XVIII в. было замечено, что при возникновении электрических искр в воздухе и электрических разрядов вблизи острых концов проводников появляется запах озона. Лучшие результаты получаются при электрических разрядах в кислороде в темноте. Таким путем обычно получают озон в лаборатории.

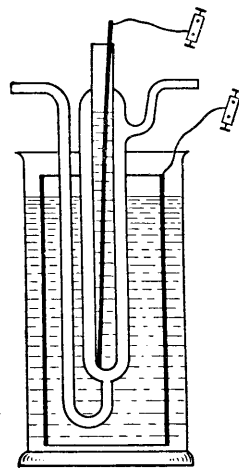
Опыты. Прибор для получения озона состоит из двух concentрических стеклянных трубок, между которыми пропускают кислород, а между стенками трубок происходят тихие электрические разряды. В озонаторе, изображенном на рис. 110, внутренняя трубка заполнена водой, и весь прибор погружен в воду. Два электрода озонатора соеди-

нены с источником электрического тока высокого напряжения (лучше с трансформатором, дающим во вторичной катушке напряжение 8000—10 000 в и силу тока примерно 0,05 а). Соединив последовательно несколько таких трубок, получают смесь кислорода и озона, содержащую не больше 10—12 об.% O_3 . Более высокие концентрации озона не получаются, так как в условиях, при которых он образуется и разлагается, создается определенная равновесная концентрация.

2. Нагревание кислорода при высокой температуре.

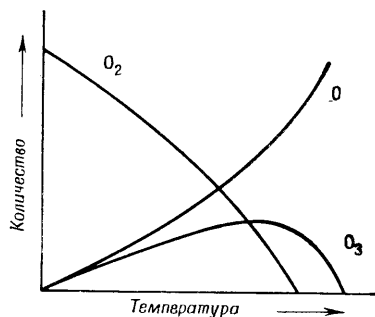
При высокой температуре молекулы кислорода O_2 , так же как и молекулы других элементов, разлагаются на свободные атомы O . Поэтому можно было ожидать, что при нагревании кислорода или воздуха при высокой температуре будет получаться озон. И действительно, при температуре около 1500° , согласно принципу Ле Шателье, в результате эндотермической реакции (стр. 170) образуется озон, причем его количество возрастает с повышением температуры. Однако содержание озона в газе не повышается до больших значений, поскольку при более высоких температурах молекулы O_3 и O_2 диссоциируют на свободные атомы O . Поэтому содержание озона сначала повышается, а затем, достигнув определенного максимального значения при температуре около 2000° , начинает понижаться. Изменение содержания трех компонентов в смеси показано качественно на рис. 111.

Нагревание кислорода при высокой температуре не может использоваться как метод получения озона, так как при охлаждении ниже 1500° озон быстро разлагается на кислород O_2 , и равновесие при низкой температуре быстро смещается в сторону образования кислорода. Тем не менее молекулы озона



Р и с. 110. Озонатор Бертелло.

Р и с. 111. Кривые, представляющие (приблизительно) равновесные концентрации молекулярного кислорода, атомарного кислорода и озона в зависимости от температуры.



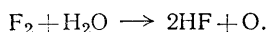
могут существовать при температурах ниже 100° , поскольку при таких температурах скорость его разложения мала (об инертности молекул см. стр. 266). Поэтому образование озона можно наблюдать только при нагревании кислорода до высоких температур и быстром его охлаждении. Например, если в жидкий кислород погрузить очень горячий предмет [например, стержень из оксидов иттрия(IV) и циркония(IV), нагретую электрическим током до температуры около 2000° , — лампу Нернста], то образовавшийся озон растворится в холодном жидком кислороде, где его можно обнаружить по синему цвету или по его характерным реакциям.

3. При действии *ультрафиолетового света* малой длины волны кислород частично превращается в озон. Поэтому и чувствуется сильный запах озона вблизи кварцевых или наполненных парами ртути ламп.

4. При *электролизе* водных растворов кислот с инертными электродами на аноде получается кислород в виде свободных атомов, часть которых образует молекулы O_2 , а другая часть соединяется с этими молекулами с образованием O_3 . При достаточно хорошем охлаждении анода (при электролизе 20%-ной

серной кислоты с платиновым анодом) образуется кислород с высоким содержанием озона.

5. *Образование озона при химических реакциях.* Во всех химических реакциях, при которых образуются свободные атомы кислорода, они частично превращаются в озон. Естественно, нельзя ожидать образования озона в таких реакциях, как разложение окиси ртути(II) или хлората калия, идущих при температурах 300—500°, при которых озон неустойчив. Однако в тех случаях, когда химическая реакция идет при низкой температуре, наряду с большим количеством кислорода всегда образуется озон. Такой реакцией является реакция фтора с водой:



Кислород, полученный путем разложения перекиси водорода при низкой температуре, также содержит небольшое количество озона. Очень неустойчивая марганцовая кислота HMnO_4 , которую получают обработкой перманганата калия KMnO_4 серной кислотой, немедленно разлагается на MnO_2 , H_2O и атомарный кислород, частично образующий O_3 .

Представляет интерес образование озона при медленном окислении фосфора на воздухе в присутствии воды (реакция аутоокисления). Механизм этой реакции описан в разделе «Фосфор» (стр. 428).

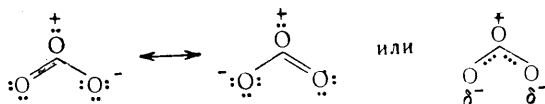
Физические свойства. Чистый озон получают из его смеси с кислородом путем превращения его в жидкое состояние при охлаждении жидким воздухом. Даже в газообразном состоянии озон имеет синеватый цвет, а в жидком —

| | |
|--------------|--------|
| Т. пл., °C | —251,4 |
| Т. кип., °C | —112,5 |
| <i>d</i> (ж) | 1,78 |

темно-синий. Озон дает полосу поглощения в красной области спектра. Он дает также спектр поглощения в ультрафиолетовой области при 2540 Å и в инфракрасной области при 4,7 и 9,15 мк. Жидкий озон имеет плотность больше плотности жидкого кислорода и смешивается с ним не в любых отношениях. В твердом состоянии озон представляет собой кристаллы фиолетового, почти черного цвета.

Озон мало растворим в воде, но легко растворяется в сероуглероде и других жидких органических веществах. Очень характерный запах озона обнаруживается при разбавлении 1 : 1 000 000. Он даже в малых концентрациях очень токсичен.

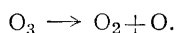
Строение озона. Тот факт, что молекула озона состоит из трех атомов кислорода, был установлен по изменению его объема при разложении (2 объема O_3 дают 3 объема O_2) и по плотности газообразного озона. Строение молекулы озона было определено на основании межатомных расстояний, измеренных с помощью метода дифракции электронов. Этим методом было установлено, что молекула озона имеет форму равнобедренного треугольника с основанием 2,26 Å и боковыми сторонами по 1,26 Å. Отсюда следует, что в молекуле имеются две ковалентные связи (длиной по 1,26 Å), образующие друг с другом угол 127°. То, что две ковалентные связи одинаковы, доказывает наличие сопряжения (резонанса, стр. 98). Между тремя атомами молекулы возможны два расположения электронов, как показывают приведенные ниже формулы. Однако ни одна из этих формул не представляет точного расположения электронов в реальных молекулах; оно является промежуточным между двумя предельными состояниями:



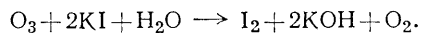
Химические свойства. 1. Как было показано выше, образование озона из кислорода происходит с поглощением энергии. Обратная реакция — разложение озона с образованием кислорода — происходит с выделением энергии, причем ее выделяется столько же, сколько поглощается при образовании озона (см. стр. 183). Поэтому озон является сильным взрывчатым веществом и в газообразном, и особенно в жидком состоянии. При работе с жидким озоном следует соблюдать меры предосторожности. Взрыв может происходить при ударе или даже внезапно, без видимой причины. Кристаллы твердого озона взрываются при -250° при простом прикосновении к ним.

Смесь озона с кислородом, подобная той, которая получается в озонаторе, не является взрывоопасной. В стеклянных сосудах при комнатной температуре эта смесь разлагается очень медленно. При контакте с металлическими поверхностями или с некоторыми твердыми веществами озон быстро разлагается. При температуре около 100° он быстро разлагается даже в отсутствие этих катализаторов.

2. Озон при низкой температуре окисляет вещества, с которыми молекулярный кислород не реагирует. Таким образом, он является сильным *окислителем*. В этих реакциях озон разлагается (с выделением энергии) на одну молекулу кислорода и один атом кислорода, причем последний соединяется с тем веществом, которое окисляется:

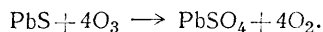


Для обнаружения и количественного определения озона используют его реакцию с иодидом калия, в результате которой выделяется иод:



Выделившийся иод определяется с помощью его реакции с тиосульфатом натрия (см. соответствующий раздел).

Озон окисляет сульфид свинца (черный), превращая его в сульфат свинца (белый):



Озон бурно реагирует с многими органическими веществами. Куски ваты, пропитанные спиртом, эфиром или скипидаром, при введении в смесь кислорода с озоном мгновенно воспламеняются. Некоторые ненасыщенные органические соединения при взаимодействии с озоном образуют *озониды*. Озон быстро разрушает каучук, поэтому его нельзя пропускать по резиновым трубкам. Он разлагает также органические красители (обесцвечивающее средство). Озон убивает микроорганизмы, содержащиеся в воздухе и воде, и в течение некоторого времени его применяли для стерилизации питьевой воды (дезинфицирующее средство). Он токсичен также и для высших организмов.

ВОДА (ОКИСЬ ВОДОРОДА) H_2O

Распространенность в природе. Вода широко распространена в природе во всех трех состояниях. В виде паров она обычно содержится в атмосфере даже при температуре ниже 0° . Эта атмосферная вода образуется в основном в результате непрерывного испарения морей под действием солнечного тепла, а также в результате транспирации растений. Ветры разносят пары воды во все стороны. Содержание воды в атмосфере изменяется в широких пределах. Воздух в районах с умеренным климатом содержит в среднем около $\frac{2}{3}$ паров воды, необходимых для его насыщения. При охлаждении воздуха может достигаться его температура насыщения, при которой жидкая фаза отделяется в виде тумана и дождя или конденсируется на поверхности твердых тел (*точка росы*).

Максимальной влажностью называют наибольшее количество паров воды, которое может содержаться в воздухе при определенной температуре. *Абсолютной влажностью* называют количество воды, фактически содержащееся в воздухе. Эти величины выражают через парциальные давления воды (в мм рт. ст.) или количество воды (в граммах), содержащееся в 1 м³ воздуха. Отсюда следует, что максимальная влажность равна *давлению насыщения* воздуха (стр. 139) при данной температуре. Воздух лишь редко и притом короткое время содержит количество паров воды, соответствующее максимальной влажности. Обычно в нем содержится меньше паров воды. Отношение абсолютной влажности к максимальной называется *относительной влажностью* и выражается в процентах. Например, относительную влажность воздуха при 20° определяют следующим образом. Из таблицы (стр. 139) видно, что давление паров воды при 20° равно 17,5 мм рт. ст. Для того чтобы определить абсолютную влажность, воздух охлаждают и отмечают температуру, соответствующую началу конденсации паров воды (так называемую *точку росы*). Предположим, что температура насыщения анализируемого воздуха в этом опыте равна 10°. Абсолютная влажность будет равна давлению паров при 10°, которое по таблице составляет 9,2 мм рт. ст. Следовательно, относительная влажность воздуха равна $9,2 : 17,5 = 0,52$, или 52%.

В описанном выше примере абсолютная влажность анализируемого воздуха составляла 9,2 мм рт. ст., а атмосферное давление — 760 мм рт. ст., т. е. 9,2 мм рт. ст. — это давление паров воды, а 750,8 мм рт. ст. — давление остальных газов. Таким образом, концентрация паров воды равна $(9,2:760) \cdot 100 = 1,21$ объема в 100 объемах воздуха. Чтобы выразить абсолютную влажность в г/м³, объем, занимаемый парами воды при 20°, приводят к 0°, пользуясь законом Гей-Люссака (стр. 35). Объем, равный 1,21 л при 20°, соответствует 1,13 л при 0° (и 760 мм рт. ст.). Согласно закону Авогадро (стр. 37), 1 моль (18 г) воды при 0° и 760 мм рт. ст. занимает объем 22,4 л. Отсюда вес 1,13 л паров воды будет равен 0,91 г. (Такой же результат получается, если исходить из плотности паров воды; 1 л насыщенных паров воды при 0° и 760 мм рт. ст. весит 0,807 г.) Следовательно, абсолютная влажность равна 9,1 г/м³.

В Бухаресте среднемесячная относительная влажность (О. в.) и абсолютная влажность (А. в.) воздуха на протяжении 50 лет (1891—1940) были следующими:

| Месяц | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| О. в., % | 84 | 80 | 71 | 61 | 60 | 60 | 55 | 54 | 58 | 70 | 80 | 86 |
| А. в., г/м ³ | 3,4 | 3,7 | 4,9 | 9,1 | 9,1 | 11,7 | 12,3 | 11,5 | 9,5 | 7,8 | 5,7 | 4,1 |

Большая часть земного шара покрыта льдом. В полярных районах вода замерзает на поверхности, образуя слой чистого льда (см. стр. 165), называемый ледяным затором. Плавающие горы льда (айсберги) отрываются от огромных льдин, находящихся у берегов Ледовитого океана. В нижней части толстых слоев снега под давлением верхних слоев происходит таяние льда (см. стр. 146). Тепло, необходимое для таяния, отбирается от самого льда, который при этом охлаждается, вследствие чего таяние приостанавливается. При уменьшении давления небольшие количества образовавшейся воды снова замерзают. Превращение отдельных кристаллов снега в плотный лед вызвано этим явлением («повторное замерзание»). Этим же объясняются пластичность и движение льдин. Когда льдина попадает в узкое место, по которому она движется, давление в ней растет, и происходит местное таяние льда, вследствие чего различные слои скользят друг по другу и льдина принимает соответствующую форму, точно так же, как и жидкость очень большой вязкости. За счет таяния, вызванного давлением, льдина делается скользкой. Под давлением скользящей льдины образуется тонкий слой воды, играющий роль смазки.

Вода ни в одной из ее природных форм не бывает чистой, так как она растворяет часть соприкасающихся с ней веществ. Самая чистая вода — это метеорная вода (дождь, снег), однако и она содержит растворенные газы и другие вещества, содержащиеся в атмосфере (кислород, азот, двуокись углерода, нитрат, нитрит и карбонат аммония, следы перекиси водорода, следы органических веществ и различную пыль). Метеорная вода, попадая на Землю, может пройти через водопроницаемые слои (почву, песок) до водонепроницаемого слоя (глина), где образует подземные озера. Подземная вода в зависимости от рельефа местности снова появляется на земной поверхности в виде родников или артезианских колодцев, образующих реки, или может быть искусственно извлечена из земли с помощью колодцев. Химический состав такой воды зависит

от земных слоев, через которые она проходила, и от продолжительности контакта с ними. Наименьшее количество растворенных веществ содержит вода горных источников, а также вода, образующаяся в результате таяния льда (примерно 50 мг твердых веществ в 1 л). Подземные воды обычно содержат большее количество веществ (обычное содержание 2 г/л), а речная вода, помимо органических веществ, содержит во взвешенном состоянии и минеральные вещества.

Родниковая и речная вода всегда содержит растворенные атмосферные газы — кислород, азот и двуокись углерода, а также некоторые катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) и анионы угольной (HCO_3^-), серной и соляной кислот. В гораздо меньших количествах содержатся ионы калия и анионы азотной и азотистой кислот. Силикаты под действием воды со временем разлагаются, и небольшая часть кремнекислоты находится в воде в коллоидном состоянии или в виде силиката калия, большая же часть остается нерастворенной и задерживается в глине.

Самая важная соль, содержащаяся в воде, — бикарбонат кальция. Вода, которая содержит его в большом количестве (*жесткая вода*), не дает с мылом пену и не размягчает сваренные в ней овощи. Бикарбонат кальция, содержащийся в воде в значительных количествах, при выходе ее на поверхность разлагается на CO_2 и нерастворимый карбонат кальция, который осаждается (образование сталактитов). То же происходит при кипячении воды (образование накипи в сосудах, в которых кипятят воду, например в паровых котлах) (см. раздел «Карбонат кальция», стр. 487).

Океанская вода имеет почти постоянный состав. Она содержит примерно 35 г солей в 1 л, из них 27 г хлорида натрия. Кроме того, в ней имеются ионы магния, калия, брома и сульфат-ионы, а также незначительные количества иода и некоторых тяжелых металлов. Концентрация солей во внутренних морях выше (Средиземное море) или ниже (Черное море), чем в океанах. Очень высокие концентрации солей, достигающие насыщения, имеются в морях, не имеющих выхода в океан, например в Мертвом море.

Минеральные воды. Вода многих родников, проходя через различные слои почвы, растворяет большие количества твердых и газообразных, причем иногда довольно редко встречающихся веществ. В некоторых случаях родниковая вода имеет высокую температуру (термические источники), достигающую 100°, поэтому в ней содержатся большие количества растворенных солей.

В зависимости от природы растворенных веществ различают следующие минеральные воды: *простые кислые источники* с высоким содержанием CO_2 и небольшим количеством твердых веществ (Дорна, Ковасна); *карбонатные источники*, воды которых содержат CO_2 и твердые вещества, особенно бикарбонаты натрия, кальция и магния (Борсек, Бузиаш, Вылчелеле, Слэник); *щелочные источники*, вода которых содержит бикарбонат натрия (Карловы Вары, Виши, Витель); *соленые источники* с водой, содержащей больше 15 г/л NaCl , очень распространенные в Румынии (Слэник, Оглинзи, Соленое Озеро, Окна-Сибулуй и др.); *горькие источники*, воды которых содержат сульфаты (иногда только сульфаты магния и натрия), а иногда, помимо сульфатов, и хлориды (Буда, Бэлцэтешти, Брязу, Амару); *железистые источники* с водой, содержащей больше 0,01% ионов двухвалентного или трехвалентного железа, особенно в виде карбонатов (Слэник, Струнга, Спа, Марианске-Лазне); *серные источники*, воды которых содержат сульфиды щелочных металлов и свободный сероводород H_2S (Пучоаса, Говора, Олэнешти, Кэлимэнешти); *иодистые источники* (Вулкана, Говора); *мышьяковые источники* (Дорна)

Чистую воду получают из природной воды путем перегонки (стр. 22). В зависимости от желаемой степени чистоты необходимо принимать и соответствующие меры предосторожности (см. стр. 206). Дистиллированная вода, полученная без особых мер предосторожности, содержит растворенные атмосферные газы. При хранении в сосудах из обычного стекла она растворяет также твердые вещества.

Синтез воды из элементов описан выше (стр. 313—314).

Физические свойства. Чистая вода бесцветна, она не имеет ни запаха, ни вкуса. В более толстом слое вода кажется окрашенной в синий цвет. В табл. 51 приведены различные свойства воды.

Таблица 51

| СВОЙСТВА ВОДЫ | См. стр. |
|---|----------|
| Температура плавления и температура кипения | 22 |
| Давление пара | 139 |
| Критические константы | 135 |
| Тройная точка | 147 |
| Удельная теплоемкость | 44 |
| Теплота испарения | 141 |
| Теплота плавления | 146 |
| Растворимость | 151 |
| Эбулиоскопическая константа | 155 |
| Криоскопическая константа | 157 |
| Удельная электропроводность | 206 |
| Диэлектрическая проницаемость | 215 |
| Электрический дипольный момент | 105 |

Температура, при которой жидкая и твердая фазы воды находятся в равновесии, т. е. температура плавления воды, при 760 мм рт. ст. принята за нуль термометрической шкалы Цельсия. Температура, при которой находятся в равновесии жидкая и газообразная фазы, т. е. температура кипения, при том же давлении соответствует 100° той же термометрической шкалы. По отношению к свойствам воды даются определения и других физических единиц, например единица измерения количества тепла (калория) основана на удельной теплоемкости воды. Единица массы (килограмм-масса) равна массе 1 дм^3 самой чистой воды при температуре 4° , при которой вода имеет максимальную плотность*.

Во многих отношениях вода является исключительной жидкостью (см., например, стр. 153 и 214). Температуры плавления и кипения воды по сравнению с соответствующими температурами соединений водорода с соседними элементами в периодической таблице необычно высокие:

| | | | | |
|---------------------------|----------------|---------------|----------------------|--------------|
| | CH_4 | NH_3 | H_2O | HF |
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | -184 | -78 | 0 | -83 |
| Т. кип., $^\circ\text{C}$ | -164 | -33 | +100 | +19,5 |
| | SiH_4 | PH_3 | H_2S | HCl |
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | -185 | -133 | -85 | -115 |
| Т. кип., $^\circ\text{C}$ | -112 | -87 | -61 | -85 |

На рис. 112 приведены температуры плавления и кипения гидридов некоторых элементов, соседних с кислородом в периодической системе. В случае H_2O , HF и NH_3 обнаруживаются аномалии, обусловленные ассоциацией их молекул за счет водородных связей.

Плотность воды по мере повышения температуры не уменьшается постепенно, как у остальных жидкостей, а имеет при 4° максимальную величину.

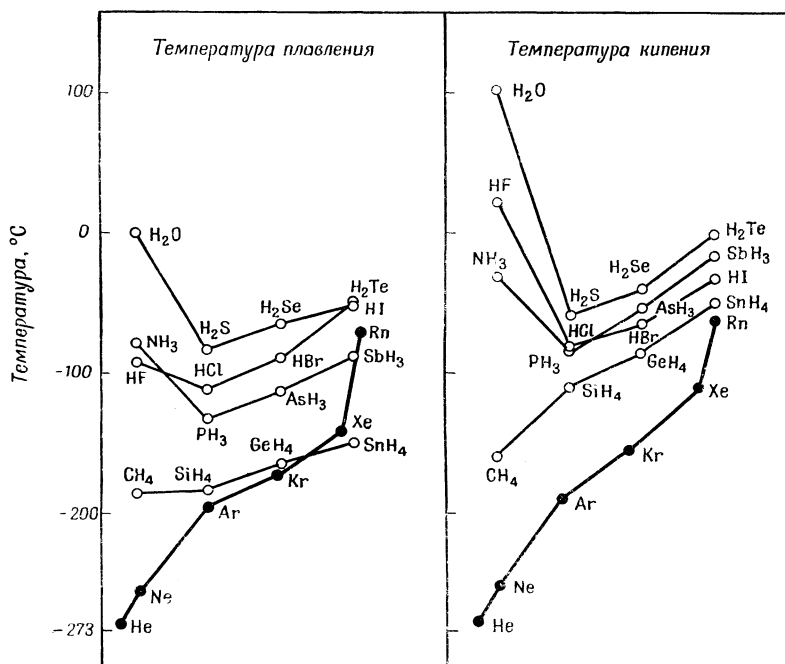
* В Международной палате мер и весов в Париже хранится килограмм-эталон, изготовленный из платины и иридия по указанному выше принципу с максимальной возможной точностью. Этот эталон и является действительной практической единицей массы, применяемой во всех странах. С помощью усовершенствованных методов взвешивания позднее было установлено, что 1 дм^3 воды при 4° в действительности весит $999,973 \text{ г.}$

Международная единица объема литр определяется как объем, занимаемый 1 кг чистой воды при 4° . «Действительный литр» несколько больше 1 дм^3 (равен $1,000003 \text{ дм}^3$). Эти расхождения для большинства практических целей не имеют значения.

Выше этой температуры, что вполне нормально, плотность воды уменьшается; плотность уменьшается также при охлаждении воды ниже 4°:

| T, °C | 0 | 4 | 10 | 15 | 20 |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| d, г/см ³ | 0,999866 | 1,000000 | 0,999727 | 0,999127 | 0,998230 |

При переходе в твердое состояние при 0° снова происходит изменение плотности. Плотность льда с температурой 0° равна 0,91; следовательно, его объем приблизительно на 10% больше равного по весу объема воды той



Р и с. 112. Температуры плавления и температуры кипения гидридов элементов IV, V, VI и VII групп, а также инертных газов.

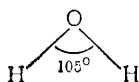
же температуры. Этим объясняется растрескивание сосудов, наполненных водой, при ее замерзании. Растрескивание происходит лишь в том случае, когда вода замерзает при атмосферном давлении с образованием гексагональных кристаллов. При очень высоких давлениях (20 000 атм) образуются другие кристаллические формы льда, отличающиеся от обычного льда. Их объем (как и у всех остальных веществ) меньше, чем объем жидкой воды.

Все эти аномалии физических свойств воды, как это будет показано ниже, вызваны явлением ассоциации молекул воды.

Аномалия плотности воды имеет большое влияние на климат планеты, а также на жизнь животных и растений. Когда вода рек, озер и морей охлаждается ниже 4°, она становится легче и не идет ко дну, а остается на поверхности, где и замерзает. Поэтому на большой глубине вода не замерзает и температура ее нижних слоев равна 4°. При этой температуре возможна жизнь. Если бы плотность льда была больше плотности воды, то по мере образования лед шел бы ко дну и океаны целиком замерзли, поскольку тепла, получаемого от Солнца в теплое время, было бы недостаточно для их оттаивания.

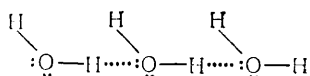
Строение молекулы воды. При исследовании спектра поглощения воды в инфракрасной области (Мекке, 1932) было установлено, что молекула воды имеет форму треугольника, что подтверждается также и тем, что ее электрический дипольный момент отличен от нуля (стр. 105). Угол между прямыми,

соединяющими ядра водорода с ядром кислорода (валентный угол кислорода), равен 105° . Расстояние O—H в жидком и твердом состоянии равно $0,99 \text{ \AA}$ (см. стр. 331).



Ассоциация молекул воды за счет водородных связей. Уже давно предполагалось, что аномалии в физических свойствах воды вызваны тем, что молекулы этой жидкости ассоциируются, т. е. соединяются между собой слабыми силами притяжения. Однако эти силы притяжения все же заметно больше, чем вандерваальсовы силы, действующие в молекулах обычных жидкостей (стр. 145). На это же указывает и отклонение от правила Трутона (стр. 142). Эта константа воды необычно велика (25,9) по сравнению с константами жидкостей с неассоциированными молекулами (21,5). Молекулярный вес воды, растворенной в органических веществах, определенный криоскопическим методом, имеет более высокое значение, чем то, которое соответствует формуле H_2O ($M = 18$), что также указывает на ассоциацию, т. е. на существование молекул $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д., находящихся в равновесии друг с другом и с молекулами H_2O . В газообразном состоянии молекулы воды не ассоциированы, так как на основании плотности паров воды при 100° известным методом (стр. 39) для воды находят обычный молекулярный вес.

Природа ассоциации молекул воды стала точно известна лишь недавно благодаря применению современных методов исследования. Два атома кислорода молекулы воды, связанные одинаковыми водородными связями, находятся друг от друга на расстоянии $2,76 \text{ \AA}$. Атом водорода, соединяющий атомы кислорода, лежит на прямой между атомами кислорода на расстоянии $0,99 \text{ \AA}$ от одного из них (ковалентное расстояние, см. выше) и на расстоянии $1,77 \text{ \AA}$ от другого (Латимер, Родебуш, 1920).

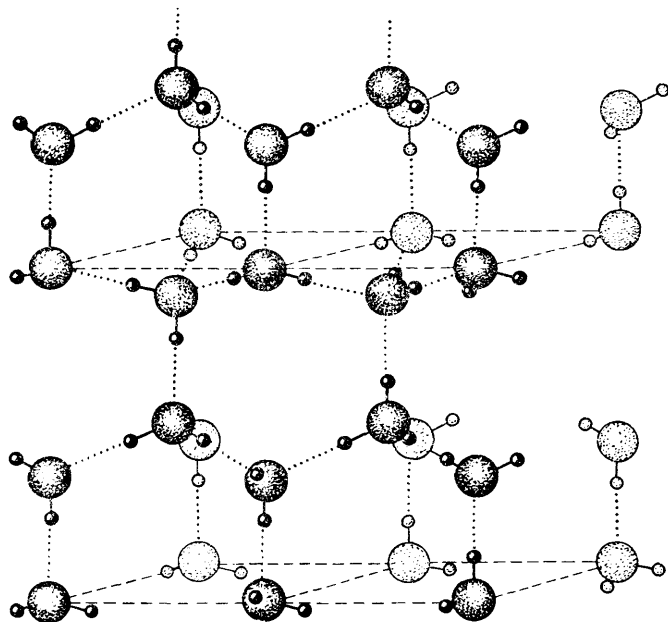


Вначале считали, что атом водорода имеет две ковалентные связи. Однако с развитием квантовомеханической теории валентности (стр. 94), допускающей существование у водорода одной устойчивой орбитали, вследствие чего он может иметь только одну ковалентную связь, было признано, что водородная связь имеет электростатическую природу. Атом водорода или точнее положительный протон оказывает сильное электростатическое притяжение на неподеленные пары электронов сильно отрицательных атомов, какими являются атомы кислорода.

Расстояние между двумя атомами кислорода, связанными водородной связью, меньше расстояния между атомами, связанными вандерваальсовыми силами. Энергия водородной связи равна $4,5 \text{ ккал/моль}$ и, следовательно, намного меньше энергии ковалентных связей (см. стр. 286), но больше энергии вандерваальсовых сил. Вещества, содержащие водородные связи, дают характерные полосы поглощения в близкой инфракрасной области колебательно-вращательного спектра. По этим спектрам можно очень точно установить существование водородных связей.

Водородными связями могут быть соединены лишь атомы сильно электроотрицательных элементов — F, O, N и Cl. Прочность связи уменьшается в указанном порядке, и в случае хлора она является очень слабой. Сера, фосфор и углерод не образуют водородных связей, а если и образуют, то очень слабые. Во многих органических веществах, содержащих OH-группу (спирты, фенолы), также встречаются водородные связи.

Каким образом ассоциируются молекулы воды за счет водородных связей, было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов льда (Бернал, 1933; Полинг, 1935). Молекулы воды расположены в кристалле тетраэдрически. Каждый атом кислорода (атомы водорода не учитываются), так же, как и атомы углерода в алмазе (стр. 118), окружен четырьмя другими атомами кислорода. Расстояние между двумя атомами кислорода равно 2,76 Å. Атомы кислорода связаны атомами водорода таким образом, как это показано на рис. 113. Расстояние $O - H$ равно 0,99 Å, а расстояние собственно водородной связи в воде равно 1,77 Å.



Р и с. 113. Расположение молекул воды в кристалле льда (по Полингу).

Как было установлено с помощью спектров комбинационного рассеяния, правильная тетраэдрическая структура воды, в которой все молекулы соединены водородными связями, устойчива лишь при очень низких температурах (-183°). При более высоких температурах часть водородных связей вследствие теплового движения молекул разрушается. Устанавливается равновесие между молекулами воды, ассоциированными за счет водородных связей, и неассоциированными молекулами. Однако и в жидкой воде водородные связи сохраняются. Считается, что вблизи температуры плавления разрушается примерно 15% общего количества водородных связей, а при 40° — примерно половина. При переходе воды в газообразное состояние разрушаются все водородные связи, поэтому вода имеет очень большую теплоту испарения (см. стр. 141). (Фтористый водород HF обладает водородными связями и в газообразном состоянии.)

Тетраэдрическое расположение молекул, как у воды, представляет собой очень рыхлую структуру. Каждый атом кислорода окружен лишь четырьмя атомами, и поэтому его координационное число равно 4 (см. рис. 113). Если бы молекулы воды были плотно упакованы (стр. 127), то их координационное число было бы равно 12, как, например, у сероводорода H_2S . Если бы вода имела такое строение, то лед должен был бы иметь гораздо большую плотность, чем наблюдается в действительности. В обычных жидкостях, например Hg , Brg_2 и CCl_4 , молекулы стремятся расположиться плотно друг к другу, как

дробинки в сосуде. Молекулы вследствие их теплового движения постоянно смещаются по отношению к своему плотному расположению. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура. Поэтому плотность при повышении температуры уменьшается (другими словами, коэффициент теплового расширения положительный). Молекулы воды, неассоциированные за счет водородных связей, более плотно упакованы, чем те, которые связаны водородными связями. Поскольку при повышении температуры число водородных связей уменьшается, происходит уменьшение объема. Это уменьшение объема между 0 и 4° превышает обычное расширение, поэтому объем уменьшается и плотность возрастает. При температуре выше 4° происходит нормальное расширение и вода имеет положительный коэффициент теплового расширения, хотя он и ниже соответствующего коэффициента обычной жидкости, например тетрахлорида углерода.

Ассоциацией молекул воды с помощью водородных связей можно объяснить и другие аномалии в ее свойствах. Интервал температуры, равный 100°, в котором вода может существовать в жидком состоянии при атмосферном давлении, такой большой потому, что в жидкой воде водородные связи, как уже было сказано, сохраняются. Сжатие льда способствует плотному расположению с меньшим объемом молекул вместо рыхлой структуры с водородными связями. Поэтому при замерзании воды под высоким давлением образуется лед другой кристаллической модификации, чем у обычного льда, и его положительный коэффициент теплового расширения и объем меньше, чем у воды. В этой модификации существует более плотное расположение молекул.

Необычно высокая диэлектрическая проницаемость воды также объясняется ассоциацией молекул воды за счет водородных связей. Высокое поверхностное натяжение воды (73 *дин/см* по сравнению с 23 *дин/см* у CCl_4) и значительное уменьшение вязкости при нагревании вызываются той же причиной.

Вода как растворитель. Вода давно является важнейшим растворителем, применяемым в технике, и такую же роль играет в природе. В ней растворяется огромное число веществ. Вода растворяет электролиты (кислоты, основания и соли), образуя растворы, в которых эти вещества содержатся в виде ионов. Она также растворяет многие неионизирующиеся соединения, как органические, так и неорганические. В водном растворе происходит большое число химических реакций. Из них особое значение имеют биохимические реакции, происходящие в живых организмах с участием органических веществ, например сахаров и белков (брожение, окисление и т. д.).

Растворимость веществ, как это было показано выше (стр. 153), обусловлена образованием слабых связей между их молекулами или ионами с молекулами растворителя. Это явление носит название *сольватации* или, если растворитель — вода, *гидратации*. В воде растворяются как нейтральные вещества, имеющие в своем составе ОН-группу и способные образовывать с молекулами воды водородные связи (слабые кислоты, многие органические вещества, спирты, сахара и т. д.), так и ионные вещества, ионы которых окружаются оболочкой из молекул воды, притягиваемых силами ион-дипольного взаимодействия (стр. 106). Степень гидратации ионов может быть определена из опытов по переносу молекул воды ионами при электролизе (стр. 215). Таким путем было установлено, что число молекул воды, связанных с различными ионами, зависит от природы этих ионов (табл. 52).

Таблица 52

ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ (В 1 Н. РАСТВОРАХ)

| Ион | Li^+ | Na^+ | K^+ | NH_4^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Sr^{2+} | Ba^{2+} | Cl^- | Br^- | I^- |
|--|--------|--------|-------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-------|
| Число молекул H_2O , связанных с одним ионом | 13 | 8 | 4 | 4 | 14 | 10 | 8 | 4 | 3 | 2 | 3 |

Как видно из таблицы, катионы гидратированы тем в большей степени, чем меньше их радиус и выше заряд. Анионы, обычно менее гидратированные, чем катионы, присоединяют молекулы воды водородными связями.

Гидраты солей. Кристаллизационная вода. Многие соединения, особенно соли, образуют с водой кристаллические вещества, называемые *гидратами*, которые содержат *кристаллизационную воду*, например:

Декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Додекагидрат двойного сульфата калия и алюминия (квасцы) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

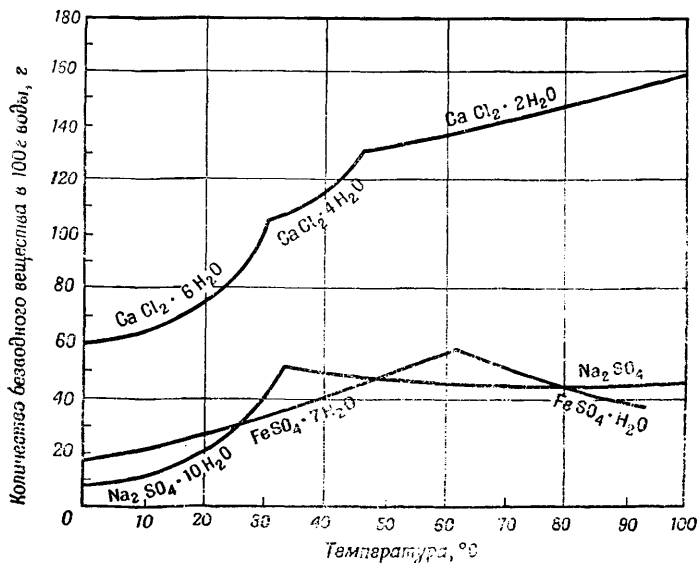
Пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Многие соли кристаллизуются из водных растворов с различным количеством кристаллизационной воды в зависимости от температуры. Так, хлорид кальция CaCl_2 дает кристаллы с 6, 4, 2 и 1 молекулой H_2O . Все эти гидраты в интервале температур, при которых они устойчивы, имеют различную растворимость.

Сульфат натрия кристаллизуется из концентрированных растворов при температурах ниже $32,383^\circ$ с 10 молекулами воды ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Выше этой температуры кристаллизуется лишь безводный сульфат натрия Na_2SO_4 . При $32,383^\circ$ декагидрат, безводный сульфат, насыщенный раствор и пары воды находятся в равновесии. Растворимость сульфата натрия при этой температуре превращения максимальна, что можно видеть из концентраций насыщенных растворов [выраженных количеством Na_2SO_4 (в граммах) в 100 г раствора]:

| 0° | 10° | 20° | 30° | $32,383^\circ$ | 35° | 40° | 50° | 100° |
|-----------|------------|------------|------------|----------------|------------|------------|------------|-------------|
| 4,5 | 8,2 | 16,1 | 28,9 | 33,2 | 33,1 | 32,5 | 31,8 | 29,8 |

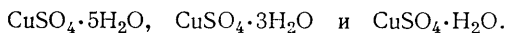
Кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, нагретые до $32,383^\circ$, «плавятся» в кристаллизационной воде, образуя пересыщенный раствор. До тех пор пока при плавлении имеется твердая фаза, так же как и при плавлении однородного вещества, например льда (см. стр. 147), температура остается постоянной. Если построить кривую растворимости сульфата натрия в воде (аналогичную кривым, показанным на рис. 69, стр. 152), то на ней будет виден значительный разрыв в точке, соответствующей температуре $32,383^\circ$ и концентрации 33,2%. Эту точку можно считать точкой пересечения кривой растворимости гидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с кривой растворимости безводного сульфата Na_2SO_4 . Если соль образует несколько гидратов, как, например, упоминавшийся выше хлорид кальция, то кривая растворимости имеет несколько точек превращения при различных температурах и концентрациях (рис. 114).



Р и с. 114. Кривые растворимости хлорида кальция, сульфата натрия и сульфата железа(II).

Давления паров гидратов. Если соль образует несколько гидратов, то тот из них, который содержит больше воды, устойчив при более низкой температуре. При нагревании он теряет воду и превращается в гидраты с меньшим количеством воды, пока, наконец, не станет безводным.

Все гидраты при постоянной температуре имеют постоянное давление пара. В качестве примера можно привести известные три гидрата сульфата меди(II):



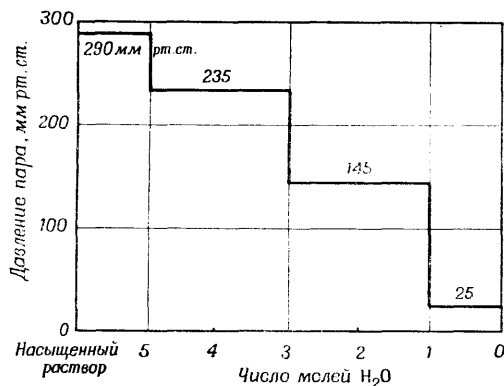
Если в сосуд, соединенный с манометром, ввести при постоянной температуре 78° насыщенный раствор сульфата меди(II) вместе с твердым пентагидратом, то давление пара будет равно 290 мм рт. ст. Время от времени образующиеся пары удаляются, но их давление остается постоянным, пока в сосуде имеется раствор. Когда же исчезают последние следы жидкости, давление пара снижается до 235 мм рт. ст. , что и является давлением пара пентагидрата. Это давление сохраняется до полного (после удаления паров воды) исчезновения пентагидрата. В этот момент давление внезапно снижается до 145 мм рт. ст. , что соответствует давлению пара тригидрата. Подобный скачок происходит и при исчезновении тригидрата (рис. 115).

Согласно правилу фаз (стр. 148), система, состоящая из двух компонентов (например, $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) и из трех фаз (первый случай: насыщенный раствор + пентагидрат + пары воды; второй случай: пентагидрат + тригидрат + пары воды; третий случай: тригидрат + моногидрат + пары воды), имеет лишь одну степень свободы:

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Отсюда следует, что давление пара системы при постоянной температуре имеет определенную величину, не зависящую от состава системы (в указанных пределах).

Опыт. Получение моногидрата сульфата меди(II). В фарфоровой чашке взвешивают точно 10 г растертого в порошок пентагидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нагревают в сушильном шкафу при $200\text{--}220^\circ$. После охлаждения в эксикаторе над серной кислотой снова взвешивают. Разность в весе соответствует потере четырех молекул воды.



Р и с. 115. Давления паров гидратов сульфата меди при 78° .

Моногидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет пепельный, почти белый цвет. Обычному сульфату меди — пентагидрату — придает цвет кристаллизационная вода. Моногидрат при хранении на воздухе притягивает влагу и снова приобретает синий цвет.

Гигроскопичность. Расплывание. Выветривание. Кусочки безводного хлорида кальция, оставленные на воздухе, поглощают из него пары воды и переходят сначала в $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, затем в $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, в $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вещества, обладающие свойством поглощать пары воды из воздуха, называются *гигроскопичными*. Оставленные на воздухе кристаллы $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обычно продолжают поглощать воду, образуя раствор: они *расплываются*. Кристаллы декагидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или карбоната натрия

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, наоборот, на воздухе теряют часть своей кристаллизационной воды. Одновременно с этим слитность кристаллов нарушается, и они превращаются в тонкий порошок: происходит *выветривание* кристаллов.

Свойство соли при хранении на воздухе расплываться, выветриваться или оставаться неизменной обусловлено двумя факторами: давлением паров воды в воздухе и давлением паров гидрата и его насыщенного раствора. Рассмотрим давления паров некоторых гидратов и их насыщенных растворов при 20° (в *мм рт. ст.*):

| | Гидрат | Насыщенный раствор |
|---|--------|--------------------|
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2,5 | 7,5 |
| NH_4NO_3 | — | 10,5 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 5,1 | 16 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 15,3 | 16,6 |

В обычный день, когда давление паров в атмосфере (абсолютная влажность, см. стр. 326), предположим, равно 14 мм рт. ст. , такие вещества, как хлорид кальция и нитрат аммония, становятся расплывчатыми, так как давления паров их насыщенных растворов ниже давления паров воды в воздухе. Они поглощают пары из воздуха до тех пор, пока образующийся раствор (разбавленный) не будет иметь такое же давление паров, как и давление паров в воздухе. И наоборот, декагидрат сульфата натрия теряет воду, переходя в безводный Na_2SO_4 , так как давление пара декагидрата больше давления паров в воздухе. Следовательно, эта соль будет подвергаться выветриванию. Пентагидрат сульфата меди устойчив на воздухе, так как он имеет более низкое давление пара, а его раствор — более высокое давление, чем давление паров в воздухе. В морозный день, когда давление паров в воздухе очень низкое, хлорид кальция и нитрат аммония не расплываются. Во влажный летний день сульфат натрия не выветривается.

Кристаллогидраты. Кристаллизационная вода является необходимым компонентом кристаллической решетки гидратов. При удалении кристаллизационной воды решетка разрушается и кристалл превращается в порошок. Выше было показано (стр. 128), что тип кристаллической решетки ионных кристаллов или точнее координационное число ионов определяется отношением радиусов катиона и аниона $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$. Когда это отношение имеет большую величину, координационные числа ионов равны 6 или 8; в этом случае возникают октаэдрические или кубические расположения ионов и нет необходимости в кристаллизационной воде. К таким веществам относятся, например, кристаллы галогенидов щелочных металлов — NaCl , CsI и др. Если радиус катиона мал по сравнению с радиусом аниона, подобная кристаллическая структура невозможна. Так, для хлорида алюминия (радиус иона Al^{3+} равен $0,50 \text{ \AA}$, а радиус хлор-иона Cl^- — $1,81 \text{ \AA}$) отношение радиусов равно лишь $0,28$, и поэтому у него была бы возможна только тетраэдрическая координация. Но, так как в нее не вместились бы все хлор-ионы Cl^- , кристалл безводного хлорида алюминия имеет слоистое строение (см. стр. 569). При соприкосновении с водой эта решетка разрушается, и образуется хлорид гексааквоалюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}3\text{Cl}^-$. Радиус иона гексааквоалюминия равен $3,3 \text{ \AA}$, так что этот ион может соприкасаться с 12 хлор-ионами Cl^- и, следовательно, образовывать устойчивую решетку.

Кристаллическая структура многих гидратированных солей была установлена с помощью дифракции рентгеновских лучей [см., например, структуру пентагидрата сульфата меди(II), стр. 686]. Во многих гидратах катион окружен определенным числом молекул воды (координационное число), с которыми он образует комплексный ион (см. стр. 708). Такие гидраты, как $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в действительности являются солями комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

К другому типу гидратированных солей относятся соли с высоким содержанием воды, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В кристаллах этих солей катионы и анионы расположены настолько редко, что они не соприкасаются и своими зарядами лишь придают устойчивость решетке, образованной молекулами воды. Температура превращения кристаллической формы такого кристалла, например $32,383^\circ$ в случае декагидрата сульфата натрия, очень близка к температуре плавления: вся решетка разрушается, и безводный сульфат натрия временно растворяется в своей кристаллизационной воде, образуя пересыщенный раствор; вскоре после этого выделяется гидрат с меньшим содержанием воды.

Гидраты газов (клатраты). Многие газообразные вещества, к числу которых относятся инертные газы (Ar, Xe, Rn), некоторые углеводороды (CH_4 , C_2H_6), галогены (Cl_2 , Br_2) и другие соединения (например, CF_4 , PH_3 , H_2S , H_2Se и CH_3Cl), дают с водой при низких температурах (а иногда лишь при высоких давлениях) неустойчивые кристаллы, которые при нагревании или понижении давления быстро разлагаются. Устойчивость гидратов инертных газов возрастает с увеличением атомного веса:

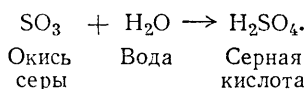
| Гидраты | Ar | Kr | Xe |
|--------------------------|----|------|-----|
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | 8 | 13 | 24 |
| $P_{\text{разл.}}$, атм | 98 | 15,5 | 1,3 |

Температура и давление разложения кристаллов гидрата метана (создающих иногда технические трудности, так как они закупоривают трубы) равны соответственно -29° и 26 атм. Октагидрат хлора ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) гораздо устойчивее (температура разложения $+9,6^\circ$, давление разложения 250 мм рт. ст.).

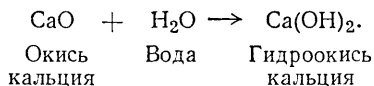
В гидратах газов действуют только вандерваальсовы силы. Большинство их гидратов имеет кубические кристаллические решетки, элементарные ячейки которых состоят из 46 молекул воды (Штакельберг, 1949). В ней имеются шесть больших пустот и две меньшие интерстициальные пустоты (диаметром соответственно 5,9 и 5,2 Å). Если обе эти пустоты заполнены посторонними молекулами, то отношение будет равно 1 посторонней молекуле (M) на $5^{3/4}$ молекул H_2O . Такое отношение было найдено для Ar, Xe, CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , SO_2 , CH_3Cl и др. Если объем посторонней молекулы больше, то заняты лишь большие пустоты решетки (отношение $M : \text{H}_2\text{O} = 1 : 7^{2/3}$), например у Cl_2 , Br_2 и CH_3Br . В случае еще больших молекул ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3I , CHCl_3) возникает новый тип решетки с элементарными ячейками, состоящими из 136 молекул H_2O и 8 интерстициальных пустот (отношение $M : \text{H}_2\text{O} = 1 : 17$).

Химические свойства воды. Вода реагирует с некоторыми неметаллами и многими металлами (см. примеры на стр. 310—311).

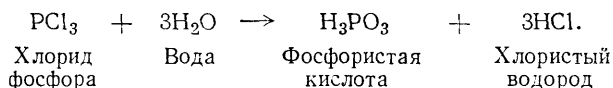
С окисями неметаллов вода реагирует, образуя кислоты, например:



С окисями щелочных и щелочноземельных металлов вода дает основания, например:



Вода взаимодействует с многими веществами путем двойного разложения (разлагаются как вещество, так и вода с образованием новых соединений), например



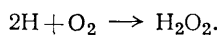
В подобных реакциях, называемых реакциями гидролиза, фактически реагируют ионы воды. Ниже будут рассмотрены многие реакции гидролиза.

Применение. Вода применяется как растворитель и как реактив в очень многих химических реакциях, имеющих большое промышленное значение. Воду используют также для мытья, для питания паровых котлов и т. д. Для некоторых случаев промышленного применения вода должна иметь определенную чистоту, поэтому ее приходится подвергать соответствующей очистке. Для снабжения населенных пунктов необходимы большие количества воды. Эта вода должна быть пригодной для питья, прозрачной, бесцветной, без запаха и вкуса. Температура воды должна составлять 8—15°, и необходимо, чтобы в ней сохранились растворенные атмосферные газы (кислород). 1 л питьевой воды должен содержать не больше 0,5 г минеральных солей. Содержание кальция в такой воде должно быть низким (мыло в ней должно давать пену). Кроме того, питьевая вода не должна образовывать осадок с сульфидом аммония (образование осадка указывает на присутствие тяжелых металлов), не должна содержать нитраты (их присутствие — признак гниения), сероводород и сульфиды, а также микроорганизмы.

Родниковая вода обычно соответствует всем этим требованиям, однако ее не хватает, и поэтому для снабжения городов часто используют речную воду. Эту воду фильтруют через огромные песчаные фильтры, задерживающие нерастворимые вещества, которые содержатся в воде во взвешенном состоянии. Сам песок микроорганизмы не задерживает. Спустя некоторое время на поверхности песка осаждается тонкий слой органических веществ, играющий роль фильтра, задерживающего микроорганизмы. Часто воду с целью стерилизации хлорируют, вводя с помощью специальной аппаратуры небольшие, точно дозированные количества хлора.

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА H_2O_2

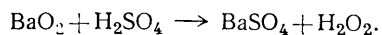
Реакции образования. Перекись водорода образуется во всех реакциях, в которых возникают свободные атомы водорода, реагирующие затем с молекулами кислорода (см. стр. 289):



Так объясняется присутствие небольших количеств перекиси водорода в пламени водородной горелки. Она может быть обнаружена, если пламя направить на кусок льда, при этом образовавшаяся перекись быстро охлаждается. Водородное пламя содержит до 0,4% H_2O_2 . Перекись водорода образуется также, если во время электролиза разбавленной серной кислоты на катод (из амальгамированного золота) направить ток кислорода. На катоде, как известно, образуются свободные атомы водорода. Небольшие количества перекиси водорода образуются также при тихих электрических разрядах в смеси водорода и кислорода в озонаторе (стр. 323) или при освещении этой смеси ультрафиолетовым светом определенной длины волны. Во всех этих условиях молекула водорода диссоциирует на свободные атомы.

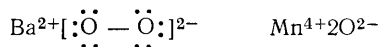
Перекись водорода образуется также при действии кислорода на палладий, насыщенный водородом, который растворен в металле в виде свободных атомов. И наконец, перекись водорода образуется во многих медленных реакциях окисления органических веществ, когда молекулы O_2 реагируют с водородом, выделяющимся из органических веществ (реакция *автоокисления*). Подобные реакции происходят под влиянием некоторых органических катализаторов, называемых *оксидазами*. Эти катализаторы относятся к группе ферментов.

Методы получения. Первый метод получения перекиси водорода (Тенар, 1818) состоит в обработке перекиси бария разбавленной серной кислотой:



Серную кислоту и воду, необходимые для этой реакции, берут в таких количествах, что получается перекись водорода 3%-ной концентрации. Образующийся совершенно нерастворимый сульфат бария отфильтровывают.

Таким же образом реагирует перекись натрия Na_2O_2 , однако другие перекиси, например MnO_2 и PbO_2 , в такую реакцию не вступают. Рентгеноструктурное исследование кристаллов истинных перекисей (щелочных и щелочноземельных металлов) показало, что два атома кислорода в них связаны друг с другом в виде перекисного иона O_2^{2-} , в то время как окиси(IV) образуются из четырехвалентных металлов и содержат ионы кислорода:



Перекись водорода в промышленности получают почти только из надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или из ее аммониевой соли, которая при нагревании с водой до $80-100^\circ$ (гидролиз) образует серную кислоту и соответственно сульфат аммония и перекись водорода (см. стр. 388).

Разбавленные растворы перекиси водорода, полученные описанными выше методами, концентрируют путем перегонки в вакууме. Для медицинских целей используются 3%-ные растворы. Обычный продажный раствор, содержащий 30% перекиси водорода, называется *пергидролом*. В промышленности получают растворы с максимальной концентрацией 60%; более концентрированные растворы нельзя транспортировать.

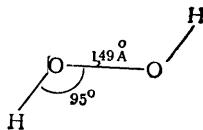
Физические свойства. Чистая перекись водорода, полученная при перегонке ее разбавленных растворов в вакууме, представляет собой вязкую бесцветную жидкость (в более толстом слое она имеет бледно-синий цвет).

| | |
|---|--------|
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | —0,46 |
| Т. кип. (28 мм рт. ст.), $^\circ\text{C}$ | +69,7 |
| d^0 (ж) | 1,4649 |
| d^0 (кр) | 1,4637 |

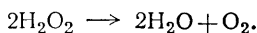
При охлаждении перекись водорода образует кристаллы, плавящиеся при температуре немного ниже температуры таяния льда, однако смесь эквимолярных количеств его с водой плавится при -51° . Температуру кипения перекиси водорода при атмосферном давлении нельзя определить непосредственно, так как начиная с 90° она разлагается. Давление пара перекиси водорода ниже давления паров воды (при одинаковых температуре и давлении), поэтому температура кипения H_2O_2 выше. На этом свойстве основано отделение перекиси водорода от воды путем фракционированной перегонки.

Перекись водорода смешивается с водой в любых отношениях. Она растворяется также в эфире, которым ее экстрагируют из смеси с водой.

Исследование кристаллов перекиси водорода с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно 1,49 Å, а углы между связями $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ составляют 95° . Связи $\text{H}-\text{O}$ находятся в двух разных плоскостях и пересекаются с прямой $\text{O}-\text{O}$ под углами 97° .



Химические свойства. 1. *Термическое разложение.* Перекись водорода обладает склонностью разлагаться на воду и кислород:



При низкой температуре разложение идет медленно. Водные растворы могут храниться длительное время, но при кипении они разлагаются в течение нескольких минут. Чистая перекись водорода и ее концентрированные растворы разлагаются бурно, причем разложение может принимать характер взрыва. Термодинамические условия этой реакции были указаны выше (стр. 182).

Различные перекиси водорода значительно ускоряют некоторые вещества, играющие роль катализаторов. Щелочи, даже в том количестве, которое растворяется из обычного стекла, ускоряют выделение кислорода. Перекись водорода разлагается также при действии многих твердых веществ, например окиси марганца MnO_2 и тонкоизмельченной платины (платиновой черни). В коллоидном состоянии, даже в очень малых количествах, платина реагирует более энергично (стр. 296).

В крови, а также в некоторых жидкостях организмов животных и соках растений содержится специфический катализатор *каталаза*, разлагающий перекись водорода. Это вещество относится к группе *ферментов*, которые являются органическими соединениями, вырабатываемыми в малых количествах живыми клетками животных и растений и играющими важную роль катализаторов в жизнедеятельности клеток. Активной составной частью каталазы является железо, связанное со сложными органическими молекулами.

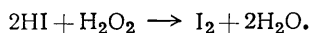
Молекула каталазы при комнатной температуре разлагает примерно 100 000 молекул H_2O_2 в 1 сек. Каталаза в организме разлагает перекись водорода, образующуюся в результате описанных выше реакций окисления, делая ее безвредной для организма.

Опыты. В три конических стакана помещают немного (на кончике ножа) окиси марганца(IV), платиновой черни и несколько капель крови соответственно. Затем к ним приливают 30%-ный водный раствор перекиси водорода. Наиболее бурное выделение кислорода с образованием пены, заполняющей стакан, происходит в стакане с кровью.

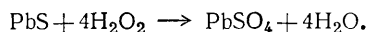
Вещества, соединяющиеся с железом, например цианид калия и сероводород, почти полностью подавляют действие каталазы. Такие вещества называют каталитическими ядами. В стакане смешивают небольшое количество крови с раствором цианида калия и добавляют H_2O_2 ; происходит слабое выделение O_2 .

Многие вещества, растворенные в водных растворах перекиси водорода, надолго задерживают ее разложение. Подобное действие оказывают кислоты, ортофосфат натрия и некоторые органические вещества, например салицилат натрия и фенацетин. Такие вещества используются в технике для «стабилизации» перекиси водорода.

2. Реакции окисления. Перекись водорода может отдавать кислород многим веществам, которые она окисляет. Следовательно, она является сильным окислителем. Раствор иодистого водорода (или иодида калия), обработанный перекисью водорода, выделяет иод:

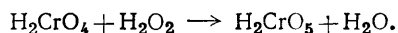


Эта реакция используется для обнаружения перекиси водорода. Черный сульфид свинца при действии перекиси водорода превращается в белый сульфат свинца:



Перекись водорода превращает азотистую кислоту HNO_2 в азотную HNO_3 , сернистую кислоту H_2SO_3 в серную H_2SO_4 , а двухвалентный ион железа Fe^{2+} в ион Fe^{3+} .

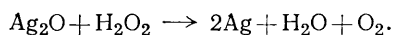
Опыт. В подкисленный серной кислотой раствор хромата или бихромата калия добавляют немного перекиси водорода и затем небольшое количество эфира. При встряхивании пробирки верхний слой эфира окрашивается образовавшейся надхромовой кислотой в темно-синий цвет:



Надхромовая кислота неустойчива. Спустя некоторое время в результате образования соединения $Cr(III)$ синяя окраска переходит в зеленую.

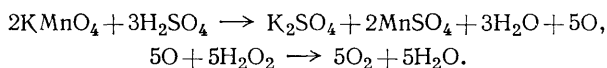
Перекись водорода окисляет многие органические вещества. На этом свойстве основано использование ее разбавленных растворов в качестве обесцвечивающего и отбеливающего средства, например для волос, перьев, мехов и текстильных волокон. Применение перекиси водорода в качестве дезинфицирующего средства в медицине также основано на ее окислительной способности. Чистая перекись водорода и ее концентрированные растворы разрушают органические вещества и вызывают ожоги кожи и слизистых оболочек.

3. *Реакции восстановления.* Интересен тот факт, что перекись водорода может отдавать свой водород определенным веществам, выделяя при этом кислород. Следовательно, она может вести себя как *восстановитель*. Так, окись серебра (бурая), осажденная из раствора нитрата серебра при добавлении NaOH, при действии перекиси водорода превращается в тонкоизмельченное металлическое серебро (черное):

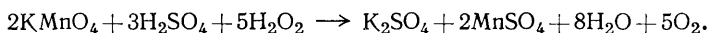


При реакции выделяется кислород, обнаруживаемый с помощью тлеющей еловой лучинки в пробирке, в которой проводили опыт.

Подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия при добавлении перекиси водорода обесцвечивается; при этом происходит бурное выделение кислорода (см. стр. 318). Перманганат калия — сильный окислитель, раствор которого, подкисленный серной кислотой, может отдавать некоторым веществам 5 атомов кислорода. Реакцию можно представить двумя отдельными стадиями:



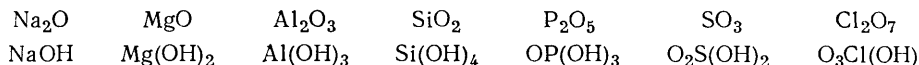
Суммарное уравнение реакции записывается следующим образом:



Эта реакция используется для количественного определения перекиси водорода. Для этой цели либо определяют количество израсходованного в реакции перманганата, либо измеряют объем выделившегося кислорода.

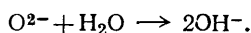
СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Кислород со всеми элементами, кроме инертных газов, дает соединения, называемые *окисями*. Известно также большое число тройных соединений — производных окисей. Из них самыми простыми и важными являются гидроксиды. В качестве примеров ниже приводятся формулы окисей и соответствующих гидроксидов элементов третьего периода:



В таких окисях металлов, как Na₂O и MgO, кислород соединен электровалентной связью в виде ионов O²⁻. При переходе в приведенном ряду слева направо возрастает заряд положительного иона и уменьшается его объем (рис. 54, табл. 18, стр. 122—123). По этой причине расстояние между положительным ионом и ионом кислорода уменьшается и последний деформируется (поляризуется) в большей степени. Начиная с элементов с валентностью 4 и более связи элемент — кислород становятся ковалентными.

Ион кислорода O²⁻ может существовать как таковой только в кристаллических решетках (в твердом состоянии). В присутствии воды он мгновенно реагирует с ней с образованием иона *гидроксила*:



В отношении гидроокисей элементов третьего и четвертого периодов следует отметить, что структуры с числом ОН-групп больше четырех, связанные с многовалентным атомом, неустойчивы. Соединения типа $P(OH)_5$, $S(OH)_6$ и $Cl(OH)_7$, называемые *ортокислотами*, не существуют, так как они очень легко теряют одну, две и три молекулы воды и переходят соответственно в обычные *кислородные кислоты* — ортофосфорную $OP(OH)_3$, серную $O_2S(OH)_2$ и хлорную O_3ClOH . Элементы пятого и шестого периодов с большим атомным объемом могут группировать вокруг себя шесть атомов кислорода, как, например, в иодной ортокислоте $IO(OH)_5$ и теллуровой ортокислоте $Te(OH)_6$.

В ряду приведенных выше гидроокисей элементов третьего периода, как и у окисей, наблюдается переход слева направо от электровалентных связей к ковалентным. Притяжение между катионом и анионом OH^- в гидроокисях одно- и двухвалентных элементов, имеющих катион большого объема и малого заряда, слабое. Поэтому такие гидроокиси, как Na^+OH^- и $Mg^{2+}2OH^-$, являются *основаниями*. Обратное явление наблюдается в случае гидроокисей многовалентных элементов (неметаллов) правой половины приведенного выше ряда, у которых положительный заряд ядра возрастает, объем катиона уменьшается и усиливается ковалентный характер связи элемент — кислород. Эти гидроокиси легко отдают ионы водорода и, следовательно, являются *кислотами*, например $HClO_4$ и H_2SO_4 . Притяжение между металлом и кислородом в $Al(OH)_3$ почти компенсирует притяжение между кислородом и водородом. Поэтому гидроокись алюминия имеет *амфотерный характер*. Она ведет себя по отношению к кислотам как основание, а по отношению к основаниям — как кислота, как это будет показано ниже. Основные свойства у $Si(OH)_4$ полностью исчезают, и сохраняются лишь кислотные свойства.

Из основных гидроокисей только гидроокиси щелочных металлов ($NaOH$, KOH) легко растворимы в воде. Гидроокиси элементов II и III групп периодической таблицы с меньшими ионными объемами образуют слоистые решетки, причем OH^- -ион сильно поляризован (из-за несимметричного распределения заряда). Вследствие этого кристаллы этих гидроокисей состоят из слоев OH^- -ионов, тесно связанных между собой водородными связями особого типа (гидроксильные связи), а катионы включены между этими слоями. Этим объясняется слабая растворимость подобных гидроокисей.

Помимо простых кислородных кислот, приведенных выше, следует отметить еще один класс кислородных кислот, образующихся (формально) из двух молекул при отщеплении молекулы воды, — так называемых *пирокислот*:



Три или более молекулы кислородных кислот могут соединяться аналогичным путем с образованием *поликислот* (см. стр. 438). Таким образом, склонность к отщеплению воды в периодической таблице возрастает справа налево и достигает максимума в IV группе [например, у $Si(OH)_4$, которая не может быть получена в чистом виде].

Переходные элементы, так же как и элементы главных групп, образуют окиси и гидроокиси. Эти соединения металлов низкой валентности имеют характер оснований [например, CuO , $Cu(OH)_2$, Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$]. Окиси переходных металлов высокой валентности имеют характер ангидридов кислот (например, CrO_3 , Mn_2O_7), дающих с водой кислородные кислоты (H_2CrO_4 , $HMnO_4$). Эти кислоты обычно устойчивы лишь в водных растворах, в то время как их соли существуют и в кристаллическом виде, например Na_2CrO_4 и $KMnO_4$.

Окиси, гидроокиси и кислородные кислоты различных элементов подробно будут описаны ниже, вместе с соответствующими элементами.

4. VII ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

ГАЛОГЕНЫ

Таблица 53

| Элемент | Символ | Атомный номер | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------|--------|---------------|-------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| Фтор | F | 9 | 18,998 | -223 | -187,9 | I |
| Хлор | Cl | 17 | 35,453 | -102,4 | -34,0 | I, III, V, VII |
| Бром | Br | 35 | 79,909 | -7,3 | +58,8 | I, III (IV), V |
| Иод | I | 53 | 126,904 | +113,7 | +184,5 | I, III, V, VII |
| Астат | At | 85 | [210] | — | — | Возможно, как у иода |

VII группа периодической таблицы содержит пять элементов — фтор, хлор, бром, иод и астат, называемых *галогенами*. Первые четыре элемента встречаются в природе. Астат получен только искусственным путем и неустойчив (радиоактивен) (см. стр. 772). Поскольку этот элемент до сих пор получают лишь в небольших количествах, его свойства еще полностью не изучены.

Элементы VII группы образуют молекулы, состоящие из двух атомов. Ни один из галогенов в природе не встречается в молекулярной форме. Это объясняется тем, что молекулы X_2 имеют очень высокую реакционную способность и стремятся переходить в более устойчивые соединения, в особенности в виде отрицательных одноатомных однозарядных ионов. Естественно, что соединения, содержащие подобные ионы вместе с положительными ионами, имеют характер солей.

Сначала мы рассмотрим молекулярные галогены, а затем — их соединения с другими элементами.

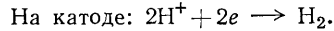
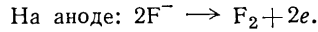
ФТОР F

Распространенность в природе. Самое распространенное соединение фтора — флюорит CaF_2 (см. стр. 115). В природе встречаются также *криолит* Na_3AlF_6 и *апатит* — двойной фосфат и фторид (или хлорид) кальция $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F \text{ или } Cl)_2$. Из этих минералов фтор попадает в почву, откуда он переходит в растения и организмы животных, содержащие небольшие количества этих элементов.

Получение фтора. Молекулярный фтор, как и другие галогены, получают из солей, содержащих фтор-ион F^- (из фторидов). У ионов фтора электрон связан особенно прочно. Единственный метод, с помощью которого может быть освобожден электрон, — это электролиз. При получении фтора встречаются некоторые экспериментальные трудности из-за его высокой реакционной способности, особенно потому, что он действует на стекло. Для этой цели используют металлические сосуды (медные или никелевые), которые более устойчивы, и графитовые аноды (рис. 116).

При получении фтора в качестве электролита используется раствор фторида калия во фтористоводородной кислоте (Муассан, 1886) или расплавлен-

ный гидрофторид калия KNF_2 (безводный фтористый водород не проводит электрический ток):

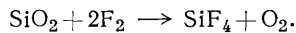


Физические и химические свойства. Фтор — газ бледного зеленовато-желтого цвета. Его реакционная способность исключительно высокая. С водородом фтор реагирует в темноте и при низкой температуре даже в жидком состоянии (при -252°) с сильным взрывом.

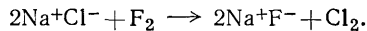
С такими неметаллами, как бром, иод, сера, фосфор, мышьяк, сурьма, углерод, кремний и бор, фтор взаимодействует на холоду с появлением пламени и выделением тепла до накаливания. При этом образуются фториды, например SF_6 , CF_4 и SiF_4 . Фтор лишь с кислородом и азотом не соединяется непосредственно, а с хлором реагирует только при нагревании.

Таким же образом фтор реагирует с щелочными и щелочноземельными металлами, алюминием, цинком и оловом. На некоторые металлы (Cu, Ni) фтор на холоду не действует, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида. Однако при нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Металлы проявляют при этом максимальную валентность, например Co и Ag дают соответственно CoF_3 и AgF_2 (в то время как эти металлы с хлором образуют CoCl_2 и AgCl).

Большинство химических соединений разлагается фтором. От соединений, содержащих водород (H_2O и NH_3), фтор отщепляет этот элемент и образует с ним фтористый водород; при этом выделяются соответственно O_2 и N_2 (см. стр. 324). Окись кремния(IV) энергично реагирует с фтором с образованием фторида кремния(IV) и молекулярного кислорода:



На стекло, представляющее собой силикат, фтор действует аналогичным образом, давая SiF_4 . Фтор вытесняет хлор из хлорида натрия:



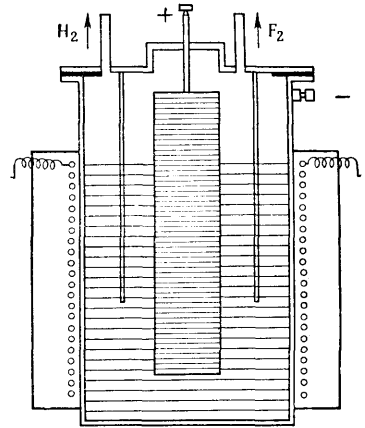
ХЛОР Cl

Распространенность в природе. Наряду с ионами Na^+ , Mg^{2+} и K^+ хлор встречается в виде хлор-ионов Cl^- в морской воде (примерно 2%). На протяжении геологических эпох в результате испарения морской воды образовались богатейшие залежи поваренной соли, которые затем покрылись другими слоями земной коры.

Получение хлора. Известны три метода получения элементов из их соединений (стр. 309), которые применимы и для получения хлора.

1. Хлор получают путем *электролиза* водного раствора хлорида натрия, реже расплавленного хлорида натрия. В настоящее время это единственный промышленный метод получения хлора в очень больших количествах.

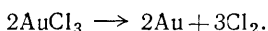
При электролизе водного раствора NaCl с инертными электродами на аноде выделяется Cl_2 , а на катоде — H_2 . В растворе остаются ионы Na^+ и OH^- ,



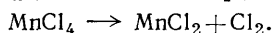
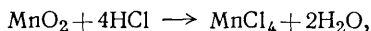
Р и с. 116. Электролитическая ячейка с угольным анодом и с электрическим обогревом для получения фтора.

образующие NaOH (см. стр. 236; промышленные методы электролиза NaCl описаны на стр. 607).

2. Хлор образуется при *термическом разложении* хлоридов благородных металлов; например:



Хлор образуется также при превращении высших хлоридов некоторых металлов в хлориды с меньшим содержанием хлора. Так, хлор получают действием концентрированной соляной кислоты на окись марганца(IV) (Шееле, 1774). В этой реакции в качестве промежуточного продукта образуется хлорид марганца(IV), который неустойчив и не может быть выделен, а при нагревании разлагается на хлор и хлорид марганца(II):



Эту реакцию использовали в промышленности (метод Уэлдона) до разработки электролитического метода. При обработке хлорида марганца(II) гашеной известью в присутствии воздуха образуется реакционноспособная гидратированная форма гидроокиси марганца(IV).

Окись свинца PbO_2 реагирует так же, как окись марганца(IV). В этом случае хлорид свинца PbCl_4 можно выделить, но он легко разлагается даже при комнатной температуре.

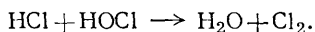
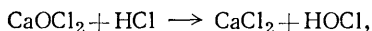
3. Хлор можно получать также *реакцией замещения*. В этом случае хлористый водород *окисляют* до хлора несколькими методами.

а. При *окислении хлористого водорода* кислородом воздуха устанавливается следующее равновесие:

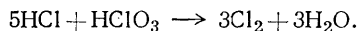
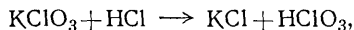


Поскольку скорость реакции мала, необходимо работать при высокой температуре (400°) в присутствии хлорида меди CuCl_2 , осажденного на пористом материале, в качестве катализатора (метод Дикона). Концентрация полученного хлора из-за разбавления азотом воздуха составляет всего примерно 8%. Этот метод иногда применяют и для использования хлористого водорода, образующегося в качестве побочного продукта при хлорировании органических соединений.

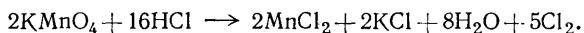
б. Некоторые наиболее сильные окислители могут окислять хлористый водород. Для этой цели используют, например, хлорную известь, содержащую *гипохлорит кальция*. При действии хлористого водорода сначала образуется *хлорноватистая кислота*, которая затем окисляет HCl:



в. Аналогичным образом при действии *хлората калия* сначала образуется *хлорноватая кислота*:



г. Чистый хлор в лаборатории можно легко получить путем взаимодействия перманганата калия с хлористым водородом:



Эти методы замещения нельзя применять для получения фтора, так как ни один окислитель не окисляет фтористый водород.

Физические свойства. Хлор — газ желто-зеленого цвета. Его молекулы, как это следует из закона Авогадро, двухатомны. При высокой температуре молекулы Cl_2 диссоциируют на свободные атомы до установления равновесия (стр. 172 и 286).

Хлор, охлажденный при атмосферном давлении, переходит в жидкое состояние при -34° ; при давлении 4 атм это происходит при 0° , а при давлении 6 атм — при 20° . Другими словами, при 0° давление пара хлора составляет примерно 4 атм, а при 20° — 6 атм. Жидкий хлор хранят и транспортируют в стальных баллонах под таким давлением. Плотность жидкого хлора $d^0 = 1,47$.

1 объем воды при комнатной температуре растворяет примерно 3 объема газообразного хлора. Из этого раствора при охлаждении ниже 8° осаждаются бесцветные кристаллы октагидрата хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства. Из всех элементов хлор, после фтора, имеет наиболее высокую реакционную способность. Он непосредственно взаимодействует со всеми элементами, за исключением кислорода, азота, углерода и иридия. Соединения всех этих элементов с хлором получают косвенным путем.

Как уже было отмечено, эквимольная смесь хлора и водорода при низкой температуре и в темноте не реагирует. При освещении или сжигании эта смесь взрывается (см. стр. 291).

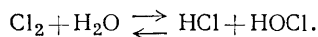
Такие неметаллы, как фосфор, мышьяк, сурьма и кремний, при низкой температуре соединяются с хлором с выделением большого количества тепла, а иногда даже с появлением яркой вспышки. Легкие металлы — натрий, калий и магний — соединяются с хлором, образуя соответствующие хлориды, также с выделением большого количества тепла.

Опыты. а) В трубке из тугоплавкого стекла нагревают на пламени в токе хлора небольшой кусок металлического натрия. Спустя некоторое время натрий соединяется с хлором, образуя хлорид натрия NaCl , при этом появляется ослепительный желтый свет.

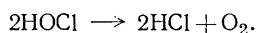
б) Зажженная на воздухе магниевая проволока при введении в стеклянный сосуд, заполненный хлором, продолжает гореть, образуя MgCl_2 . Если в лаборатории нет баллона с хлором, то необходимый для проведения опытов хлор готовят в сосуде, используемом для опыта. В сосуд помещают несколько граммов хлората или перманганата калия и приливают несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты. Выделяющийся хлор вытесняет воздух из сосуда (прикрытого часовым стеклом) и заполняет его.

Тяжелые металлы медленнее реагируют с хлором. Тем не менее даже золото образует AuCl_3 . Более бурно хлор реагирует во влажном состоянии. По отношению к сухому хлору металлы вообще устойчивы, что позволяет хранить его в стальных баллонах.

Хлор реагирует с водой с образованием хлористого водорода и хлорноватистой кислоты:



Реакция не идет до конца: водный раствор, помимо растворенного хлора, содержит в равновесном состоянии и указанные два продукта реакции. Спустя некоторое время хлорноватистая кислота в растворе разлагается на хлористый водород и кислород:



Эта реакция сильно ускоряется при действии света. Раствор хлора, подвергнутый прямому действию солнечного света, выделяет кислород в виде мелких пузырьков. Реакция идет даже при рассеянном свете, но медленнее. Поэтому хлорная вода, которую хранят продолжительное время, постепенно обесцвечивается и содержит один лишь хлористый водород. Равновесие по мере необратимого исчезновения из смеси хлорноватистой кислоты полностью смещается вправо. Хлорную воду лучше хранить в темных стеклянных сосудах.

Хлорная вода из-за постоянного выделения активной формы кислорода представляет собой сильный окислитель. Этим свойством объясняется обесцве-

чивающее действие хлора, широко применяемого с этой целью в текстильной и бумажной промышленности. Молекулы окрашенных веществ в результате окисления разрушаются, причем эта реакция идет только в присутствии воды.

Опыты. Если в газообразный хлор внести красную розу, то обесцвечивается в первую очередь зеленый хлорофилл, более чувствительный к действию хлора, а затем и красный краситель лепестков. В водных растворах обесцвечивается также большинство красителей, например индиго и лакмус. Хлорная вода обесцвечивает обычные чернила, но не действует на типографские краски, так как они содержат элементарный углерод, не реагирующий с хлором. Сухой хлор не оказывает обесцвечивающего действия. Так, кусок сухой окрашенной хлопчатобумажной ткани, помещенный в наполненный хлором стеклянный цилиндр, в котором находится немного серной кислоты, не обесцвечивается, тогда как влажная ткань быстро теряет свою окраску.

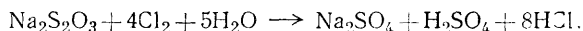
Хлор реагирует с многими химическими соединениями. Особенно важное значение имеют реакции хлора с органическими соединениями, приводящие к образованию различных новых веществ.

Хлор находит очень широкое промышленное применение. Большие количества хлора используются для получения хлорной извести (стр. 357) и в большом органическом синтезе.

Физиологическое действие хлора. Хлор обладает сильным удушливым запахом. Вдыхаемый вместе с воздухом даже в малых количествах, он разъедает слизистую легких. Слизистая становится проницаемой для воды, и плазма крови проникает через нее в альвеолы легких, в результате чего наступает отек легких.

Во время первой мировой войны хлор использовался как боевое отравляющее вещество удушающего действия.

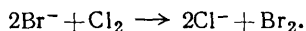
Хлор токсичен для многих микроорганизмов, что позволяет использовать его как дезинфицирующее средство, например для питьевой воды. Избыток хлора можно удалить путем обработки тиосульфатом натрия (антихлорное средство), нейтрализующим большие количества хлора:



БРОМ Br

Распространенность в природе. Бромиды всегда присутствуют вместе с хлоридами в морской воде и минералах. Морская вода содержит 0,006% брома. При испарении морской воды бромиды концентрируются в остающейся после осаднения хлорида натрия жидкости. (В этой жидкости бром и был открыт Баларом в 1826 г.) При испарении внутренних морей, в результате чего образовались залежи поваренной соли, бромиды (натрия, калия и магния) осаждались вслед за хлоридом натрия. Поэтому они и находятся в верхней части залежей поваренной соли, над хлоридом натрия (вместе с солями магния и калия). То же самое наблюдается и в залежах поваренной соли в Стаффурте (ГДР) и Лотарингии. Некоторые залежи хлорида натрия не содержат солей брома. Это объясняется тем, что при испарении внутреннего моря и образовании залежей поваренной соли восстановилось сообщение с океаном, и маточные воды с большим содержанием брома ушли в океан. Воды, сопровождающие в земной коре нефть, содержат до 0,5 г/л брома в виде бром-ионов.

Получение брома. Бром, как и хлор из хлоридов, можно получать из бромидов путем электролиза. На практике применяют только реакцию замещения брома в бромиде хлором. Склонность молекулярного хлора переходить в хлор-ионы больше, чем у брома:



Для этой цели используют маточные растворы, остающиеся после перекристаллизации солей калия из залежей солей (см. выше), или, как это делают в США, непосредственно морскую воду.

Бром также может быть получен окислением бромистого водорода. В этом случае можно использовать более слабые окислители (см. стр. 351).

Физические и химические свойства. Бром при комнатной температуре — красно-бурая жидкость, выделяющая тяжелые бурые пары. Удельный вес брома при 0° равен 3,19. В воде растворяется 3,5% брома; при этом получается так называемая бромная вода красновато-бурого цвета. С сероуглеродом CS_2 , хлороформом $CHCl_3$ и другими органическими веществами бром смешивается в любых отношениях.

С неметаллами и металлами бром реагирует так же, как и хлор, но менее бурно. Фосфор, сурьма, мышьяк, висмут, олово (в виде фольги) и алюминий реагируют с бромом с выделением большого количества тепла. На металлический натрий бром действует очень медленно даже при 200°, однако калий соединяется с бромом на холоду со взрывом. Золото при действии брома легко переходит в $AuBr_3$, но на платину бром не действует.

Реакция брома с водой совершенно аналогична реакции хлора с водой. Обесцвечивающее действие брома слабее, чем у хлора. Бром реагирует с органическими веществами, образуя бромиды.

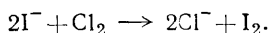
Бром используют в производстве красителей и медикаментов. Большие количества бромида серебра $AgBr$ применяют в производстве фотографических пластинок, пленки и фотобумаги.

Бром, как и хлор, имеет сильный удушливый запах и токсичен. Жидкий бром вызывает ожоги кожи.

ИОД I

Распространенность в природе. Иод в природе встречается вместе с хлором и бромом. Его содержание в морской воде незначительно — примерно 2,5 мг/л, причём большая часть входит в состав органических соединений. Морские водоросли извлекают иод из морской воды. Их зола содержит в виде иодида калия KI примерно 0,4% иода. В этой золе иод и был открыт Куртуа в 1811 г. Важнейшим источником получения иода в настоящее время является чилийская селитра, содержащая 0,1% иода в виде иодата натрия $NaIO_3$. Вполне возможно, что этот иод также образовался из доисторических организмов. И наконец, иод находится в нефтяных водах, извлекаемых из нефтяных скважин одновременно с нефтью. Нефтяные воды в СРР содержат в среднем 7 г/м³, а некоторые до 46 г/м³ иода. Этот иод происходит из морских растений, из которых образовалась нефть. Очень небольшие количества иода содержат некоторые минеральные воды.

Получение иода. Молекулярный иод можно получать также путем замещения его в иодидах хлором:



При избытке хлора иод окисляется до иодата (стр. 360).

Опыт. В пробирку с водным раствором KI добавляют немного хлорной воды, затем небольшое количество сероуглерода и встряхивают. Иод с сероуглеродом дает фиолетовый раствор тяжелее воды. Эту реакцию можно использовать для обнаружения иода. Бромиды, обработанные таким же образом, дают желто-бурый раствор.

Для освобождения иода из иодистого водорода или из иодидов можно использовать более слабые окислители, чем в случае хлора и брома, например

озон, перекись водорода (см. реакции на стр. 325 и 339) и азотистую кислоту (стр. 416). При комнатной температуре иодистый водород окисляется, хотя и медленно, кислородом воздуха с образованием воды и иода. При нагревании реакция идет гораздо быстрее; смесь сухого HI и O горит красным пламенем.

Физические и химические свойства. Иод при комнатной температуре образует кристаллы (см. стр. 120) в виде блестящих тонких листков или пластинок темно-бурого, почти черного цвета с плотностью 4,94. При слабом нагревании иода в стеклянной колбе образуются фиолетовые пары, которые осаждаются в верхней части колбы в виде кристаллов. Путем возгонки (стр. 142) иод очищается и в промышленном производстве. Давление пара иода даже при комнатной температуре высокое, о чем свидетельствует образование его кристаллов на стенках в верхней части сосудов, в которых хранят иод.

Молекулярный вес иода, определенный из плотности паров при температуре несколько выше его температуры кипения, соответствует формуле I_2 . При более высокой температуре молекула иода обратимо диссоциирует на атомы (стр. 174).

Растворимость иода в воде мала (примерно 1/5500). При растворении в органических растворителях, не содержащих кислорода (сероуглерод, хлороформ, бензол и бензин), иод дает фиолетовые растворы; в растворителях, содержащих кислород (спирт, эфир и ацетон), иод дает растворы, имеющие бурую окраску. В фиолетовых растворах иод содержится, как и в парообразном состоянии, в виде молекул I_2 ; в бурых растворах иод образует с молекулами растворителя неустойчивые молекулярные соединения. Иод легко растворяется в водных растворах иодидов, например иодида калия, причем растворы имеют бурую окраску. Эти растворы содержат одновалентные комплексные ионы I_3^- , которые ведут себя как смесь ионов I^- и молекул I_2 . Атомы иода в ионе I_3^- расположены линейно.

В разбавленных растворах *крахмала* иод даже в очень малых концентрациях дает темно-синюю окраску, что используется в аналитической химии для обнаружения этого элемента. Однако при нагревании примерно до 80° этот раствор обесцвечивается; при охлаждении снова появляется окраска. Между иодом и крахмалом не происходит химической реакции, иод лишь внедряется в пустоты огромной молекулы (макромолекулы) крахмала.

Иод обладает гораздо меньшей реакционной способностью, чем хлор и бром. С такими элементами, как сера, фосфор, железо и ртуть, он соединяется непосредственно. Иод реагирует также с водородом, но гораздо медленнее других галогенов.

Иод — менее сильный окислитель, чем хлор и бром. Мышьяковистая кислота окисляется иодом до ортомшьяковой кислоты, а сероводород — до серы, при этом он образует соответственно иод-ионы и иодистый водород.

Физиологические и фармакологические свойства. Как уже было отмечено, морские водоросли способны извлекать из морской воды и концентрировать иод, содержащийся в ней в очень малых количествах. То же делают и животные организмы, извлекая следы иода из воды и пищи. Иод накапливается в щитовидной железе, где входит в состав белка *тиреоглобулина*. При разложении этого вещества было получено органическое соединение из класса аминокислот — *тироксин*, содержащий иод. Щитовидная железа относится к железам внутренней секреции. Выделяемый ею тиреоглобулин — вещество, абсолютно необходимое для нормальной работы организма, так как оно стимулирует процессы ассимиляции. Если пища или вода не содержат достаточного количества иода, как это бывает в некоторых горных местностях, у местного населения появляется особая болезнь — кретинизм или зоб.

При вдыхании больших количеств паров иода, так же как и в случае хлора и брома, происходит раздражение дыхательных путей. Растворы иода

в спирте (иодная настойка) или бензине используют для дезинфекции ран. Для этой цели используют также некоторые соединения иода, например иодоформ CHI_3 .

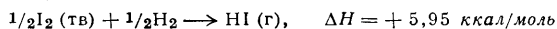
Астат — элемент с атомным номером 85 — был получен бомбардировкой висмута ускоренными α -частицами в циклотроне. Астат — радиоактивное вещество с коротким периодом полураспада (см. стр. 772). Он встречается также в природе, образуясь в результате α -распада франция. Астат еще не получен в количествах, достаточных для изучения химических свойств. Он образует ионы At^- и AtO_3^- ; первые осаждаются ионами Ag^+ .

СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С ВОДОРОДОМ. ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

Таблица 54

| Соединение | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C | Плотность газа, г/л | Теплота образования, ккал/моль |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Фтористый водород HF | -83,1 | +19,5 | — | -64,2 |
| Хлористый водород HCl | -114,8 | -84,9 | 1,639 | -21,9 |
| Бромистый водород HBr | -86,9 | -66,8 | 3,644 | -8,6 |
| Иодистый водород HI | -50,7 | -35,4 | 5,789 | -1,5 ^a |

^a Для первых трех соединений указаны теплоты образования в стандартном состоянии (25° и 1 атм; см. стр. 187). Поскольку иод в этих условиях представляет собой твердое вещество, в таблице приведена теплота образования иодистого водорода из газообразного иода при 25°. Последняя определяется из теплоты образования при нормальных условиях

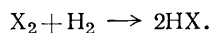


и из теплоты испарения иода



с применением закона Гесса, как это показано в соответствующем разделе. Можно видеть, что реакции образования фтористого водорода, хлористого водорода и бромистого водорода экзотермичны, тогда как реакция образования иодистого водорода эндотермична. Даже по отношению к парам иода эта реакция является лишь слабо экзотермичной.

Методы получения. Прямой синтез из элементов. Все четыре галогена непосредственно соединяются с водородом:



Однако условия и механизмы этих реакций галогенов весьма различны. Как уже отмечалось, энергичнее других галогенов реагирует фтор. Реакционная способность этих элементов уменьшается далее в ряду хлор, бром, иод.

Между хлором и водородом происходит цепная реакция, в результате которой освобождаются атомы водорода и хлора.

Опыты. а) *Реакция хлора с водородом.* В этом опыте используют два одинаковых стеклянных цилиндра с отшлифованными краями. Один цилиндр ставят над другим таким образом, чтобы их края плотно соприкасались и создавалась герметичность. Один из цилиндров наполняют водородом (стр. 318), а другой — хлором, который лучше брать из стального баллона. Хлором цилиндр наполняют либо известным уже способом, т. е. вытесняют из цилиндра раствор поваренной соли (в растворе NaCl хлор мало растворяется), либо вытесняют воздух из цилиндра (при этом цилиндр держат открытым концом вверх, так как плотность хлора больше плотности воздуха). (Молекулярный вес хлора равен 71, а средний молекулярный вес газов воздуха — 28,8.) Перевернутый цилиндр с водородом помещают над цилиндром с хлором. Затем газы перемешивают, используя для этого различие в их плотностях (несколько раз перевертывают цилиндры). После этой операции один из цилиндров приближают к пламени: происходит сильный взрыв.

б) Вытесняя воду из пробирки, заполняют ее наполовину водородом, затем хлором. Пробирку закрывают корковой пробкой, предварительно погруженной в расплавленный парафин (на который хлор при комнатной температуре не действует, иначе пробка быстро разрушается). Затем пробирку помещают в железную трубку несколько большей длины с одним закрытым концом, закрепленную на штативе открытым концом

вверх. К небольшому окну, имеющемуся в нижней части защитной трубки, приближают сильное пламя, лучше электрическую угольную дугу или зажженную магниевую проволоку. Происходит взрыв, в результате которого пробка пробирки выбрасывается на большое расстояние.

в) Нижнее отверстие широкой стеклянной трубки (ламповое стекло), закрепленной на штативе, закрывают пробкой. В пробку вставлены близко друг к другу две стеклянные трубки с оттянутыми в пламени концами. Через одну трубку вводят водород, а через другую — хлор. Прежде чем закрыть трубку пробкой, зажигают водород. Закрыв пробкой широкую трубку, пускают хлор, который вытесняет воздух из нее. Водород продолжает гореть в хлоре синеватым пламенем. В верхней части трубки с помощью влажной лакмусовой бумаги обнаруживают образовавшийся хлористый водород.

Этот метод получения хлористого водорода находит применение в промышленности. Водород и хлор сжигают в кварцевом сосуде, а полученный хлористый водород растворяют в воде. Хлор, используемый в этом методе, получают электролизом хлорида натрия, а водород — как побочный продукт того же процесса электролиза (см. стр. 607).

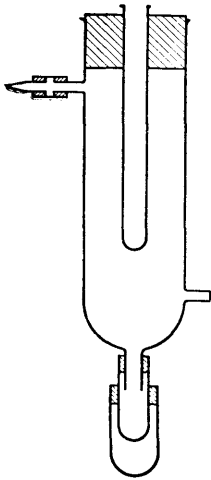


Рис. 117. Простой прибор для превращения легко конденсирующихся газов в жидкое состояние путем охлаждения.

Реакция брома с водородом протекает гораздо менее бурно, и теплота реакции намного ниже (см. табл. 54, стр. 349). Эквимольную смесь водорода и паров брома пропускают через стеклянную трубку (нагретую горелкой для иницирования реакции); смесь горит зеленоватым пламенем. В этих условиях происходит гомогенная реакция в газовой фазе (стр. 269). Удобнее проводить реакцию как неспецифичный гетерогенный катализ, используя катализаторы с большой поверхностью.

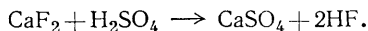
Опыт. Ток сухого водорода, взятого из баллона или полученного в одном из приборов, изображенных на рис. 102—103 (стр. 311), пропускают через промывную склянку (см. рис. 103), содержащую бром. Водород, насыщенный парами брома, пропускают через стеклянную трубку диаметром примерно 20 мм и длиной около 300 мм, заполненную активированным углем (см. в соответствующем разделе) и нагретую приблизительно до 180°. Для нагревания стеклянную трубку помещают в железную трубку, под которой устанавливают горелку, а рядом со стеклянной трубкой прикрепляют термометр. Таким образом получают бромистый водород, не содержащий следов свободного брома. Его можно растворить в воде, чтобы получить бромистоводородную кислоту, или перевести в жидкое состояние.

Для этой цели используют прибор, состоящий из нескольких пробирок, собранных вместе с помощью парафинированных корковых пробок, как это показано на рис. 117. В средней пробирке содержится бензин или ацетон и сухой лед (стр. 142). Газ, который переводится в жидкое состояние, поступает через верхний боковой отвод внешней пробирки. Жидкость стекает в нижнюю пробирку, помещенную в другую пробирку для снижения влияния теплового излучения. Чтобы превратить полученный бромистый водород (несколько миллилитров) в твердое состояние, верхний боковой отвод закрывают резиновой трубкой с короткой стеклянной палочкой, как видно на рисунке, и отсасывают воздух обычным вакуум-насосом. Жидкий бромистый водород начинает кипеть. Теплоты испарения достаточно для кристаллизации неиспарившейся части бромистого водорода (температуры плавления и кипения см. в табл. 54 на стр. 349). В жаркие дни пробирку охлаждают в небольшой бане из CO_2 и бензина. Этот прибор можно применять также для сжижения других газов, например HI , Cl_2 , SO_2 , NH_3 и N_2O_4 .

1. *Реакция иода с водородом* в гомогенной газообразной фазе протекает по механизму бимолекулярных реакций (стр. 170 и 274). Скорость реакции при 300° мала, и реакция не идет до конца (степень диссоциации иодистого водорода при этой температуре составляет примерно 19%); при более высокой температуре степень диссоциации еще выше. Поэтому с помощью данного метода нельзя получить чистый HI , не содержащий свободного иода. Чистый иодистый водород получают при более низкой температуре (200°), используя

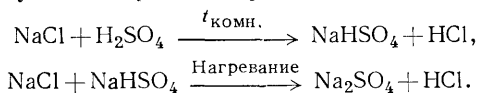
избыток водорода в гетерогенной каталитической реакции над тонкоизмельченной платиной, осажденной на асбесте.

2. *Метод замещения.* Соединения галогенов с водородом могут быть получены из галогенидов путем их обработки кислотой. Так, фтористый водород получают взаимодействием фторида кальция с серной кислотой:



Опыты. В пробирке медленно нагревают тонкоизмельченный CaF_2 с серной кислотой. Образуется дымящий на воздухе HF. Верхняя часть пробирки, на которую действует фтористый водород, становится матовой.

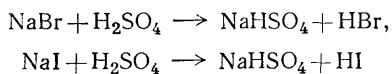
Аналогичный метод раньше применяли для промышленного получения хлористого водорода из поваренной соли и серной кислоты. Реакция протекает в две стадии. На холоду реагирует один атом H серной кислоты и образуется гидросульфат натрия, который при нагревании может реагировать со второй молекулой хлорида натрия:



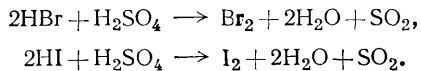
Эту реакцию (открытую Глаубером, стр. 14) можно легко провести в лаборатории в приборе для перегонки, приливая серную кислоту к поваренной соли по каплям.

Важным моментом этой реакции является то, что газообразный хлористый водород по мере образования удаляется из реакционной смеси, в то время как серная кислота при этой температуре нелетуча. Если бы хлористый водород не удалялся из реакционной смеси, то реакция была бы неполной и получалась бы равновесная смесь из четырех компонентов (NaCl , H_2SO_4 , NaHSO_4 и HCl), находящихся, согласно закону действия масс, в определенном соотношении. Благодаря тому что один из компонентов переходит в другую фазу (см. стр. 179), реакция необратимо идет до конца слева направо. Хлористый водород образуется при реакции NaCl даже с более слабой по сравнению с H_2SO_4 , но нелетучей ортофосфорной кислотой.

Однако метод замещения непригоден для получения бромистого водорода и тем более иодистого водорода. Серная кислота ведет себя по отношению к ним как окислитель. Поэтому образующиеся обычно галогеноводороды

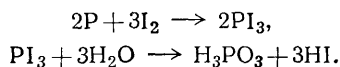


реагируют далее с серной кислотой, окисляясь соответственно до свободного брома и иода:



В случае хлористого водорода такая реакция не происходит, так как хлор получается из него лишь при действии самых сильных окислителей. Фтористый водород, более устойчивый к окислению, не реагирует ни с одним из окислителей.

3. *Метод гидролиза.* Галогениды некоторых неметаллов и металлов, как уже было сказано, при взаимодействии с водой разлагаются с образованием галогеноводородов. Гидролиз хлорида фосфора(III) был описан на стр. 336. Метод применим и для получения иодистого водорода. В этом случае исходят непосредственно из иода и красного фосфора, которые смешивают в определенном соотношении с небольшим количеством воды. В качестве промежуточного соединения образуется иодид фосфора(III):



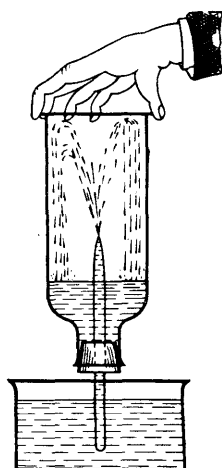
Физические свойства. 1. Галогеноводороды при обыкновенной температуре представляют собой газы. При нагревании они диссоциируют на элементы, причем легче всех диссоциирует иодистый водород (см. стр. 170 и 274):

Степень термической диссоциации при 1 атм, %

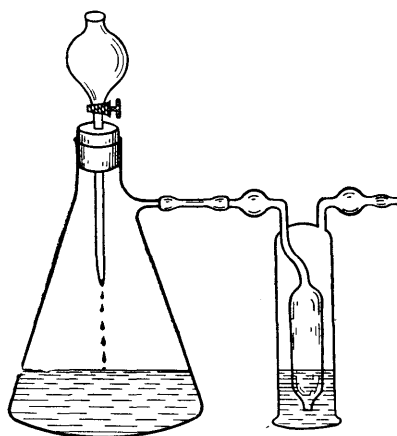
| | HCl | HBr | HI |
|-------|-------------------|-------|----|
| 300° | $3 \cdot 10^{-7}$ | 0,003 | 19 |
| 1000° | 0,014 | 0,5 | 33 |

Фтористый водород устойчивее хлористого водорода. Мы видим, что эта устойчивость изменяется параллельно с теплотой образования (см. табл. 54 на стр. 349).

2. В галогеноводородах атом галогена связан с атомом водорода ковалентной связью. Это можно установить различными путями, например с помощью спектра комбинационного рассеяния хлористого водорода. Кроме того,



Р и с. 118. Прибор для демонстрации растворимости газов в воде.



Р и с. 119. Лабораторный прибор для получения хлористого водорода.

кристаллы галогеноводородов состоят из типичных молекулярных решеток. Хлористый водород и бромистый водород, как и инертные газы, кристаллизуются при температурах выше 98 и 101°K в гранецентрированной кубической решетке (стр. 119). При более низких температурах они кристаллизуются в ромбической системе. Иодистый водород кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке.

На ковалентную связь между атомами в молекуле HCl указывает также электрический дипольный момент этой молекулы (см. стр. 105). Ионизация происходит лишь при растворении в воде.

3. Галогеноводороды очень легко растворяются в воде. 1 объем воды при комнатной температуре растворяет примерно 450 объемов HCl, а при 0° — примерно 500 объемов.

Опыты. Сосуд заполняют газообразным HCl и закрывают пробкой. В пробку вставлена стеклянная трубка с оттянутым в пламени концом, через которую вводят воду. Первые капли воды, попавшие в сосуд, растворяют хлористый водород. Таким образом создается вакуум, вследствие чего сосуд заполняется водой (рис. 118).

Для того чтобы создать нужную атмосферу HCl, в сосуд, изображенный на рис. 119, наливают концентрированный раствор HCl и затем по каплям добавляют концентрированную серную кислоту, которая вытесняет из раствора хлористый водород. Выделившийся хлористый водород осушают, пропуская его через промывную склянку с концентрированной серной кислотой.

Из-за большой растворимости в воде галогеноводороды дымят на воздухе. С влагой воздуха они образуют раствор, давление пара которого ниже давления паров воды, и поэтому они отделяются как жидкая фаза в виде мелких капель.

При растворении галогеноводородов в воде выделяется тепло. Теплота растворения хлористого водорода (в большом количестве воды) составляет 17,4 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что между HCl и водой происходит химическая реакция (см. стр. 245—247). По этой причине растворение галогеноводородов в воде не подчиняется закону Генри (стр. 153), их растворимость значительно выше.

Удельные веса водных растворов галогеноводородов гораздо выше удельного веса воды. Растворы HCl при 15° имеют следующие удельные веса:

| | | | | | |
|----------------------|-------|-------|------|------|-------|
| <i>d</i> | 1,060 | 1,124 | 1,16 | 1,19 | 1,212 |
| Концентрация, вес. % | 12,2 | 24,8 | 31,5 | 37,2 | 42,9 |

Зная удельный вес кислоты, по специальным таблицам можно установить ее приблизительную концентрацию. По случайному, но хорошо запоминающемуся правилу концентрацию хлористого водорода вычисляют, умножая часть десятичной дроби, выражающей удельный вес соляной кислоты, после запятой на два.

Насыщенные растворы галогеноводородов дымят на воздухе. При их нагревании до температуры кипения (перегонка) выделяются пары с более высоким содержанием галогеноводородов, чем в жидкости. Концентрация раствора во время перегонки снижается, а его температура кипения повышается до тех пор, пока не достигается температура, при которой отгоняется смесь постоянного состава и с постоянной температурой кипения. При перегонке разбавленных растворов галогеноводородов концентрация последних в парах ниже, чем в жидкости. В этом случае раствор концентрируется, а его температура кипения повышается до максимальной температуры, при которой смесь постоянного состава отгоняется до последней капли. Растворы различных галогеноводородов с постоянными температурами кипения имеют следующий состав:

| | HF | HCl | HBr | HI |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Постоянная температура кипения, °C | 120 | 110 | 126 | 127 |
| Удельный вес | 1,14 | 1,10 | 1,49 | 1,70 |
| Содержание кислоты, % | 35,4 | 20,2 | 47 | 57 |

Растворы с постоянной температурой кипения, называемые *азеотропными смесями*, не являются химическими соединениями. Их состав изменяется с давлением. Приведенные выше данные относятся к атмосферному давлению.

4. Из водных растворов галогеноводородов различных концентраций на холоду кристаллизуются гидраты, устойчивые в кристаллическом состоянии только при низкой температуре. Из растворов хлористого водорода были получены следующие гидраты: HCl·H₂O, HCl·2H₂O и HCl·3H₂O. В этих кристаллах кислота диссоциирована на ионы. Строение этих кристаллов, состоящих из ионов H₃O⁺ и Cl⁻, сходно со строением гидратов солей.

5. *Ассоциация молекул фтористого водорода*. По известному общему правилу температуры кипения и (в меньшей степени) температуры плавления соединений с подобными составом и структурой возрастают параллельно с молекулярным весом. Это правило подтверждается также в ряду HCl < HBr < HI (см. табл. 54 на стр. 349). Однако температуры кипения и плавления фтористого водорода необычно высокие (рис. 112, стр. 329). Как и у воды (стр. 328), это обусловлено ассоциацией молекул. В отличие от воды, молекулы которой ассоциированы только в жидком (и в твердом) состоянии, у фтористого водорода ассоциация наблюдается и в газообразном состоянии. Молекулярный вес фтористого водорода 87 найден из плотности его паров при температуре несколько выше температуры кипения (+19,5°). При более высокой температуре молекулярный вес уменьшается, а при 80° приближается к обычной величине (20), соответствующей формуле HF. Другие физические константы

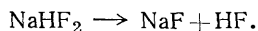
фтористого водорода, например диэлектрическая проницаемость ($\epsilon=83$), так же велики, как и у воды. Отношение Трутона (стр. 141) тоже имеет необычную величину, что указывает на ассоциацию молекул фтористого водорода.

Как в газообразном, так и в жидком состоянии между простыми молекулами HF и ассоциированными молекулами $(HF)_n$, где n имеет значения от 2 до 5, устанавливается равновесие. Определяемые молекулярные веса представляют собой средние молекулярные веса ассоциированных и неассоциированных молекул различной величины. При понижении давления или повышении температуры ассоциированные молекулы в газообразном состоянии легко диссоциируют. Следовательно, между двумя молекулами HF существует слабая связь. Высвобождающаяся при образовании этой молекулы энергия равна 6,7 ккал/моль; эта величина мала по сравнению с энергией обычных ковалентных связей (стр. 286). Водородная связь в этом случае, как и у воды, образуется за счет притяжения атомом фтора с большим отрицательным зарядом атома водорода молекулы HF:

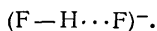


Два атома фтора, связанные водородной связью, находятся друг от друга на расстоянии 2,55 Å. Расстояние H—F в простой молекуле HF равно 0,92 Å. Эта связь линейна, и атом водорода лежит на прямой, соединяющей два атома фтора*. Фтор, имеющий из всех элементов самый большой отрицательный заряд, образует наиболее устойчивые водородные связи. Помимо фтора, устойчивые водородные связи образуют также кислород и азот.

При обработке фтористого водорода такими основаниями, как едкий натр NaOH или едкое кали KOH, образуются не средние фториды, а гидрофториды $NaHF_2$ и KHF_2 [так же образуется и $(NH_4)HF_2$]. Фториды щелочных металлов получают термическим разложением гидрофторидов:



Гидрофториды содержат анион $(HF_2)^-$, в котором два атома фтора связаны между собой водородной связью:

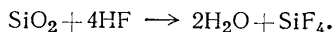


Расстояние между атомами фтора, равное 2,26 Å, очень мало по сравнению с двойным радиусом иона F^- , равным 2,72 Å. Известны также гидрофториды, полученные из более ассоциированных молекул фтористого водорода, например $K(H_2F_3)$ и $K(H_3F_4)$.

Химические свойства. Водные растворы соединений галогенов с водородом являются сильными кислотами. Об этом самом важном их свойстве упоминалось выше (стр. 247). Только фтористый водород является слабой кислотой.

Водные растворы галогеноводородов реагируют почти со всеми веществами. Фтористый водород не действует лишь на платину, а хлористый водород не действует на платину и золото. С металлами галогеноводороды образуют соли: металл переходит в ионы, а водород кислоты выделяется в виде молекул (стр. 311). Соли (галогениды) образуются также при взаимодействии галогеноводородов с окисями и гидроокисями металлов, а также с солями слабых кислот (сульфидами, карбонатами) и т. д.

2. Фтористый водород в отличие от остальных галогеноводородов реагирует с окисью кремния(IV) с образованием газообразного фторида кремния(IV):



* В газообразном HF, согласно данным метода дифракции электронов, обнаружены зигзагообразные цепи переменной длины.— *Прим. ред.*

Фторид кремния(IV) с избытком HF образует растворимую в воде кремнефтористоводородную кислоту $H_2[SiF_6]$. Стекло, представляющее собой силикат, растворяется в плавиковой (фтористоводородной) кислоте. Поэтому плавиковую кислоту (40%-ный раствор) можно хранить лишь в парафинированных стеклянных бутылках и в бутылках из полиэтилена и других синтетических материалов. Жидкий безводный фтористый водород хранят в стальных баллонах. Его используют в качестве катализатора в органической химии.

Опыты. В свинцовом сосуде, накрытом куском стекла, концентрированной серной кислотой разлагают фторид калия или гидрофторид аммония. Спустя некоторое время стекло становится матовым. Если стекло покрыть слоем парафина и сделать на нем какую-нибудь запись, сняв часть парафина со стекла, то фтор будет действовать лишь на свободное от парафина стекло. Водный раствор фтористого водорода тоже действует на стекло, но не лишает его блеска. Чернила для записи по стеклу содержат гидрофторид аммония.

3. Характерным свойством иодистого водорода (и в меньшей мере бромистого водорода) является легкость, с которой он отдает свой атом водорода соединениям, способным присоединить их, с освобождением иода. Следовательно, иодистый водород является *восстановителем*. Выше были рассмотрены реакции восстановления озона (стр. 325) и перекиси водорода (стр. 340) иодистым водородом. Хлористый водород, как уже отмечалось, вступает в такую реакцию лишь с сильными окислителями.

Самое широкое применение из всех галогеноводородов находит хлористый водород, из которого путем его растворения в воде получают в больших количествах соляную кислоту. Чистая соляная кислота бесцветна, техническая кислота из-за содержания железа часто имеет желтую окраску.

Физиологические свойства. Соляная кислота — единственная неорганическая кислота, которая постоянно присутствует в свободном виде в желудочном соке почти всех позвоночных, выполняя важную функцию в организме животных. Ее концентрация в желудочном соке человека составляет 0,3% (примерно 0,1 н. раствор; см. стр. 248). Механизм выделения этой сильной кислоты из нейтральной крови железами слизистой оболочки желудка неизвестен. Роль соляной кислоты состоит в превращении одного из ферментов, *пепсина*, в активную форму. Соляная кислота выполняет еще одну важную функцию — уничтожает проникающие в желудок патогенные и гнилостные бактерии.

Галогеноводороды, являясь сильными кислотами, оказывают в газообразном состоянии в больших концентрациях разъедающее действие на дыхательные пути, однако они действуют слабее, чем галогены. Самым опасным из галогеноводородов является фтористый водород. Даже его концентрированные водные растворы вызывают болезненные ожоги кожи, особенно под ногтями. Фторид натрия представляет собой хорошее дезинфицирующее средство, используемое иногда в пивоваренном производстве.

СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ С КИСЛОРОДОМ

В табл. 55 приведены формулы окисей и хорошо изученных кислородных кислот галогенов. Некоторые кислородные кислоты, как это будет показано ниже, не могут быть получены в чистом виде, но их соли хорошо изучены.

Соединения фтора, хлора и брома с кислородом при нагревании разлагаются на элементы с выделением энергии, иногда со взрывом. Теплота образования этих соединений положительна (эндотермичные соединения). Соединения иода с кислородом слабо экзотермичны.

Оксись фтора F_2O образуется при действии фтора на разбавленный водный раствор едкого натра:

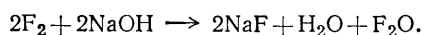


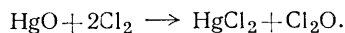
Таблица 55

ОКСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ ГАЛОГЕНОВ

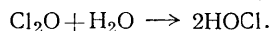
| | |
|--------------------------------|---|
| F_2O, F_2O_2 | — |
| $Cl_2O, ClO_2, ClO_3, Cl_2O_7$ | $HClO, HClO_2, HClO_3, HClO_4$ |
| Br_2O, BrO_2, BrO_3 | $HBrO, HBrO_2, HBrO_3$ |
| IO_2, I_4O_9, I_2O_5 | $HIO, HIO_3, HIO_4, H_4I_2O_9, H_5IO_6$ |

Оксид фтора — бесцветный газ со специфическим удушливым запахом. Ее температура кипения равна $-144,8^\circ$, температура плавления $-223,8^\circ$ и теплота образования $\Delta H = +8$ ккал/моль. Она обладает меньшей реакционной способностью, чем фтор. Оксид фтора не действует на стекло и на холодную воду, но разлагает пары воды с образованием HF и O_2 . Кислота HOF, аналогичная хлорноватистой кислоте, как и другие кислородные кислоты фтора, неизвестна.

Оксиды и кислородные кислоты хлора. Оксид хлора Cl_2O получают, пропуская ток хлора при 0° над сухой оксидом ртути(II):

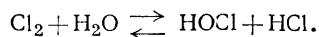


Оксид хлора — газ (т. кип. $+3,8^\circ$) желто-коричневого цвета с неприятным удушливым запахом. При нагревании, иногда даже при комнатной температуре, разлагается со взрывом на элементы (теплота образования $\Delta H = +18$ ккал/моль). С водой дает хлорноватистую кислоту и, следовательно, является ангидридом этой кислоты:

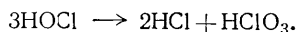


Кислородные кислоты хлора соответствуют общей формуле $HOCl_n$, в которой $n = 1, 2, 3$ или 4 в соответствии с различными степенями окисления хлора.

Хлорноватистая кислота $HOCl$ образуется одновременно с хлористым водородом при растворении хлора в воде:



Равновесие сильно смещено влево, и раствор содержит большое количество свободного хлора. Если в этот раствор вводить оксид ртути HgO , которая реагирует с HCl с образованием недиссоциированного хлорида ртути $HgCl_2$, то равновесие количественно смещается вправо, так как при этом исчезает HCl и весь хлор превращается в $HOCl$. Путем перегонки этого раствора в вакууме получают водный раствор хлорноватистой кислоты зеленоватого цвета и с характерным запахом. Чистую хлорноватистую кислоту невозможно отделить, так как при концентрировании ее водного раствора часть кислоты разлагается на хлористый водород и кислород (см. стр. 345), а другая часть — на хлористый водород и хлорноватую кислоту:

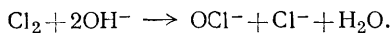


Водный раствор хлорноватистой кислоты имеет очень слабые кислотные свойства. Хлорноватистая кислота, как уже отмечалось, является сильным окислителем.

Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) образуются при действии хлора на гидроокиси щелочных металлов; например,

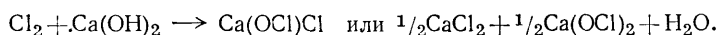


Реакция фактически идет между хлором и ионом гидроксила:



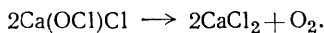
Раствор гипохлорита натрия можно также получать путем электролиза раствора NaCl, при котором свободный хлор, выделяющийся на аноде, реагирует с образующимся на катоде едким натром. Гипохлориты щелочных металлов не могут быть получены в чистом виде; они неустойчивы также и в концентрированных растворах.

Хлорной известью называют смешанную кальциевую соль хлорноватистой и соляной кислот или, возможно также, смесь гипохлорита кальция и хлорида кальция. Это вещество получают при пропускании тока хлора над гидроокисью кальция (гашеной известью):



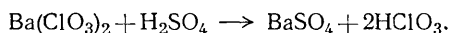
Хлорная известь представляет собой белый порошок с характерным запахом хлорноватистой кислоты, выделяющейся в небольших количествах при действии двуокиси углерода из воздуха.

Гипохлориты — сильные окислители. Они окисляют соли свинца и марганца до окисей PbO₂ и MnO₂ и выделяют хлор при обработке их кислотами (стр. 344). Из водной суспензии хлорной извести, нагретой до 50° в присутствии небольшого количества катализатора — окиси кобальта, интенсивно выделяется кислород:



Обесцвечивающее действие гипохлоритов обусловлено их окислительными свойствами. Впервые в 1785 г. Бертолле использовал для обесцвечивания так называемую жавелеву воду, полученную растворением хлора в разбавленном растворе едкого кали. В настоящее время с этой же целью применяют раствор гипохлорита натрия и хлорной извести.

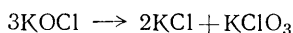
Хлорноватую кислоту HClO₃ получают в виде водного раствора обработкой соли бария серной кислотой, взятой в строго необходимом количестве:



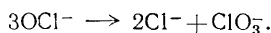
Совершенно нерастворимый сульфат бария удаляют фильтрованием. Полученный раствор хлорноватой кислоты можно концентрировать упариванием в вакууме до 50%. При более высоких концентрациях хлорноватая кислота разлагается со взрывом. Раствор хлорноватой кислоты — сильный окислитель, но при равных концентрациях он слабее хлорноватистой кислоты. Он может окислить фосфор до ортофосфорной кислоты и серу до серной кислоты.

Опыты. В конический стакан, заполненный до половины водой, добавляют несколько граммов хлората калия и несколько кусочков белого фосфора. Затем к хлорату калия пипеткой приливают концентрированную серную кислоту. Образующаяся хлорноватая кислота окисляет фосфор под водой с пламенем. При реакции образуется также окись хлора ClO₂, которая тоже является сильным окислителем.

Соли хлорноватой кислоты, *хлораты*, получают нагреванием растворов гипохлоритов примерно при 70°:



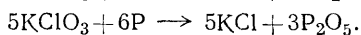
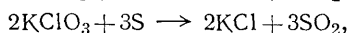
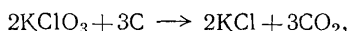
или



Хлорат калия KClO_3 и хлорат натрия NaClO_3 — кристаллические соли, устойчивые при комнатной температуре и растворимые в воде (хлорат натрия, который очень легко растворяется, гигроскопичен). В воде растворимы и хлораты тяжелых металлов. Как мы видим, хлораты устойчивее гипохлоритов. По этой причине водные растворы хлоратов не являются окислителями; их окислительное действие проявляется лишь при обработке кислотами (свободная хлорноватая кислота) или в присутствии определенных катализаторов [окись осмия(VIII)].

В расплавленном состоянии хлораты — сильные окислители (т. пл. KClO_3 370°). Хлорат калия, как уже было отмечено (стр. 317), при температуре выше 400° выделяет молекулярный кислород.

Опыты. а) В пробирке расплавляют небольшое количество KClO_3 и в расплавленную массу бросают кусочки угля, серы и фосфора. Эти вещества энергично сгорают:



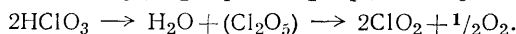
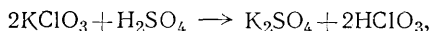
б) В фарфоровой ступке растирают немного серы и хлората калия; при этом происходит сильный взрыв (внимание!).

в) Зажженная смесь порошка алюминия и хлората калия горит ослепительным пламенем. Если небольшое количество этой смеси завернуть в тонкую бумагу и ударить по ней молотком, то она сильно взрывается.

г) К смеси сахара и хлората калия добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты; смесь мгновенно сгорает.

Хлорат калия используют в пиротехнике и в спичечном производстве. Концы спичек покрыты пастой, состоящей из хлората калия, сульфида сурьмы(III) (легко воспламеняющегося порошка), стекла и клея. На коробки наносят пасту, содержащую красный фосфор и сульфид сурьмы(III). В больших количествах хлораты токсичны.

Окись хлора ClO_2 — газ желто-зеленого цвета, образующийся при действии концентрированной серной кислоты на хлорат калия. Сначала образуется неустойчивая хлорноватая кислота, которая затем разлагается:



При охлаждении окись хлора(IV) превращается в жидкость зеленовато-желтого цвета (т. кип. $+9,9^\circ$). Молекулярный вес окиси хлора(IV), определенный по ее плотности в газообразном состоянии, соответствует формуле ClO_2 . При нагревании окись хлора(IV) взрывается, разлагаясь на кислород и хлор (теплота образования $\Delta H = +23,5$ ккал/моль).

Молекулы окиси хлора(IV) имеют нечетное число электронов и парамагнитны. Они имеют треугольную форму с углом между связями $\text{O} - \text{Cl} - \text{O}$, равным примерно 118° [в отличие от линейных молекул окиси хлора(I)]:

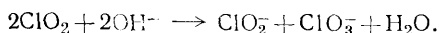


Окись хлора(IV) Окись хлора(I)

Окись хлора(IV) ведет себя как смешанный ангидрид хлористой и хлорноватой кислот:



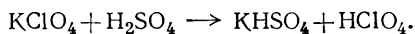
или



В результате этой реакции образуется смесь хлорита и хлората калия. При введении окиси хлора(IV) в раствор, содержащий перекись водорода и едкий натр, образуется один лишь хлорит натрия и выделяется кислород (перекись водорода играет здесь роль восстановителя; см. стр. 340).

Хлористая кислота HClO_2 более устойчива и является менее сильным окислителем, чем хлорноватистая кислота. По сравнению с хлорноватой кислотой она менее устойчива и является более сильным окислителем.

Хлорная кислота HClO_4 — самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора. Ее получают взаимодействием перхлората калия с концентрированной серной кислотой:



Из реакционной смеси хлорную кислоту получают в чистом виде перегонкой в вакууме. Безводная хлорная кислота представляет собой подвижную бесцветную жидкость. При нагревании выше 100° при атмосферном давлении эта кислота разлагается, окрашиваясь в бурый цвет, и взрывается. HClO_4 разлагается даже на холоду, особенно в неочищенном виде. Хлорная кислота зажигает такие легко воспламеняющиеся вещества, как бумага, дерево и др. (40%-ный раствор хлорноватой кислоты оказывает аналогичное действие). Следовательно, хлорная кислота — более слабый окислитель, чем хлорноватая кислота. Она является сильной кислотой.

Водные растворы хлорной кислоты более устойчивы, чем чистая хлорная кислота. 72%-ный раствор кислоты перегоняется при 203° лишь с незначительным разложением; более разбавленные растворы еще более устойчивы. С водой хлорная кислота образует кристаллы моногидрата $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или точнее $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$, характерным свойством которых является высокая температура плавления (50° ; см. стр. 245).

Перхлорат калия получают нагреванием хлората калия или электролитическим окислением хлората калия в водном растворе. Эта соль сравнительно трудно растворяется в воде; остальные перхлораты растворяются легко. При более высокой температуре перхлорат калия разлагается на KCl и O_2 . Смесь перхлората калия с вазелином — так называемый кедит — используют как взрывчатое вещество.

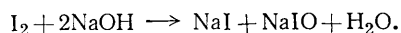
Окись хлора Cl_2O_7 (ангидрид хлорной кислоты) получают в виде бесцветной маслянистой жидкости, перегоняющейся в вакууме, путем дегидратации безводной хлорной кислоты окисью фосфора(V). Окись хлора(VII), как и другие окиси хлора, является очень взрывчатой.

Окиси и кислородные кислоты брома. *Бромноватистая кислота* HBrO , *бромноватая кислота* HBrO_3 и их соли, *гипобромиты* и *броматы*, во всех отношениях подобны соответствующим соединениям хлора. Получают их аналогичными методами, но они несколько менее устойчивы. И в этом случае свободные кислоты известны лишь в виде водных растворов.

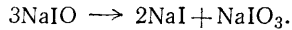
Получение окисей брома сопряжено с большими трудностями, и они менее устойчивы, чем окиси хлора и иода. *Окись брома* Br_2O получают, пропуская пары брома над окисью ртути(II) при температуре 50° . Она разлагается при -16° с выделением кислорода. Другие две окиси — BrO_2 и BrO_3 — получают из смеси Br_2 и O_2 при электрических разрядах в трубках при низкой температуре. BrO_3 получают также из смеси Br_2 и O_3 . Обе окиси неустойчивы.

Бромная кислота и другие соединения семивалентного брома до сих пор неизвестны.

Окиси и кислородные кислоты иода. *Иодноватистая кислота* HIO менее устойчива, чем хлорноватистая и даже бромноватистая кислота. *Гипоидит натрия*, как и *гипохлорит* и *гипобромит натрия*, получают в водных растворах наряду с *йодидом натрия*:

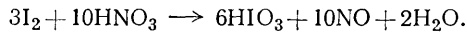


Гипоидиты даже при комнатной температуре переходят в иодиды и иодаты:



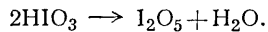
Неустойчивую свободную иодноватистую кислоту получают лишь в виде очень разбавленных водных растворов путем встряхивания водного раствора иода с окисью ртути(II).

Иодноватая кислота HIO_3 более устойчива, чем хлорноватая и бромноватая кислоты. Ее легко получить путем окисления иода хлором в присутствии воды или азотной кислотой:



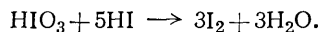
Иодноватую кислоту можно также получить взаимодействием иодатов щелочных металлов с серной кислотой.

Иодноватая кислота — сильная кислота, но слабее хлорноватой. Она образует блестящие, легко растворимые в воде кристаллы, которые плавятся при 100° с потерей воды. При 195° иодноватая кислота переходит в иодноватый ангидрид:



Такое поведение иодноватой кислоты, совершенно отличное от поведения хлорноватой и бромноватой кислот, объясняется тем, что эта кислота — экзотермичное соединение.

Иодноватая кислота является окислителем. Она превращает сернистую кислоту в серную, быстро окисляет иодистый водород до иода (из подкисленного раствора иодида и иодата осаждается иод):



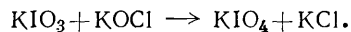
Иодаты получают окислением иодидов в щелочных растворах, лучше всего электролитическим путем. Их получают так же, как и соли хлорноватой кислоты, — растворением иода в теплых растворах гидроокисей щелочных металлов, при этом промежуточно образуются гипоидиты.

Иодаты более устойчивы, чем броматы и хлораты, но так же, как и эти соли, являются окислителями; например, при ударе их смеси с горючими веществами взрываются.

Окись иода I_2O_5 (ангидрид иодноватой кислоты) образует кристаллы, плавящиеся при 300° с одновременным разложением на I_2 и O_2 . В отличие от окисей хлора и брома это соединение экзотермично (теплота образования $\Delta H = -43$ ккал/моль) и устойчиво. В воде I_2O_5 растворяется, образуя иодноватую кислоту.

Окись иода(V) используют в органической химии в качестве окислителя.

Иодная кислота. Окислением иодатов щелочных металлов гипохлоритом в щелочном растворе получают *метаиодаты*:



Метаиодаты щелочных металлов образуют устойчивые кристаллы. Однако соответствующая свободная кислота неизвестна.

При пропускании через раствор иода в растворе едкого натра тока хлора выделяется *тригидроидат натрия* $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$. Ортоидат натрия Na_5IO_6 был получен в твердом состоянии путем нагревания смеси NaIO_4 и $2\text{Na}_2\text{O}$. Известна также соль серебра Ag_5IO_6 . При разложении водной суспензии этой соли хлором образуется раствор, из которого после отфильтровывания хлорида серебра и перегонки над H_2SO_4 выделяются расплывающиеся кристаллы *ортоиодной кислоты* $\text{IO}(\text{OH})_5$. Эти кристаллы плавятся при 130° с частичным разложением. При нагревании ортоиодной кислоты образуются окись иода(V) и кислород, а не ее ангидрид (который вообще неизвестен).

МЕЖГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В соединениях этого класса фтор, как и во всех своих соединениях, только одновалентен. Атом галогена может присоединить тем большее число атомов другого галогена, чем больше они отличаются по своим радиусам. Хлор может присоединить не больше трех, бром — не больше пяти, а иод — не больше семи атомов фтора. Иод связывает максимально три атома хлора; в своих соединениях с бромом иод одновалентен. Известно очень неустойчивое соединение BrCl , которое может существовать лишь в присутствии своих продуктов разложения Br_2 и Cl_2 .

Межгалогенные соединения не проводят электрический ток. Низкие температуры плавления и кипения указывают на то, что атомы связаны ковалентными связями. Высшие фториды кипят при более низкой температуре, чем фториды, содержащие меньшее число атомов фтора, хотя их молекулы и больше. Соединения с высоким содержанием фтора почти бесцветны; окраска межгалогенных соединений по мере увеличения содержания галогена с более высоким атомным весом темнеет. Наиболее окрашенными являются соединения иода.

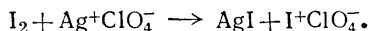
Межгалогенные соединения в большинстве случаев получают прямой реакцией между элементами. Эти соединения обладают очень высокой реакционной способностью. Реакции, которые дают фториды хлора, брома и иода, аналогичны реакциям свободного фтора.

Таблица 56

ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ МЕЖГАЛОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

| | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------|
| $\text{ClF}(\text{г})$ | $-100,1^\circ$ | $\text{BrF}(\text{ж})$ | около $+20^\circ$ | — | $\text{ICl}(\text{тв})$ | $+100^\circ$ | |
| $\text{ClF}_3(\text{г})$ | $+12,1^\circ$ | $\text{BrF}_3(\text{ж})$ | $+127^\circ$ | — | $\text{ICl}_3(\text{тв})$ | (неустойчив) | |
| — | — | $\text{BrF}_5(\text{ж})$ | $+40,5^\circ$ | $\text{IF}_3(\text{ж})$ | $+97^\circ$ | — | |
| — | — | — | — | $\text{IF}_7(\text{ж})$ | $+5,5^\circ$ | $\text{IBr}(\text{тв})$ | $+116^\circ$ |

Соединения одновалентного (I^+) и трехвалентного (I^{3+}) иода. При обработке иода раствором перхлората серебра в бензоле или хлороформе образуется *перхлорат иода*:



Это неустойчивое соединение не удалось выделить, но присутствующий ион I^+ обнаруживают по его реакции с различными органическими соединениями. В присутствии пиридина ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) или какого-либо другого органического основания образуется комплексное соединение $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+\text{ClO}_4^-$. Это соединение можно получить в кристаллическом состоянии. Его свойства были определены путем измерения электропроводности. Соединения такого типа разлагаются водой.

Ацетат иода $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ получают окислением раствора иода в уксусной кислоте дымящей азотной кислотой. Если раствор содержит ортофосфорную кислоту, то образуется *ортофосфат иода* IPO_4 . Оба эти соединения путем концентрирования соответствующих уксуснокислых растворов были получены в кристаллическом состоянии. Присутствие иона I^{3+} было доказано путем электролиза ацетата, растворенного в уксусном ангидриде. При электролизе используется серебряный катод, на котором осаждается AgI в соответствии с законом Фарадея. Соли трехвалентного иода легко гидролизуются водой с выделением иода и иодноватой кислоты.

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

Валентность. В большинстве своих соединений галогены одновалентны. Это объясняется электронной конфигурацией. Как видно из приведенной ниже схемы, на внешней оболочке галогены имеют семь электронов. При

образовании одной ковалентной или электровалентной связи число электронов дополняется до восьми.

| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| F | 2 | 2 | 5 | | | | | | | | | |
| Cl | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | | | |
| Br | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 | | | | |
| I | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | — | 2 | 5 |

Хлор, бром и йод имеют положительную валентность больше единицы только в своих соединениях с кислородом — единственным элементом, более электроотрицательным, чем они, а также в межгалогенных соединениях. В последних один из галогенов может быть многовалентным по отношению лишь к более легкому и, следовательно, более электроотрицательному галогену, чем он.

Фтор, самый электроотрицательный из всех элементов, всегда одновалентен (валентность 1—). Это объясняется тем, что его семь валентных электронов находятся в слое *L*, для заполнения которого не хватает лишь одного электрона. Чтобы образовались соединения с валентностью больше 1, необходимо заполнение орбиталей высшей оболочки *M*, что, согласно теории, у фтора невозможно (стр. 92).

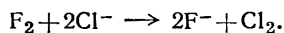
В классической формулировке кислородных кислот галогенов хлор считается одно-, три-, пяти- и соответственно семивалентным (1+, 3+, 5+ и соответственно 7+).



Как мы видим, вокруг хлора в хлористой кислоте имеется 10, в хлорноватой — 12, а в хлорной — 14 электронов. Подобные конфигурации могут существовать лишь при условии, что электронами заняты одна, две и соответственно три *3d*-орбитали. Это возможно, так как эти орбитали, как и орбитали валентных электронов, принадлежат одной и той же оболочке, и поэтому их энергия лишь ненамного больше энергии валентных электронов. Известны даже такие соединения, как ClF_3 , IF_5 и IF_7 , в которых, несомненно, заняты *d*-орбитали. Другая возможность формулировки кислородных кислот галогенов в соответствии с правилом октета для атома галогена допускает наличие простых координационных связей O — галоген (см. стр. 100).

Галогены имеют большую склонность присоединять один электрон, образуя при этом отрицательные одновалентные ионы с конфигурацией инертного газа (стр. 94). В этом отношении более энергично реагирует фтор, который, следовательно, является самым электроотрицательным из всех элементов. Сродство к электрону, т. е. энергия, которая выделяется при присоединении свободным атомом галогена одного электрона, рассматривается в другом разделе (стр. 91).

Элементарный фтор оттягивает электроны от ионов других галогенов, которые превращаются в атомы или молекулы:



Хлор вступает в такие реакции лишь с ионами брома и иода, а бром — только с ионами иода. Следовательно, электроотрицательный характер галогенов с увеличением атомного веса ослабевает, что наблюдается во всех группах периодической таблицы.

Существует большое количество соединений галогенов с другими элементами, которые сильно различаются между собой по своим физическим и химическим свойствам, так как последние определяются природой химических связей между атомами галогенов и атомами соответствующих элементов.

Различают два типа соединений: *галогениды типичных металлов*, например щелочных и щелочноземельных металлов (I и II группы периодической таблицы), и *галогениды неметаллов*, например C, N, O, S, P и As.

Галогениды первого типа — ионные соединения. Они имеют высокие температуры плавления и кипения (стр. 101), легко растворяются в воде, а в виде растворов или в расплавленном состоянии проводят электрический ток. Эти соединения образуют ионные решетки типа решеток NaCl, CsI, CaF₂ и др. (см. стр. 113—115). Ионы Cl⁻, Br⁻ и I⁻ в водных растворах дают с ионами Ag⁺ характерную реакцию осаждения, широко используемую в аналитической химии. Хлорид, бромид и иодид серебра практически не растворяются в воде.

Труднорастворимые соединения AgCl и AgBr также образуют ионные решетки типа решетки NaCl. Однако иодиды AgI и CuI кристаллизуются в решетке сульфида цинка (стр. 117), в которой каждый ион металла окружен четырьмя атомами галогена в отличие от решетки NaCl, в которой каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда. Нерастворимость в воде этих галогенидов тяжелых металлов обусловлена очень большими силами, связывающими ионы в решетке. Это затрудняет или совсем исключает гидратацию ионов, способствующую растворению веществ в воде. В данном случае эти большие силы, связывающие ионы в решетке, обусловлены деформацией аниона под влиянием катиона малого объема. По этой причине связь между атомами металла и галогена во многих галогенидах тяжелых металлов в твердом состоянии имеет ковалентный, а не электровалентный характер.

К другому типу галогенидов — галогенидам неметаллов — относятся типичные ковалентные соединения. Молекулы в кристаллах этих соединений связаны слабыми вандерваальсовыми силами (молекулярные решетки). Поэтому галогениды неметаллов представляют собой летучие вещества, часто газообразные или жидкие при комнатной температуре, нерастворимые в воде, но растворимые в органических жидкостях. Эти соединения не проводят электрический ток. Их растворы не содержат галоген-ионов и, следовательно, не осаждают ионы серебра, однако с водой эти галогениды вступают в характерную реакцию *гидролиза* (гидролиз PCl₃ обсуждался на стр. 336), в результате которой наряду с галогеноводородом образуется кислородная кислота соответствующего элемента.

Кроме этих типов ионных и ковалентных галогенидов, существует множество соединений галогенов, в особенности с многовалентными металлами (трех-, четырех-, пяти- и шестивалентными), по своим свойствам занимающих промежуточное положение. В некоторых отношениях они обладают свойствами ковалентных галогенидов (летучесть, гидролиз водой, направленные валентности и определенные молекулы в газообразном состоянии), но они не образуют кристаллов с решеткой, в которой молекулы сохраняли бы свою индивидуальность, а дают слоистые решетки (типа решетки CdI₂; рис. 52, стр. 121) и AlCl₃, в которой связи имеют все же ионный характер.

5. VI ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 57

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 8 | Кислород | O | 15,9994 | -218,9 | -183,0° | II |
| 16 | Сера | S | 32,064 | +119,2 ^a | +444,6 | II, IV, VI |
| 34 | Селен | Se | 78,96 | 220,2 | 688 | II, IV, VI |
| 52 | Теллур | Te | 127,60 | 452,0 | 1390 | II, IV, VI |
| 84 | Полоний | Po | [210] | 282 | — | II, IV, VI |

^a Приведенная температура плавления относится к кристаллической форме, устойчивой при температуре плавления.

Кислород был описан выше (стр. 316). Полоний — элемент, образующийся при радиоактивных превращениях радия и полученный лишь в очень небольших количествах, — будет рассматриваться одновременно с радиоактивными элементами. В этой главе описаны три элемента *группы серы*: сера, селен и теллур, из которых наиболее важным является сера.

СЕРА S

Распространенность в природе. Сера, единственный известный в древности неметалл, встречается в природе в элементарном состоянии. Она залегает преимущественно в вулканических районах, например на Сицилии и в Японии. Большие количества серы находятся в США (штаты Луизиана и Техас)*.

В природе широко распространены также соединения серы. В вулканических газах обнаруживают иногда два газообразных соединения: сероводород и окись серы(IV).

Предполагают, что между силикатным слоем, образующим земную кору (толщина примерно 1200 км), и ядром Земли, состоящим, вероятно, из металлического железа и никеля, находится слой сульфидов и окисей тяжелых металлов (залегающих до глубины примерно 3000 км).

Самыми распространенными сульфидными, добываемыми рудничным способом, являются *пирит* FeS₂, *халькопирит* FeCuS₂, *галенит* PbS и *цинковая обманка* ZnS. Эти интенсивно разрабатываемые минералы, особенно пирит, используются для получения серной кислоты. Большие залежи пирита находятся в Испании и Социалистической Республике Румынии. Пирит кристаллизуется в виде твердых блестящих кубиков золотистого цвета с полосами, параллельными ребрам.

Большие количества серы встречаются в природе в виде труднорастворимых сульфатов, в основном сульфатов кальция (*гипс* CaSO₄·2H₂O, *ангидрит* CaSO₄) и бария (*барит* BaSO₄) и в небольших количествах сульфата стронция

* Богатейшие месторождения серы находятся в СССР, в частности в Западной Украине. — *Прим. перев.*

(целестин SrSO_4). Легкорастворимые сульфаты постепенно накапливались в морской воде, чем и объясняется присутствие в ней ионов SO_4^{2-} . При испарении внутренних морей в древние геологические эпохи сульфаты магния и калия осаждались в верхнем слое соляных отложений.

Промышленное получение. Самородную серу очищают от породы, с которой она смешана, путем плавления и перегонки из чугунных реторт. Пары поступают в большие футерованные камеры, в которых они конденсируются. Если температура в камере ниже температуры плавления серы (около 112°), то она оседает на стенках в виде порошка, называемого *серным цветом*; если температура выше температуры плавления (что наблюдается в камерах меньших размеров благодаря выделению теплоты испарения), то сера собирается в нижней части камеры в жидком виде, откуда вытекает в формы, где и затвердевает (*черенковая сера*).

Сера, добываемая в США, залегает на глубине 150—250 м. Она извлекается с помощью буровых скважин, состоящих из трех концентрических труб. По внешней трубе подается вода с температурой 160 — 170° , за счет которой сера плавится; по внутренней трубе подается сжатый воздух, который поднимает расплав на поверхность через пространство между стенками второй и самой внутренней труб (способ Фраша).

Аллотропия и физические свойства. Сера существует в нескольких аллотропических, или полиморфных, модификациях.

При обыкновенных температурах устойчива *ромбическая сера* (α -сера). Она имеет желтый цвет, плотность 2,06 и небольшую твердость. Сера — плохой проводник тепла и электричества. Она нерастворима в воде и очень плохо растворяется в спирте и эфире. В углеводородах (бензоле, нефти) растворяется легче; лучше всего растворяется в сероуглероде (24% при 0° ; ~50% при 25°).

О п ы т ы. а) В кристаллизаторе оставляют медленно испаряться фильтрованный раствор серы в сероуглероде. Образуются крупные кристаллы ромбической серы правильной формы.

б) В тигле расплавляют серу, не допуская роста температуры значительно выше температуры плавления. Как только при охлаждении на поверхности образуется тонкая корка, ее пробивают в двух местах и сливают еще жидкое содержимое тигля. После охлаждения корку тоже удаляют. На стенках остаются кристаллы моноклинной серы в виде прозрачных длинных игл (рис. 35, стр. 109).

Моноклинная сера (β -сера) устойчива при температурах выше $95,5^\circ$. Ниже этой температуры устойчива ромбическая сера. Таким образом, температура $95,5^\circ$ является *точкой превращения* моноклинной серы в ромбическую. Следовательно, эти две формы серы являются *энантиотропными полиморфными формами* (стр. 130). Переход одной формы в другую происходит не мгновенно, а со временем в зависимости от температуры. В описанном выше опыте было показано, что путем охлаждения расплава можно получить моноклинную серу при комнатной температуре. Однако эти кристаллы не сохраняются длительное время и через несколько дней теряют прозрачность. Хотя их внешняя форма не изменяется, в действительности структура уже соответствует ромбической сере (псевдоморфизм). Переход кристаллов ромбической серы в моноклинную при нагревании выше точки превращения также происходит не сразу. Этим объясняется различие в температурах плавления этих двух форм. Моноклинная сера плавится при $119,2^\circ$. Быстро нагретая ромбическая сера плавится примерно при 112° , так как не может быстро превратиться в моноклинную форму. При превращении ромбической серы в моноклинную поглощается $0,087$ ккал/г-атом тепла. При обратном превращении выделяется то же количество тепла (скрытая теплота превращения, см. стр. 130).

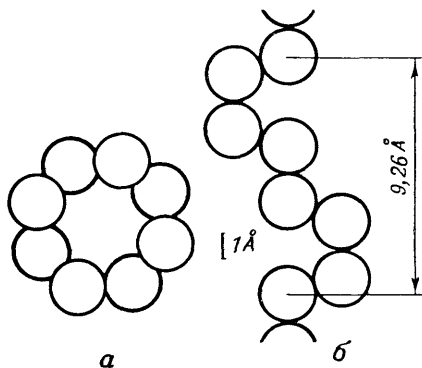
Диморфизм серы в свете правила фаз обсуждался на стр. 147 (рис. 68).

Молекулярный вес как ромбической, так и моноклинной серы, определенный криоскопически в различных растворителях, показывает, что *молекулы*

серы состоят из восьми атомов S_8 . В результате рентгеноструктурных исследований установлено, что в этой молекуле все восемь атомов связаны ковалентно в форме кольца или точнее восьмиугольника, в котором атомы не находятся в одной плоскости (см. рис. 120, а). Расстояние между двумя соседними атомами кольца равно $2,1 \text{ \AA}$ (двойной атомный радиус, см. стр. 120 и 125), а валентный угол равен 105° . Самое короткое расстояние между двумя молекулами в кристалле равно $3,3 \text{ \AA}$ (вандерваальсовы связи).

При нагревании расплавленной серы выше температуры плавления происходят любопытные превращения, которые можно наблюдать невооруженным глазом.

Опыты. а) В колбе расплавляют серу. При температуре несколько выше температуры плавления сера представляет собой подвижную желтую жидкость. С повышением температуры выше 160° вязкость возрастает, достигая максимума при 187° . Одновременно темнеет цвет. При 200° сера похожа на коричневую, почти черную смолу, которая едва течет. Выше этой температуры вязкость опять падает, а при 400° жидкость снова становится подвижной. Однако темный цвет сохраняется до 445° . При этой температуре сера кипит, образуя желто-оранжевые пары. При медленном охлаждении описанные превращения происходят в обратном порядке.



Р и с. 120. Молекулы S_8 и пластической серы.

а — молекула серы S_8 ; восемь атомов расположены двумя параллельными слоями; б — часть макромолекулы пластической серы.

б) Расплавленную серу продолжительное время нагревают при температуре около 250° , затем выливают тонкой струей в холодную воду. Получают нити пластической серы, представляющей собой коричневый прозрачный эластичный материал. Такие свежеприготовленные нити могут растягиваться до длины, в 10 раз превышающей первоначальную длину. После снятия растягивающих усилий они возвращаются почти к первоначальному размеру. Охлажденные в растянутом состоянии нити пластической серы затвердевают. Это явление напоминает кристаллизацию. При нагревании до 70° такие затвердевшие нити снова приобретают эластичность и самопроизвольно возвращаются к первоначальной длине. Подобными свойствами обладает невулканизированный каучук, но он имеет более низкую температуру кристаллизации.

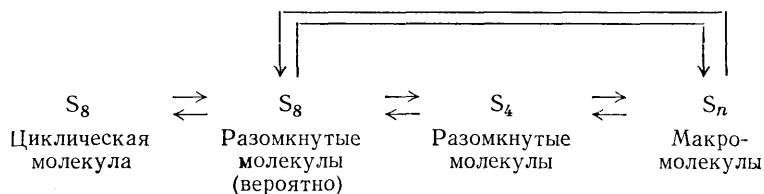
Эти замечательные свойства пластической серы обусловлены особым типом структуры. Молекулы пластической серы, состоящие из бесконечно большого числа атомов, называются макромолекулами S_n . Нити пластической серы в растянутом состоянии проявляют характерный рентгеновский спектр (волокнистый спектр), похожий на спектры органических соединений, состоящих из макромолекул нитевидной формы, например каучука. В макромолекулах атомы связаны ковалентно в волнистую форму. С помощью рентгеновских лучей нельзя определить длину макромолекул, но они состоят, вероятно, из многих тысяч атомов. При удлинении цепи, сначала расположенные нерегулярно, располагаются параллельно по отношению друг к другу, как атомные плоскости в кристалле, что позволяет получить рентгеновский спектр. Когда нити сокращаются до первоначальной длины, спектры исчезают, так как опять образуется нерегулярно построенная макромолекула.

В расплавленной сере устанавливается равновесие между обычной серой с молекулой S_8 , растворимой в сероуглероде (называемой $S\lambda$), и аморфной и нерастворимой макромолекулярной серой S_n (называемой $S\mu$). При 115° расплавленная сера содержит 3,6%, при 170° —13%, при 220° —32% и при 445° —37% нерастворимой формы $S\mu$. Этим объясняется увеличение вязкости расплавленной серы с температурой. Исследования более устойчивых высокомолекулярных органических веществ, например каучука и целлюлозы, показали, что вязкость их растворов пропорциональна длине макромолекул и их концентрации в растворе. Уменьшение вязкости с увеличением температуры выше 187° вызвано (вероятно) уменьшением длины макромолекул.

Из того факта, что содержание S_m , находящейся в равновесии с S^L в расплаве, возрастает с повышением температуры, следует, что образование S_n из S_8 является эндотермическим процессом (принцип Ле Шателье). Поэтому аморфная сера (пластическая сера) неустойчива. После нескольких часов или дней хранения при обыкновенной температуре она переходит в ромбическую серу, которая при этих температурах является устойчивой формой. Путем добавления малых количеств иода или других веществ можно задержать процесс превращения, увеличивая тем самым устойчивость пластической серы. Было установлено, что длина макромолекул меньше в присутствии иода или сероводорода.

В расплавленной сере в равновесии с обеими модификациями в небольших количествах (4—6%) находится еще и третья аллотропическая форма серы, S_n , растворимая в сероуглероде при -80° , т. е. когда остальные модификации нерастворимы. Молекулярный вес этой формы соответствует S_4 . При комнатной температуре эта форма постепенно переходит в S_m , которая затем превращается в ромбическую серу.

Равновесие, которое устанавливается в расплавленной сере, можно представить следующей схемой:

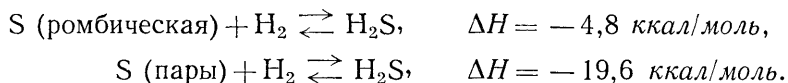


В парообразном состоянии при температуре ниже температуры кипения (следовательно, при низком давлении) сера состоит из молекул S_8 , что было установлено по плотности паров. Несколько выше температуры кипения при атмосферном давлении, т. е. при 450° , средний молекулярный вес уменьшается до 6—7 атомов S в молекуле. Это указывает на разрыв молекул S_8 . При 850° разрыв молекул происходит полностью и сера состоит только из молекул S_2 . Вполне вероятно, что в парах серы при 450° существуют разомкнутые молекулы S_8 с одной разорванной валентной связью. Это подтверждается тем, что в серном цвете, получаемом прямой конденсацией паров, содержится большое количество нерастворимой аморфной формы S_m , которая может образоваться только из разомкнутых молекул.

Как мы видим, только при температурах выше 850° молекулы серы становятся похожими на молекулы кислорода. Молекулы серы S_2 , как и молекулы кислорода, обладают парамагнитными свойствами (см. стр. 107). Обычная термическая диссоциация молекул серы S_2 на атомы S начинается при температуре выше 2000° (см. стр. 286).

Химические свойства. При низкой температуре сера почти не реакционноспособна. При высоких температурах сера непосредственно взаимодействует со всеми элементами, за исключением азота, золота и платины.

1. Сера реагирует с водородом, однако значительно хуже, чем кислород. За образованием сероводорода можно проследить, нагревая серу примерно при 300° в трубке, через которую проходит водород:



Обнаружить присутствие сероводорода можно, пропуская газ через раствор, содержащий ионы Pb^{2+} (ацетат свинца); выпадает черный сульфид свинца PbS .

2. Сера непосредственно взаимодействует с галогенами. Со фтором она бурно реагирует даже на холоду, а с хлором — при нагревании. Эти реакции экзотермичны (см. стр. 373).

3. В кислороде или на воздухе сера горит синим пламенем, образуя окись серы(IV) (стр. 319).

4. Как и кислород, сера реагирует с металлами при высоких температурах, образуя сульфиды.

Опыты. Серу нагревают в колбе до кипения и в пары вносят тонкий лист меди, предварительно нагретый в пламени. Последний сгорает со вспышкой: $Cu + S \rightarrow CuS$. Так же взаимодействует сера с железными опилками и цинком (стр. 23). Ртуть, растертая в ступке с порошком серы, образует сульфид ртути HgS черного цвета.

Применение. Большая часть добываемой серы используется для производства серной кислоты. Серу используют также в резиновой промышленности при вулканизации каучука. Она является сырьем первой необходимости в химической промышленности, поскольку широко применяется для получения сероуглерода и некоторых красителей. Благодаря способности легко воспламеняться* серу применяют также в производстве пороха в смеси с углем и селитрой, а также в пиротехнике. Сера используется в виноградарстве для уничтожения определенных паразитов и в фармации.

Биохимия серы. Сера является незаменимым компонентом живой материи — белков, которые представляют собой органические вещества со сложными молекулами, присутствующие во всех живых клетках. Особенно богаты серой белки волос, перьев, рогов и эпидермы (кератин). В живых организмах находятся и другие органические вещества, содержащие серу (например, витамин В₁). Серусодержащие органические вещества имеются и в растениях, в частности в горчице (горчичные масла).

Некоторые бактерии (*Thiospirillum*) и водоросли (*Beggiatoa*) окисляют сероводород до серы, накапливая ее в своих клетках (до 25% их веса). Поскольку окисление сероводорода — экзотермический процесс, он служит для них источником жизненной энергии так же, как для остальных живых существ — окисление органических веществ до СО₂ и Н₂О. Другие бактерии превращают сульфаты в сероводород.

Подобные ферментативные превращения серы, вероятно, сыграли важную роль в образовании залежей нефти. В настоящее время они происходят в нижней части Черного моря. В этом месте вода насыщена Н₂S биологического происхождения. Живые организмы, которые обычно живут в кислородной среде (микроскопические растения поверхности моря — планктон), попадая в зону, отравленную сероводородом, погибают. Из-за отсутствия кислорода они не гниют, а на протяжении ряда геологических эпох претерпевают биохимические (под действием некоторых анаэробных бактерий) и химические превращения, в результате чего образуются битумы. Элементарная сера для высших животных нетоксична.

СЕРОВОДОРОД Н₂S

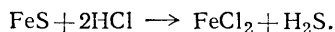
Распространенность в природе. Сероводород довольно широко распространен в природе, но содержится в небольших количествах, например в серных минеральных водах. Сероводород образуется при гниении растительных и в особенности животных остатков под действием микроорганизмов. Запах тухлых яиц частично обусловлен сероводородом. Как было показано выше, сероводород может образоваться из сульфатов различными биохимическими путями.

Получение. 1. *Прямой синтез сероводорода из элементов*, описанный выше, непригоден для его получения из-за малой скорости реакции.

Сера может вытеснять водород из некоторых его соединений, образуя с ним Н₂S.

Опыты. Одну часть парафина и три части серы нагревают в стеклянной колбе. Регулируя пламя, можно изменять интенсивность выделения Н₂S; выделение газа прекращается при охлаждении и возобновляется при нагревании.

2. *Получение из сульфидов.* На практике используют реакции сульфида железа(II) с разбавленной соляной или серной кислотой:



Реакцию проводят в приборах, описанных на стр. 311.

* Греческое название серы *тейон* (божественный, небесный) указывает на ее легкую воспламеняемость, поскольку огонь считался принадлежностью богов.

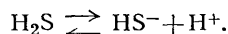
Физические и химические свойства. Сероводород — бесцветный газ с характерным неприятным запахом. Он ощущается даже при ничтожных концентрациях газа и является верным средством его обнаружения.

Из данных ИК-спектров поглощения и электрического дипольного момента (стр. 105) следует, что в молекулах сероводорода угол между валентными связями серы составляет 90° . В отличие от воды молекулы сероводорода не ассоциированы.

| | |
|---|--------|
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | —83 |
| Т. кип., $^\circ\text{C}$ | —60,2 |
| d (ж; -60°), г/см^3 | 0,96 |
| d (г; 0° , 760 мм рт. ст.), г/л | 1,5392 |
| Давление пара при 0° , атм | 10,3 |
| Критическая температура, $^\circ\text{C}$ | 100,4 |
| Критическое давление, атм | 89 |

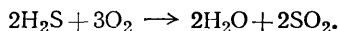
Растворимость в воде средняя: в 1 л воды при 20° и 1 атм растворяется 3,85 г H_2S , занимающего объем около 2,67 л.

Водные растворы сероводорода дают слабокислую реакцию по лакмусу из-за ионизации:



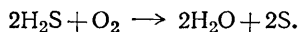
Сероводород — более слабая кислота, чем угольная (см. стр. 255), поэтому последняя при действии на сульфиды частично образует сероводород. В очень разбавленных растворах ион HS^- тоже ионизируется, образуя S^{2-} .

Сероводород можно зажечь. Сгорая на воздухе синим пламенем, он образует окись серы(IV) и воду:



Опыты. В пламя сероводорода, горящего на конце суженной в пламени стеклянной трубки, помещают холодный предмет, например фарфоровую чашку. На ней оседает сера. Сера (аморфная) оседает также, когда пламя сероводорода приближают к поверхности воды в сосуде.

В смеси H_2S с недостатком O_2 , например при сжигании смеси H_2S с воздухом в стеклянном цилиндре, сгорает только водород, а сера оседает на стенках:



Частичное сгорание сероводорода объясняется его термической диссоциацией на элементы: при 500° степень диссоциации равна примерно 1%, при 1000° — 24%, при 1500° — 63%. В пламени каждый из этих двух элементов сгорает отдельно; при недостатке кислорода или низкой температуре сгорает только водород.

Приведенную выше реакцию используют для извлечения сероводорода в виде серы из различных отходящих газов. Эти газы, смешанные с необходимым количеством воздуха, пропускают над катализатором, состоящим из боксита (см. в соответствующем разделе), примерно при 500° (печь Клауса). Теплоты реакции достаточно для поддержания температурного режима печи.

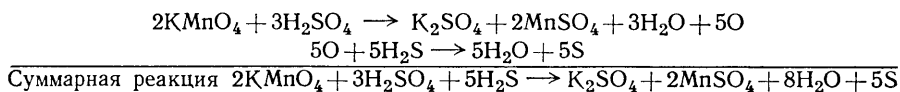
Кислород воздуха окисляет сероводород в водных растворах на холоду. Поэтому растворы H_2S , хранящиеся длительное время в контакте с воздухом, мутнеют, и из них выпадает сера в виде белого порошка.

Сероводород энергично взаимодействует с окислителями. Следовательно, он является *восстановителем*.

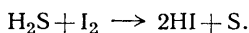
Опыты. В сосуд с сероводородом наливают несколько капель азотной кислоты, нагретой в пробирке. Происходит легкий взрыв, и на стенках сосуда оседает сера.

При пропускании сероводорода через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой, происходит обесцвечивание раствора и выпадает

сера. Реакцию можно представить двумя стадиями:



Сероводород окисляется также галогенами, например



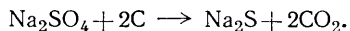
В аналитической химии эта реакция служит для количественного определения сероводорода в смеси с другими газами. Для этого определенный объем анализируемой газовой смеси пропускают через раствор, содержащий известное количество иода, и затем (см. стр. 391) титруют непрореагировавший иод.

Сероводород — сильный яд. При вдыхании в большом количестве он соединяется с гемоглобином и парализует дыхательный нервный центр, что приводит к смерти. В малой концентрации сероводород менее опасен, так как организм способен разлагать и обезвреживать небольшие его количества, поглощенные в единицу времени. Поскольку сероводород обнаруживается по запаху в концентрациях, при которых его токсичность незначительна, сигналом опасности может служить сильный запах.

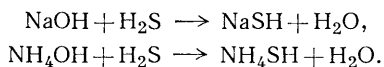
Сульфиды. Соединения металлов с серой — *сульфиды* — получают следующим образом:

1. Прямым взаимодействием серы с металлом (см. стр. 367).

2. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов в промышленности получают сплавлением сульфатов с углем в специальных печах:



3. Растворимые сульфиды щелочных металлов и аммония можно получать, пропуская сероводород через растворы соответствующих гидроокисей. Поскольку сероводород — *двухосновная кислота*, он способен давать кислые и средние сульфиды. Если раствор щелочи насыщать сероводородом, то образуется *кислый сульфид*, или *гидросульфид*:



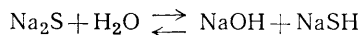
Из гидросульфидов при добавлении 1 моля основания получают средние сульфиды:



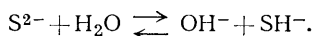
Раствор сульфида аммония (бесцветный), используемый в аналитических работах, в действительности является раствором NH_4SH . Средний сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не может существовать в водном растворе, так как он полностью гидролизуется на NH_4SH и H_2S (слабая кислота и слабое основание, см. стр. 258).

4. Труднорастворимые сульфиды тяжелых металлов получают путем соответствующей обработки водных растворов солей сероводородом или растворимым сульфидом, лучше всего сульфидом аммония. Эта реакция настолько важна, что более подробно будет рассмотрена ниже.

Сульфиды щелочных металлов — единственные растворимые в воде сульфиды. Поскольку сероводород является слабой кислотой, эти сульфиды сильно гидролизуются в водных растворах (в 1 н. растворе степень гидролиза равна 90%):

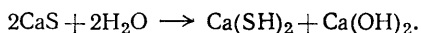


или



По этой причине их водные растворы имеют сильнощелочную реакцию.

Сульфиды щелочноземельных металлов нерастворимы, однако в воде подвергаются гидролитическому разложению:



Образовавшиеся при этом растворимые гидросульфиды тоже частично гидролизуются. При кипячении их растворов сероводород выделяется в виде газа, а в водном растворе или суспензии остается только гидроокись щелочноземельного металла.

Еще легче гидролизуются сульфиды трехвалентных металлов, например Al_2S_3 и Cr_2S_3 . Они не могут существовать в водных растворах, так как сразу разлагаются на гидроокиси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выделяя H_2S .

Сульфиды тяжелых металлов настолько мало растворимы в воде, что гидролиз не может происходить. Большинство из них окрашено, в то время как сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов бесцветны.

Связь между металлом и серой в общем имеет более ковалентный характер, чем связь того же металла с кислородом. Это было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов соответствующих соединений. Единственными чисто ионными сульфидами являются легко растворимые в воде сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они кристаллизуются в решетке типа хлорида натрия (MgS , CaS , BaS , PbS) или фторида кальция, но построенной в обратном порядке, т. е. ионы металлов занимают места ионов фтора, а ионы серы — места ионов кальция (Li_2S , Na_2S , K_2S). В минералах цинковая обманка (ZnS) и вюрцит со сходными структурами связи имеют выраженный ковалентный характер (стр. 118—119). В пирите FeS_2 находятся дискретные группы S_2 , в которых оба атома серы связаны ковалентно (расстояние между ними 2,10 Å, см. стр. 125). Кристаллическая решетка такая же, как у хлорида натрия, с группами S_2 вместо ионов хлора и атомами железа вместо ионов Na. Марказит — полиморфная форма пирита, обладает подобной, но менее симметричной структурой. Многие сульфиды имеют слоистую структуру (стр. 121). Ковалентный характер связей у серы объясняет большое разнообразие природных сульфидов и причину отличия их формул от формул окисей (например, FeS_2 не имеет аналогов среди окисей железа, так же как Fe_3O_4 — среди сульфидов железа).

Разделение катионов с помощью сульфидов в качественном анализе. Допустим, что необходимо провести качественный анализ раствора, содержащего следующие катионы: Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ . Сначала раствор обрабатывают концентрированной HCl , которая осаждает AgCl , HgCl и часть PbCl_2 (так как PbCl_2 относительно плохо растворяется в воде) (первая группа катионов в аналитической химии).

После отделения осадка через фильтр, содержащий катионы первой группы, пропускают ток H_2S до насыщения. Выпадают сульфиды металлов второй группы катионов: As_2S_3 (желтый), Sb_2S_3 (оранжевый), SnS_2 (коричневый), HgS (черный), PbS (черный), Bi_2S_3 (черный), CuS (черный) и CdS (желтый).

В фильтр, полученный после отделения сульфидов катионов второй группы, после нейтрализации аммиаком (в результате которой образуется хлорид аммония) добавляют сульфид аммония. При этом осаждаются тяжелые металлы третьей группы в виде ZnS (белый), MgS (красноватый), CoS (черный), NiS (черный), FeS (черный) (Fe^{3+} восстанавливается сероводородом до Fe^{2+}), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (зеленый), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (белый). В фильтрате третьей группы определяют щелочные и щелочноземельные металлы по их специфичным реакциям.

Таким образом, сульфиды некоторых тяжелых металлов (катионы второй группы) нерастворимы в разбавленном растворе сильной минеральной кислоты, например HCl ; сульфиды металлов третьей группы растворимы в разбавленных минеральных кислотах, но нерастворимы в воде. Сульфиды Cr и Al гидролизуются водой и осаждаются в виде гидроокисей одновременно с сульфидами металлов третьей группы. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов либо полностью гидролизуются, либо растворимы, так что ионы этих металлов остаются в фильтрате третьей группы.

Такое различие в растворимости объясняется теорией произведения растворимости (стр. 264) на основе закона действия масс. Как уже было сказано (стр. 255), сероводород является очень слабой кислотой ($K_{\text{K}} = 8 \cdot 10^{-8}$ для первой стадии ионизации). При добавлении сильной кислоты следовательно, при увеличении концентрации ионов H^+ ионизация сероводорода уменьшается (раствор содержит меньше ионов S^{2-} , чем в отсутствие сильной кислоты). Следовательно, в осадок могут выпадать только труднорастворимые сульфиды HgS , CuS , Ag_2S и CdS , имеющие очень небольшое произведение растворимости, в то время как ZnS и FeS остаются в растворе (см. табл. 58). Если раствор очень кислый, то CdS тоже не осаждается (хотя в этом случае реакция усложняется,

Таблица 58

РАСТВОРИМОСТЬ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ

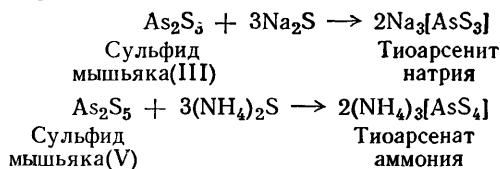
| Сульфид | Растворимость, моль/л | $K_s =$ [S ²⁻][Катион] |
|---------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Ca(SH) ₂ | 3 | — |
| Na ₂ S | 2 | — |
| FeS | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹⁸ |
| ZnS | 10 ⁻¹² | 10 ⁻²⁴ |
| CdS | 10 ⁻¹⁵ | 10 ⁻³⁰ |
| Ag ₂ S | 10 ⁻¹⁷ | 10 ⁻³⁴ |
| CuS | 10 ⁻²⁰ | 10 ⁻⁴⁰ |
| HgS | 10 ⁻²⁷ | 10 ⁻⁵⁴ |

так как сначала выпадает оранжевая форма CdS с меньшим произведением растворимости).

Если пропускать H₂S в нейтральный раствор соли цинка и минеральной кислоты (ZnCl₂, ZnSO₄), выпадает в осадок небольшое количество ZnS, но реакция не идет до конца, поскольку освободившаяся минеральная кислота быстро снижает концентрацию ионов S²⁻ и осаждение замедляется. Если добавлять уксусную кислоту и ацетат аммония (буфер, см. стр. 261) так, чтобы присутствовала только слабая уксусная кислота, ZnS выпадает полностью. В этих условиях FeS, имеющий большее произведение растворимости, не выпадает.

Поэтому для осаждения сульфидов металлов третьей группы (Zn, Fe, Ni, Co, Mn) необходимо увеличить концентрацию ионов S²⁻, чтобы было превышено произведение растворимости этих сульфидов. Это осуществляют введением сульфида аммония, который содержит аммиак. Сульфиды Cr и Al, как уже было сказано, гидролизуются именно в этих условиях, образуя гидроокиси Cr(OH)₃ и Al(OH)₃. Поскольку после добавления аммиака и аммиачного раствора сульфида аммония раствор становится щелочным, он содержит также ионы OH⁻. Слишком высокая концентрация ионов OH⁻ привела бы к частичному выпадению Mg(OH)₂, так как было бы превышено произведение растворимости этой гидроокиси. Чтобы избежать этого, необходимо предотвратить слишком высокую ионизацию гидроокиси аммония, которая является слабым основанием. Для этого в растворе должен находиться избыток ионов NH₄⁺ в виде NH₄Cl.

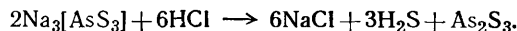
В аналитической химии используют свойство некоторых сульфидов при обработке сульфидом щелочного металла (обычно желтым сульфидом аммония) в определенных условиях образовывать растворимые в воде *тиосоли*:



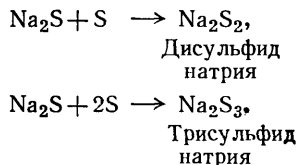
Аналогичным образом реагируют сульфиды Sb и Sn, которые таким образом могут быть отделены от остальных сульфидов группы сероводорода (Hg, Pb, Cu, Cd), не образующих тиосолей.

Тиосоли во всем подобны обычным кислородным солям; например, тиоарсенит соответствует арсениту Na₃[AsO₃].

Соответствующие тиосолям кислоты неустойчивы и в свободном состоянии неизвестны. При действии на тиосоли кислот выпадают исходные сульфиды и выделяется сероводород:



Полисульфиды. Водные растворы сульфидов щелочных металлов растворяют серу, переходя в полисульфиды:



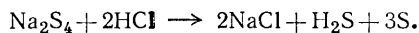
Образующаяся смесь содержит полисульфиды вплоть до Na_2S_7 . Аналогичным образом получают полисульфиды кальция CaS_n ($n = 2-7$). Их также получают кипячением гидроокиси кальция с серой. В этом случае раствор, помимо смеси полисульфидов кальция, содержит и тиосульфат кальция.

Полисульфиды, в первую очередь дисульфиды, получают также окислением на воздухе растворов гидросульфидов натрия и аммония или средних сульфидов (которые содержат гидросульфиды, образующиеся при гидролизе, как это было показано выше):



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов в чистом виде бесцветны; полисульфиды имеют цвет от желтого до оранжево-красного, причем тем темнее, чем выше содержание серы. Желтый сульфид аммония, используемый в качественном анализе, также представляет собой смесь полисульфидов. Низшие полисульфиды (до тетрасульфидов) наиболее устойчивы. Высшие легко выделяют серу даже при простом растворении в сероуглероде.

При подкислении растворов полисульфидов они разлагаются с выделением серы:



При вливании раствора полисульфида в хорошо охлажденную концентрированную соляную кислоту образуется маслянистое вещество, состоящее из неустойчивых соединений — *полисульфидов водорода*. Из этого маслянистого вещества удалось выделить *дисульфид водорода* H_2S_2 — аналог перекиси водорода (жидкость с т. кип. $+75^\circ$), *трисульфид водорода* H_2S_3 (который разлагается при 90° до достижения температуры кипения) и *пентасульфид водорода* H_2S_5 — еще менее устойчивое маслянистое вещество. Полисульфиды водорода при нагревании, особенно в присутствии следовых количеств щелочей, легко разлагаются на H_2S и S.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ С ГАЛОГЕНАМИ

Известны следующие соединения серы с галогенами (указаны температуры кипения, $^\circ\text{C}$):

| | | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| S_2F_2 -38 | SF_2 -35 | SF_4 -40 | SF_6 -64 (возг.) |
| S_2Cl_2 +137 | SCl_2 +59 (разл.) | SCl_4 -30 (разл.) | — |
| S_2Br_2 54 (при 0,2 мм рт. ст.) | — | — | — |

Эти соединения получают прямым взаимодействием серы с соответствующим галогеном. Как мы видим, фториды при комнатной температуре представляют собой газы, хлориды и бромиды — жидкости. Фторид серы(VI) — вещество без цвета и запаха, в высшей степени инертное, сравнимое в этом отношении с азотом. Он не реагирует с водой, щелочами, водородом и даже металлическим натрием при нагревании. Остальные фториды тоже бесцветны, но более реакционноспособны. Окрашенные хлориды и бромиды очень реакционноспособны.

Хлорид серы(IV) — вещество коричневого цвета, устойчивое только в твердом состоянии при низких температурах. При комнатной температуре он полностью диссоциирует на низшие хлориды и хлор. Хлорид серы(II), имеющий краснокоричневый цвет, также частично разлагается при комнатной температуре, находясь в равновесии с продуктами разложения (S_2Cl_2 и Cl_2).

Устойчив до температуры кипения только *хлорид серы* S_2Cl_2 — темно-желтая жидкость, слабо дымящая на воздухе, с характерным удушливым запахом. Это соединение получают при пропускании хлора в расплавленную серу. Оно легко взаимодействует с водой: $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 3\text{S} + 4\text{HCl}$. Хлорид серы имеет следующее строение: $\text{Cl} - \text{S} - \text{S} - \text{Cl}$. Расстояние между атомами серы равно 2,04 Å, а между серой и хлором — 1,98 Å. Угол между связями $\text{S} - \text{S} - \text{Cl}$ приблизительно равен 105° .

ОКИСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ СЕРЫ

В соединениях с кислородом сера в большинстве случаев четырех- и шестивалентна. Самыми устойчивыми являются кислородные соединения шестивалентной серы. Известны две очень неустойчивые низшие окиси — S_2O и S_2O_3 .

Из кислот серы только серная и надсерная кислоты могут быть получены в чистом виде. Остальные кислоты серы существуют лишь в водном растворе, а некоторые известны только в виде солей.

Таблица 59

ОКИСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ СЕРЫ

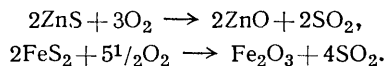
| Окиси | Кислородные кислоты |
|-----------------------|---|
| Окись серы(IV) SO_2 | Сульфоксиловая (гипотетическая) (H_2SO_2) Сернистая H_2SO_3 Дитионистая (гидросернистая) $H_2S_2O_4$ |
| Окись серы(VI) SO_3 | Серная H_2SO_4 Пиросерная $H_2S_2O_7$ Мононадсерная H_2SO_5 Динадсерная $H_2S_2O_8$ Тиосерная $H_2S_2O_3$ Дитионовая $H_2S_2O_6$ Тритионовая $H_2S_3O_6$ Тетратионовая $H_2S_4O_6$ Пентатионовая $H_2S_5O_6$ Гексатионовая $H_2S_6O_6$ |

ОКИСЬ СЕРЫ SO_2 И СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА H_2SO_3

Получение. 1. Реакция сгорания серы в кислороде или на воздухе сильно экзотермична:



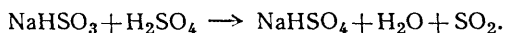
2. В производстве серной кислоты большие количества окиси серы(IV) получают сжиганием (прокаливанием) сульфидов, например свинцового блеска, цинковой обманки, в особенности пирита. При этом металл превращается в окись:



Выделяющегося при сгорании тепла достаточно для поддержания реакции. Поэтому нужно лишь первоначально нагреть сульфид примерно до 400° .

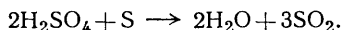
Пирит лучше всего сжигать в *кипящем слое*. Через слой тонкоизмельченного пирита продувают ток воздуха, который поддерживает его во взвешенном состоянии, напоминая жидкое состояние.

3. Окись серы(IV) легко получают в лаборатории, добавляя по каплям серную кислоту в концентрированный раствор гидросульфита натрия:



Для этой цели можно воспользоваться прибором, показанным на рис. 119 (стр. 352).

4. Окись серы(IV) можно также получить восстановлением серной кислоты (см. стр. 386) путем нагревания концентрированной серной кислоты с серой:

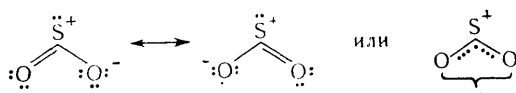


Физические и химические свойства. Окись серы(IV) — бесцветный газ с характерным удушливым запахом горячей серы, легко сжижающийся под давлением. Бесцветную жидкость хранят в стальных баллонах; давление пара при 20° равно 3,4 атм.

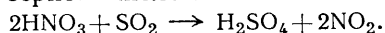
| | |
|----------------------------------|-------|
| Т. пл., °С | —73 |
| Т. кип., °С | —10,0 |
| d (ж; —8°), г/см ³ | 1,46 |
| d (г; 0°, 760 мм рт. ст.), г/л | 2,93 |
| Критическая температура, °С | +157 |

Жидкая окись серы(IV) является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ. Из-за небольшой диэлектрической проницаемости растворы электролитов (хлориды, иодиды) в SO₂ меньше ионизированы, чем в воде, и поэтому хуже проводят электрический ток. Молекулярный вес окиси серы(IV), определенный по плотности паров, соответствует формуле SO₂. Следовательно, молекулы окиси серы(IV) не ассоциированы. Молекула окиси серы(IV) имеет форму треугольника, в котором расстояния S—O равны 1,43 Å, а угол O—S—O составляет 119°. В соответствии с этой структурой электрический дипольный момент отличен от нуля (см. стр. 105).

Вычисленная из атомных радиусов длина ординарной связи S—O равна 1,70 Å (см. стр. 126), а длина двойной связи S=O 1,54 Å. Следовательно, экспериментально найденное значение меньше вычисленного. Это доказывает наличие сопряжения между двумя предельными эквивалентными структурами (стр. 98), в которых все атомы отвечают правилу октета*.



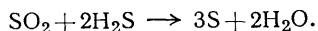
Для химического поведения окиси серы(IV) характерна легкость, с которой она окисляется, переходя в соединения шестивалентной серы. С кислородом в присутствии катализатора SO₂ превращается в окись серы(VI). Азотная кислота окисляет ее до серной кислоты:



Опыты. SO₂ пропускают через концентрированную азотную кислоту. Выделяются окиси азота красно-бурого цвета, а в растворе образуется серная кислота. Ее присутствие устанавливают после разбавления по появлению нерастворимого белого осадка при действии хлорида бария.

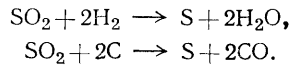
Следовательно, окись серы(IV) — сильный *восстановитель*. Многие реакции восстановления окисью серы(IV) протекают в водных растворах и поэтому являются реакциями сернистой кислоты.

В некоторых случаях окись серы(IV) может отдавать свой кислород другим веществам, действуя как окислитель. Так, при реакции с сероводородом в присутствии следов воды окись серы(IV) превращается в серу (наряду с полиотионовыми кислотами):



* Полинг считает, что длина связи в SO₂ соответствует двойной связи к каждому атому кислорода, соответствующей структуре $\text{O}:\text{S} \begin{array}{l} \text{=} \\ \text{=} \\ \text{=} \end{array} \text{O}:$, причем связи имеют некоторый характер тройных связей. — Прим. ред.

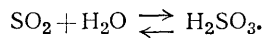
Водород и уголь восстанавливают окись серы(IV) — первый при 500°, второй при 800°:



Эти реакции были использованы при промышленном получении серы из окиси серы(IV), получаемой из пирита. Однако при этом идут также нежелательные побочные реакции: в первом случае образуется H_2S , а во втором — очень устойчивая газообразная сероокись углерода COS .

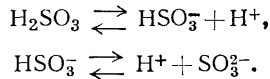
Сернистая кислота. Окись серы(IV) легко растворяется в воде. При 10° и атмосферном давлении насыщенный раствор содержит приблизительно 15, а при 20° — 10 вес. % SO_2 . Вода при 20° растворяет 40 объемов SO_2 .

Эти растворы имеют кислую реакцию, обусловленную сернистой кислотой, которая образуется из окиси серы(IV) и воды:



Следовательно, окись серы(IV) является ангидридом сернистой кислоты, которая не может быть получена в свободном состоянии. При нагревании водного раствора окиси серы(IV) выделяется весь растворенный газ. Приведенная выше реакция не идет до конца. С помощью спектров поглощения было установлено, что большая часть окиси серы(IV) растворена и лишь небольшое количество содержится в виде сернистой кислоты.

Сернистая кислота *двухосновна*. Оба атома водорода ионизируются последовательно:



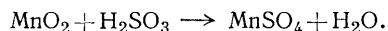
Ионизация второго атома водорода происходит только при сильном разбавлении, когда первый атом полностью ионизирован.

При применении закона разбавления (стр. 248) сернистая кислота ведет себя как кислота средней силы. Применение закона действия масс в данном случае не дает точных результатов, так как в знаменателе находится не концентрация собственно сернистой кислоты, а общая концентрация окиси серы(IV):

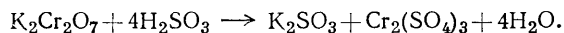
$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3]} = K_{\text{к1}}.$$

Если бы вычисление проводилось для действительных концентраций сернистой кислоты (точно не известных), то константы ионизации были бы значительно больше.

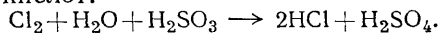
Сернистая кислота или точнее водный раствор окиси серы(IV) является сильным восстановителем. Она обесцвечивает раствор перманганата калия и растворяет даже окись марганца(IV), восстанавливая ее до сульфата марганца:



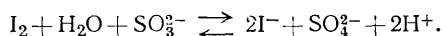
Бихромат калия также восстанавливается до сульфата хрома(III):



Галогены Cl_2 , Br_2 , I_2 окисляют сернистую кислоту до серной, восстанавливаясь при этом до кислот:

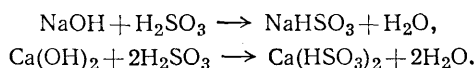


Эта реакция обратима. В случае хлора равновесие сильно смещено вправо, в случае брома и йода — влево (см. стр. 351). Однако реакция может идти количественно и слева направо, если, согласно закону действия масс, удалять ионы H^+ , образующиеся при реакции

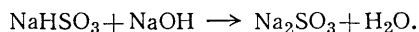


Это достигается добавлением бикарбоната натрия NaHCO₃, который нейтрализует ионы H⁺. В этих условиях реакция служит для определения сернистой кислоты и окиси серы(IV) с помощью раствора иода с известным титром (иодометрия).

Сульфиты. Поскольку сернистая кислота двухосновна, она может образовывать два вида солей: *средние* или правильнее *нормальные сульфиты* (Na₂SO₃) и *кислые сульфиты* или *гидросульфиты* (NaHSO₃). Гидросульфиты получают, пропуская ток окиси серы(IV) в водный раствор или суспензию гидроокиси соответствующего металла:



Средние сульфиты получают, добавляя в раствор гидросульфита еще 1 эквивалент щелочи:

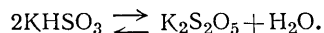


Только средние сульфиты щелочных металлов растворимы. Сульфиты щелочноземельных металлов труднорастворимы. Однако гидросульфиты легко растворяются.

Средние сульфиты, например сульфиты натрия и калия, которые являются солями слабой кислоты и сильного основания, имеют в водных растворах щелочную реакцию. Растворы гидросульфитов имеют слабокислую реакцию.

Средние сульфиты и гидросульфиты в растворе медленно окисляются на воздухе, превращаясь в соответствующие сульфаты. Они проявляют восстановительные свойства и по отношению к другим окислителям.

Сульфиты щелочных металлов при хранении медленно, а при нагревании быстрее превращаются в *пиросульфиты*, обычно неправильно называемые *метабисульфитами*, выделяя молекулу воды:



В разбавленных водных растворах (по обратной реакции) они опять превращаются в гидросульфиты.

Ион сульфита SO₃²⁻ имеет форму сплюсненной пирамиды с треугольным основанием и атомом серы в вершине. Ион пиросульфита соответствует структуре (O₂S — SO₃)²⁻, установленной рентгеноструктурным методом.

Биохимическое действие. На высших животных окись серы(IV) действует в первую очередь как местный раздражитель слизистой оболочки дыхательных путей.

Окись серы(IV) оказывает губительное действие и на растения. В промышленных районах, где сжигается много угля, содержащего небольшое количество серы (обычно 1—2%), атмосфера содержит окись серы(IV). Вычислено, что в зимний день в атмосферу над Нью-Йорком выпускается до 2000 т SO₂. Окись серы(IV) в атмосфере вызывает конденсацию водяных паров в виде тумана даже тогда, когда концентрация паров (давление паров) меньше, чем это необходимо для нормальной конденсации. Это объясняется тем, что окись серы(IV) образует с водой раствор, давление пара которого меньше, чем у чистой воды. Этот раствор переходит в жидкое состояние в виде мельчайших капель. Явление усугубляется наличием твердых частиц дыма, которые служат центрами конденсации для мельчайших капель тумана.

Губительное действие на растения обусловлено растворением окиси серы(IV) во влаге, находящейся на листьях. Образующийся раствор окисляется до серной кислоты, которая, собственно, и оказывает вредное действие. Это явление происходит больше зимой, поэтому страдают в первую очередь хвойные породы. Следствием этого является исчезновение хвойных деревьев вблизи больших городов. Наиболее чувствительное хвойное — тисс (*Taxus baccata*), который был очень распространен раньше, но теперь его можно найти только в местах, отдаленных от железной дороги.

Применение. За исключением основного применения в качестве исходного сырья в производстве серной кислоты, окись серы(IV), или точнее гидросульфит кальция, получаемый описанным выше способом, в большом количестве используют при получении целлюлозы. Растворы гидросульфита кальция

при кипячении под давлением могут растворять лигнин и другие компоненты древесины, не затрагивая целлюлозу.

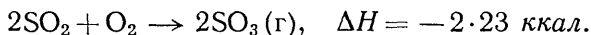
Водный раствор окиси серы(IV) является обесцвечивающим средством для различных текстильных волокон: он частично восстанавливает естественные красители волокон и частично образует с ними растворимые в воде соединения. В качестве обесцвечивающего средства окись серы(IV) используют также в сахарной промышленности для осветления свекловичных сиропов.

Окись серы(IV) благодаря ее способности уничтожать микроорганизмы используют как инсектицид (слабый) и дезинфицирующее средство, в частности в пищевой промышленности (окуривание винных бочек серой). В малых количествах она нетоксична, так как окисляется до серной кислоты. Для консервирования больших количеств вина применяют пиросульфит калия, при взаимодействии которого с винной кислотой высвобождается сернистая кислота.

В жидком и безводном состоянии окись серы(IV) служит растворителем при очистке нефти (процесс Эделяну). Благодаря высокой теплоте испарения окись серы(IV) находит применение в холодильных установках.

ОКИСЬ СЕРЫ SO_3 И СЕРНАЯ КИСЛОТА H_2SO_4

Получение. В промышленности окись серы(VI) (или серный ангидрид) получают каталитическим окислением окиси серы(IV) кислородом воздуха:



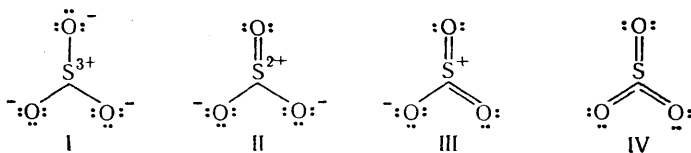
Полученную таким образом окись серы(VI) используют в производстве серной кислоты. Подробности, касающиеся осуществления этой реакции в промышленности, описаны ниже (см. раздел «Контактный способ», стр. 380).

В лаборатории небольшие количества окиси серы(VI) получают перегонкой дымящей серной кислоты (смесь H_2SO_4 и SO_3) в приборе, полностью выполненном из стекла. Выделяется только окись серы(VI), а в перегонной колбе остается серная кислота.

Физические свойства и структура. В твердом состоянии окись серы(VI) существует в трех различных формах. При нагревании все они образуют пары, состоящие из молекул SO_3 , как это следует из измерений плотностей. При конденсации паров получается γ -форма, которая образует прозрачные кристаллы, напоминающие кристаллы льда (т. пл. $16,8^\circ$; т. кип. $44,6^\circ$; плотность $1,97$ при 20°). При более длительном хранении ниже 25° в расплавленном состоянии γ -форма переходит в нитевидную, похожую на асбест β -форму (т. пл. $32,5^\circ$). Последняя часто смешана с α -формой (т. пл. 62°), которая также имеет нитевидную структуру. γ -Форма является *тримером* окиси серы $(SO_3)_3$, а остальные формы — *полимерами* $(SO_3)_n$, имеющими различные n в молекуле полимера (макромолекуле) (n α -формы больше, чем у β -формы). В расплавленном состоянии γ -форма представляет собой равновесную смесь тримера и мономера (SO_3) . Следовательно, связи между молекулами SO_3 в полимерах слабые.

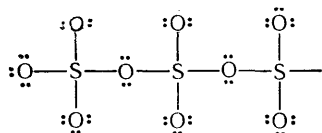
Как было установлено методом дифракции электронов, молекула SO_3 в газовой фазе имеет плоскую, симметричную структуру с тремя одинаковыми расстояниями $S-O$, равными $1,43 \text{ \AA}$. Электрический дипольный момент равен нулю.

Возможная структура молекулы SO_3 представлена формулой I со всеми координационными связями и с неполным октетом (незанятая p -орбиталь) у атома серы. Однако возможны и структуры с двойными связями $S=O$, например II, III и IV, которые образуются благодаря участию некоторых $3d$ -орбиталей серы:

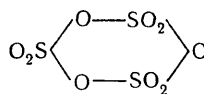


В реальной молекуле SO₃ электроны имеют промежуточное распределение между теми, которые представлены формулами I—IV.

Формы α и β состоят из большого числа молекул, соединенных связями атома кислорода с атомом серы таким образом, что в последнем получается октет электронов (образуются так называемые бесконечные макромолекулы). Тример (γ) образуется аналогичным образом из трех молекул. Согласно общему правилу, применимому ко всем сопряженным веществам (мезомерам), в определенной реакции молекулы ведут себя так, как будто все они имеют одну из предельных возможных структур. В образующихся полимерах каждый атом серы окружен тетраэдром из атомов кислорода:



Полимер окиси серы(IV)



Тример окиси серы(VI)

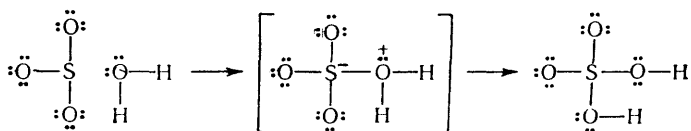
Химические свойства. Окись серы(VI) весьма реакционноспособна. Замечательной является ее способность бурно реагировать с водой. Если бросить немного окиси серы(VI) в воду, то раздается такое же шипение, как при погружении в нее раскаленного железа. Если же, наоборот, приливать воду по каплям к окиси серы(VI), то будет происходить взрывное взаимодействие. При этом происходит экзотермическая реакция, в результате которой образуется серная кислота:



Следовательно, окись серы(VI) является ангидридом серной кислоты.

Окись серы(VI) имеет высокое давление пара (низкую температуру кипения), поэтому испаряется даже при обыкновенной температуре. Эти пары сразу же взаимодействуют с парами воды из атмосферы, образуя субмикроскопические капли серной кислоты, давление пара которой почти равно нулю. В связи с этим окись серы(VI) сильно дымит на воздухе, и ее использовали для создания дымовых завес.

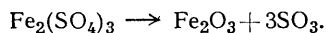
Большое сродство окиси серы(VI) к воде проявляется также в том, что она отнимает воду от многих органических веществ (целлюлоза, сахар), обугливая их. Реакция между SO₃ и H₂O называется *реакцией присоединения*:



Подобным образом окись серы(VI) может присоединять и многие другие вещества, например аммиак или его органические производные (амины) (см. получение хлорсульфоновой кислоты, стр. 388).

Серная кислота. Серная кислота была известна еще алхимикам средних веков, которые получали ее перегонкой неполностью дегидратированных квасцов.

Начиная с XV в. дымящую серную кислоту получали в Аусиге в Богемии и позже в Нордхаузене (Германия) перегонкой сульфата железа(III):



Полученная таким образом окись серы(VI) частично взаимодействовала с водой (которая не могла быть полностью удалена при сушке сульфата), образуя дымящую серную кислоту с большим или меньшим содержанием свободной SO₃ («купоросное масло» из Нордхаузена). Необходимый сульфат железа получали медленным окислением пирита на воздухе. Остающуюся окись железа(III) после измельчения применяли в качестве пигмента в масляных красках (*caput mortuum*).

Камерный способ получения серной кислоты был открыт в Англии в 1758 г. Позднее он был усовершенствован Гей-Люссаком (1827) и Гловером (1859) и быстро распространился во всем мире. Контактный способ получения серной кислоты был открыт П. Филиппсом в Англии (1831), но многочисленные технические трудности были преодолены только Р. Книтшем (фирма «Badische Anilin und Sodafabrik», Людвигсхафен, Германия, 1896).

1. *Контактный способ.* Поскольку реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ является экзотермической, равновесие тем более смещено вправо, чем ниже температура (принцип Ле Шателье). По этой причине при горении серы в избытке кислорода почти не образуется SO_3 , так как при температуре серного пламени равновесие почти полностью смещено влево.

Равновесие может быть вычислено с помощью закона действия масс (см. стр. 169), который в данном случае описывается выражением

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K \quad \text{или} \quad \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]} = \sqrt{[\text{O}_2] K}.$$

Если бы исходный газ содержал 1 моль (1 объем) O_2 на 2 моля (2 объема) SO_2 , то степень превращения в SO_3 после установления равновесия была бы равна 98% при 400° и 76% при 600° . На практике нельзя получить необходимую стехиометрическую смесь газов, поскольку окись серы(IV), полученная при сжигании серы или прокаливании пирита на воздухе (стр. 374), содержит весь азот и часть непрореагировавшего кислорода воздуха. Содержание SO_2 в смеси газообразных продуктов сгорания равно только 7—10%. Если исходить из состава газов, образующихся при прокаливании (10% SO_2 , 5% O_2 и 85% N_2), то смесь после установления равновесия будет содержать 96% SO_3 при 400° и 59% SO_3 при 600° . Из уравнивания закона действия масс видно, что отношение количеств SO_3 и SO_2 пропорционально корню квадратному из парциального давления кислорода. Следовательно, при доступе воздуха должен увеличиться выход SO_3 . Действительно, если смешивают 1 объем газообразных продуктов сгорания с 4 объемами воздуха, то получают смесь, содержащую 2% SO_2 , 18% O_2 и 80% N_2 , а выход SO_3 при равновесии достигает 99,5% при 400° и 80% при 600° .

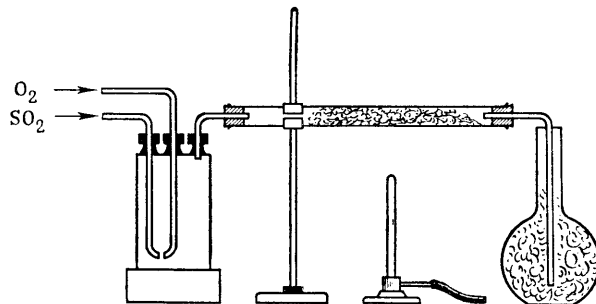
Таким образом, мы видим, что выгоднее работать при возможно более низких температурах. Уменьшать температуру ниже определенного предела нельзя, так как при низкой температуре скорость реакции становится слишком малой. По этой причине необходимо применять катализатор, откуда ведет название и сам способ (гетерогенная реакция между двумя газами на твердом катализаторе, стр. 298). Как известно, катализатор не смещает равновесия, а только ускоряет его установление. Сначала использовали в качестве катализатора тонкоизмельченную платину, нанесенную для увеличения площади поверхности на инертный носитель, например асбест или фарфор. С этим катализатором можно работать при 425° , достигая превращения $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ примерно на 98%. В настоящее время в качестве катализатора применяют окись ванадия V_2O_5 (при 500°) или ванадат серебра, который прилизительно так же активен, как платина, но значительно дешевле.

О п ы т ы. а) *Получение катализатора.* 5 г асбестовых нитей, предварительно прокипяченных с HCl , промытых и высушенных, пропитывают 3 мл 10%-ного раствора платина(IV)хлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 в воде. После высушивания прокаливают в фарфоровом тигле на сильном пламени.

б) После введения катализатора в горизонтальную трубку прибора (рис. 121) через нее пропускают смесь SO_2 и O_2 или воздуха и нагревают. Когда температура достигнет примерно $400\text{--}450^\circ$, становятся заметны образовавшиеся тяжелые клубы SO_3 .

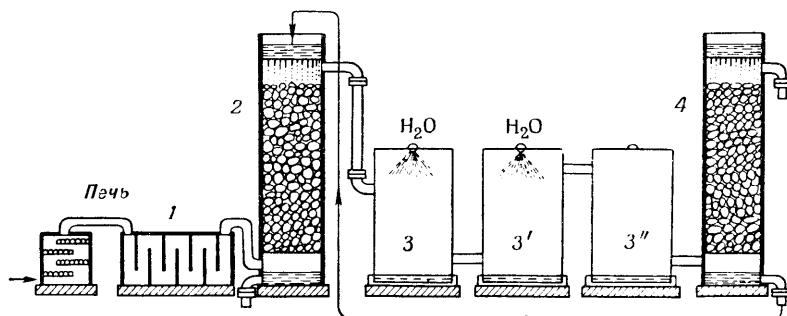
При промышленном применении контактного способа необходимо помнить, что некоторые посторонние примеси, содержащиеся в небольших количествах в газах обжига, могут отравлять катализатор (стр. 299). Опаснее других примесей окись мышьяка(II), которая образуется из сульфидов мышьяка, часто содержащихся в пирите. Окись мышьяка(III) остается в газах обжига в виде субмикроскопических частиц (дым), с большим трудом оседающих в пылеуловительных камерах,

через которые пропускают газообразные продукты сгорания. Из процессов очистки следует отметить электростатический процесс Коттреля. Газ пропускают через камеру, в которой находятся электрические проводники (одни заряжены положительно, другие — отрицательно) при высоком напряжении (60 000 в). Частицы дыма, соприкасаясь с отрицательным электродом, приобретают электрический заряд и притягиваются затем положительным электродом, на котором и оседают. Ванадиевые катализаторы менее чувствительны к отравлению окисью мышьяка(III), чем платиновые.



Р и с. 121. Лабораторный прибор для каталитического окисления окиси серы(IV).

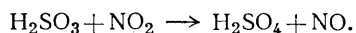
Окись серы(VI), получаемую контактным способом, нельзя непосредственно абсорбировать водой с целью получения серной кислоты. Дело в том, что, поскольку вода имеет слишком высокое давление паров, последние образуют с окисью серы(VI) туман (см. выше), который не конденсируется даже при многократном прохождении через сосуда или башни с водой. Поэтому газообразный конечный продукт, содержащий SO₃, пропускают в концентрированную серную кислоту, давление пара которой равно нулю,



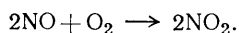
Р и с. 122. Камерный способ получения серной кислоты.
1 — пылеуловительная камера; 2 — башня Гловера; 3, 3', 3'' — свинцовые камеры; 4 — башня Гей-Люссака.

так что абсорбция происходит полностью. Таким образом получают дымящую серную кислоту (или олеум) с любой концентрацией SO₃. Чтобы получить серную кислоту, олеум можно разбавлять водой.

2. Камерный способ. В этом способе (рис. 122) газы, выходящие из печи для обжига пирита (их состав см. выше), сначала поступают в пылеуловительную камеру, а затем — в нижнюю часть башни Гловера, которая будет описана ниже. Газы, выходящие из верхней части башни Гловера, подаются в огромные камеры (обычно три) с общим объемом в несколько тысяч кубометров. Эти камеры изготовлены из свинцовых листов (устойчивых к действию серной кислоты), смонтированных на деревянной обшивке. Через верхнюю часть свинцовых камер поступают вода (в виде мелких капель) и воздух. Вода растворяет окись серы(IV), образуя сернистую кислоту. Последняя взаимодействует с окисью азота(IV), находящейся в камере, окисляясь при этом до серной кислоты:

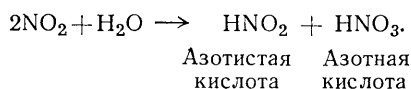


Образующаяся в этой реакции окись азота(II) в результате взаимодействия с кислородом вводимого воздуха снова превращается в окись азота(IV):

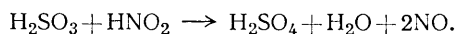


Окись азота(IV) снова можно использовать для окисления сернистой кислоты. Таким образом, небольшое количество окисей азота окисляет большое количество окиси серы(IV). В конечном счете окисление происходит за счет кислорода воздуха, который, однако, не может непосредственно окислять сернистую кислоту. Следовательно, окись азота(II) является только переносчиком кислорода.

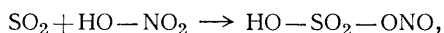
Механизм реакций, происходящих в свинцовых камерах, более сложен. Кроме описанных выше, вероятно, происходят следующие реакции:



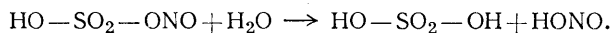
Азотистая кислота непосредственно окисляет сернистую кислоту:



Азотная кислота образует с окисью серы(IV) *нитрозилсерную кислоту*



которая осаждается на стенках камеры в виде кристаллов («кристаллы свинцовых камер»), если воды недостаточно. Нитрозилсерная кислота легко разлагается водой на серную и азотистую кислоты:



Серная кислота, образующаяся в свинцовых камерах, собирается в их нижних частях, откуда ее периодически сливают. Концентрация этой серной кислоты равна примерно 60%.

Газы в свинцовых камерах со временем сильно разбавляются поступающим воздухом. Однако даже после окисления всей окиси серы(IV) они содержат ценные окиси азота, которые не должны быть потеряны. Поэтому перед тем, как они поступают в выхлопную трубу, их пропускают снизу вверх через башню Гей-Люссака, заполненную кислотоупорным кирпичом, по которому сверху вниз (принцип противотока) стекает 75—80%-ная серная кислота. Последняя растворяет окись азота(IV) в виде азотистой, азотной и нитрозилсерной кислот. Эту смесь, называемую «нитрозой», разбавляют кислотой из камер. К ней добавляют немного азотной кислоты для компенсации потерь окисей азота вследствие восстановления части окисей в свинцовых камерах до молекулярного азота. Нитроза подается затем в верхнюю часть башни Гловера, в которой соприкасается с нагретыми до 300° газами, поступающими из пылеуловительной камеры. В башне Гловера происходит испарение воды и, кроме того, азотная кислота и растворенные высшие окиси азота восстанавливаются SO₂ до NO, которая, поскольку она нерастворима, переходит в газовую фазу и снова попадает в свинцовую камеру одновременно с сернистым газом, уже охлажденным примерно до 80°. Таким образом осуществляется непрерывный процесс.

Кислота, полученная из башни Гловера, имеет концентрацию 75—80%. Часть ее поступает в башню Гей-Люссака, другая часть может быть непосредственно использована в различных производствах, например для получения сульфата аммония и суперфосфата. Камерную кислоту раньше концентрировали при нагревании. До концентрации 78% эту операцию можно проводить в свинцовых сосудах. Поскольку более концентрированная нагретая кислота немного растворяет свинец, дальнейшее концентрирование (примерно 94%) нужно проводить в кварцевых сосудах (раньше применяли сосуды из платины или с позолотой). В настоящее время камерный способ применяется только в том случае, когда можно непосредственно использовать получающуюся разбавленную кислоту.

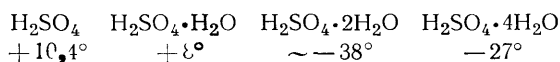
Опыт. Химические реакции, происходящие в свинцовых камерах, можно провести в лаборатории. Широкогорлую стеклянную колбу емкостью 2—5 л закрывают пробкой с четырьмя стеклянными трубками. Через одну из них подают SO₂, получаемую одним из описанных на стр. 374 способов. По другой с помощью резиновой груши или велосипедного насоса накачивают воздух, предварительно пропущенный через склянку с дымящей азотной кислотой, так что он содержит окиси азота. Через третью трубку вводят пары воды, образующиеся в небольшом котелке или в стеклянной колбе. Четвертая трубка служит для выравнивания давления с атмосферным. Серная кислота собирается на дне колбы, о чем узнают по осадку, который образуется при взаимодействии с хлоридом бария. Если прекратить подачу паров воды, то можно заметить образование кристаллов нитрозилсерной кислоты на стенках колбы.

3. *Серная кислота из гипса.* Сульфат кальция в больших количествах встречается в природе в виде минералов *гипса* CaSO₄·2H₂O и *ангидрита* CaSO₄. При прокаливании гипса или, еще лучше, ангидрита в трубчатых печах с углем и глиноземом выделяется SO₂, которую превращают в серную кислоту контактным способом. Оставшийся твердый осадок представляет собой цемент хорошего качества.

Физические свойства. Чистая серная кислота — маслянистая жидкость без цвета и запаха. Температура плавления равна +10,4°.

Чистая серная кислота, точно соответствующая формуле H₂SO₄, не может быть получена концентрированием разбавленной серной кислоты. Если смесь кислоты с водой нагревать до кипения, то отгоняется вода, и концентрация остающейся кислоты увеличивается до 98,2%; кислота такой концентрации кипит при 338° (760 мм рт. ст.). С другой стороны, при перегонке чистая серная кислота теряет SO₃, а температура кипения также достигает 338°, когда концентрация становится равной 98,2%. Температура кипения 338° — самая высокая температура, которую может иметь смесь серной кислоты с водой (при атмосферном давлении). Такая смесь называется *азеотропной смесью* (с максимумом). Это явление сходно с аналогичным явлением, наблюдаемым с соляной кислотой (стр. 353), но в данном случае концентрация кислоты выше. Фактически в парах, образующихся при 338°, серная кислота частично диссоциирована на SO₃ и H₂O. По плотности паров установлено, что при 450° кислота диссоциирует полностью. Однако при охлаждении оба компонента снова соединяются. Серную кислоту, точно соответствующую формуле H₂SO₄, получают смешением более разбавленной кислоты с необходимым количеством SO₃. Эта кислота, называемая в промышленности *моногидратом*, слабо дымит на воздухе.

Температура плавления серной кислоты изменяется с концентрацией, однако не непрерывно, как температура кипения, а с образованием четырех максимумов, как это видно на кривой температур плавления (рис. 123). Они точно соответствуют следующим молярным отношениям смесей:



Среди этих гидратов существуют четыре эвтектики (см. стр. 164), причем одна из них — при —75°. Поэтому при действии серной кислоты на снег получают очень эффективную охлаждающую смесь. Приведенные выше три гидрата не отвечают определенным химическим соединениям. Они существуют только в кристаллическом состоянии. При нагревании давление паров жидких смесей кислоты и воды, как и у растворов, непрерывно возрастает с увеличением концентрации.

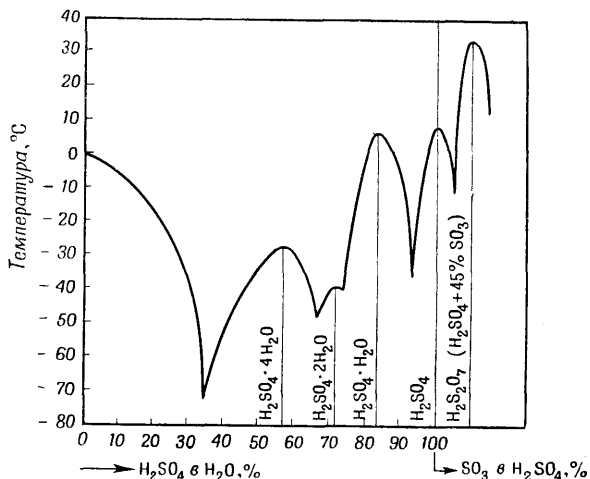
Давление пара холодной серной кислоты при концентрации выше 88% составляет меньше 1 мм рт. ст., а у 60%-ной кислоты оно равно только 3 мм рт. ст. Это объясняется большим сродством серной кислоты к воде. Если в закрытый сосуд при комнатной температуре (эксикатор) поместить стакан с серной кислотой и стакан с водой, то вода испарится и разбавит кислоту (изотермическая перегонка, стр. 160), так как при комнатной температуре давление паров воды больше, чем у серной кислоты, даже раз-

бавленной. Вот почему серная кислота является одним из наиболее эффективных водоотнимающих средств.

Удельный вес серной кислоты изменяется в зависимости от концентрации приблизительно следующим образом:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Концентрация, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 98,2 |
| d при 20° | 1,07 | 1,14 | 1,22 | 1,30 | 1,40 | 1,50 | 1,62 | 1,73 | 1,82 | 1,84 |

По удельному весу, определенному ареометром, пользуясь более полными таблицами удельных весов, можно быстро установить приблизительную концентрацию разбавленной серной кислоты. Для концентраций, превышающих



Р и с. 123. Кривая температур плавления смесей серной кислоты с водой.

В правой части диаграммы указаны температуры плавления олеума.

90%, этот метод неточен, поскольку, как это видно из приведенных выше значений, удельный вес очень мало изменяется при дальнейшем увеличении концентрации. Самый большой удельный вес (1,841) имеет 98,2%-ная серная кислота. Удельный вес 1,836 соответствует моногидрату и примерно 94%-ной серной кислоте.

В технике до сих пор удельный вес серной кислоты и других жидкостей принято выражать в градусах Боме. Нулевая точка этой эмпирической шкалы соответствует удельному весу чистой воды; 10° Бэ соответствуют удельному весу 10%-ного раствора соли. Расстояние между двумя этими точками на шкале ареометра делят на десять равных частей, которые затем продолжают по всей шкале. Если удельный вес обозначить d и градусы Боме — n , то

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}, \quad \text{а} \quad n = 144,3 - \frac{144,3}{d}.$$

Техническая концентрированная серная кислота имеет концентрацию 66° Бэ, или примерно 96%.

О структуре серной кислоты и сульфат-иона SO_4^{2-} см. на стр. 100—101.

Химические свойства. 1. Если приливать воду (1 часть) к серной кислоте (2 части), то смесь так сильно разогревается, что может быть выброшена из сосуда. Поэтому всегда при разбавлении серную кислоту вливают в воду при одновременном перемешивании, а не наоборот. При разбавлении чистой серной кислоты большим количеством воды выделяется 19,5 ккал на каждый

моль (98 г) H₂SO₄ (см. стр. 184). Такое большое количество тепла (приблизительно равное теплоте реакции SO₃ + H₂O, см. стр. 379) указывает на химическое превращение молекулы H₂SO₄.

Можно было бы предположить, что выделение тепла обусловлено образованием гидратов H₂SO₄·H₂O, H₂SO₄·2H₂O и т. д., о которых речь шла выше. Однако при смешении 1 моля H₂SO₄ с 1 молем воды выделяется только 6,7 ккал, а с 2 молями H₂O — только 10,0 ккал. Теплота 19,5 ккал, которая выделяется при разбавлении кислоты большим количеством воды, в значительной степени обусловлена гидратацией ионов HSO₄⁻, и в особенности H₃O⁺, которые появляются лишь при сильном разбавлении.

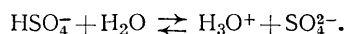
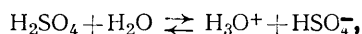
Серная кислота может отнимать составные элементы воды (2H + O) из многих органических соединений, которые при этом обугливаются.

О п ы т ы. а) Стеклой палочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, проводят черту по бумаге и по хлопчатобумажной ткани. Они обугливаются и рвутся в смоченных местах.

б) В пробирку, содержащую теплый концентрированный раствор сахара, наливают серную кислоту. Происходит быстрое обугливание.

в) В концентрированную серную кислоту бросают кристалл сульфата меди(II). Через короткое время он обесцвечивается вследствие потери воды (см. стр. 333).

2. Серная кислота двухосновна. Она ионизируется в две стадии:

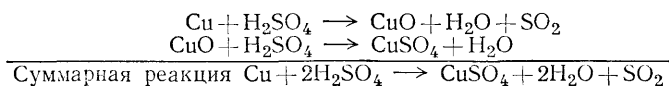


Первый атом водорода отрывается по закону сильных электролитов — ионизация происходит полностью даже при относительно высоких концентрациях (например, в 1 н. растворе). Ионизация с отрывом второго атома водорода происходит в соответствии с законом действия масс:

$$K_{k_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ (при } 18^\circ\text{)}.$$

В 1 н. растворе (49 г/л H₂SO₄) ионизация с отрывом первого атома водорода происходит полностью (100%), тогда как степень ионизации при отрыве второго атома водорода α = 0,025 (или 2,5%). Следовательно, кажущаяся степень ионизации (α = f_c; см. стр. 211—215) 1 н. раствора равна 51,25%, 0,1 н. раствора — 59%. При разбавлении серной кислоты водой удельная электропроводность (стр. 206) сначала возрастает (из-за сдвига равновесия ионизации), затем падает (из-за общего разбавления раствора). Таким образом, удельная электропроводность достигает максимума, когда концентрация раствора приблизительно равна 30%. Этот раствор содержит максимально возможную для водных растворов серной кислоты концентрацию ионов H₃O⁺. Естественно, эквивалентная электропроводность с разбавлением возрастает до значения Λ_∞.

3. Цинк, железо (и другие металлы с более положительными потенциалами, чем у водорода, см. стр. 229) растворяются в *разбавленной* серной кислоте, образуя соответствующие сульфаты и вытесняя водород. *Концентрированная* серная кислота не может реагировать таким же образом, поскольку не содержит ионов водорода. Однако она может при нагревании окислять металлы с более отрицательными, чем у водорода, потенциалами, например медь, ртуть и серебро, восстанавливаясь при этом до окиси серы(IV). (При реакции не выделяется H₂.) Естественно, что окись металла не может быть выделена, так как она взаимодействует с другой молекулой кислоты, образуя сульфат:

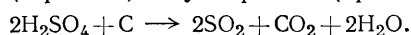


Особенно важен практически тот факт, что железо, легко взаимодействующее с разбавленной серной кислотой, *пассивно* по отношению к концентрированной кислоте. Это позволяет хранить и транспортировать серную кислоту

в резервуарах из листового железа. Чугун, в особенности содержащий кремний, еще более устойчив.

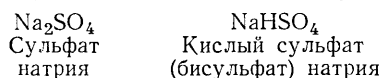
Как было сказано выше, свинец тоже не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже примерно 80%. Причина этого заключается в другом: на поверхности металла образуется тонкий нерастворимый слой сульфата. Вместе с тем теплая концентрированная серная кислота до некоторой степени действует на свинец, так как образует более растворимые кислые сульфаты.

При нагревании серная кислота восстанавливается некоторыми неметаллами, например серой (стр. 375) и углеродом (древесный уголь):



Мы видим, что концентрированная серная кислота ведет себя как слабый окислитель. Это действие проявляется и по отношению к некоторым соединениям, например бромистоводородной и иодистоводородной кислотам (стр. 351). Сероводород восстанавливает серную кислоту даже на холоду. Поэтому серную кислоту нельзя использовать при получении сероводорода из сульфида железа (стр. 368).

Сульфаты. Серная кислота образует два типа солей: средние, или *нормальные*, и *кислые сульфаты* (называемые также бисульфатами), например



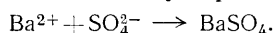
Сульфаты можно получать следующими методами:

1. При растворении металла в разбавленной (ZnSO_4 , FeSO_4) или концентрированной (CuSO_4) серной кислоте. В последнем случае, например в производстве сульфата меди(II), в смесь H_2SO_4 с металлической медью нужно пропускать воздух, чтобы избежать выделения SO_2 .

2. При нейтрализации серной кислоты основанием. Этот метод используют, например, в производстве сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

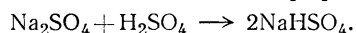
3. При разложении солей некоторых летучих кислот концентрированной серной кислотой. Этим методом получают кислый и средний сульфаты натрия из хлорида натрия (см. стр. 351). Карбонаты и сульфиты (стр. 374) легко разлагаются серной кислотой; труднее разлагаются нитраты, поскольку азотная кислота менее летуча (см. раздел «Азотная кислота. Получение», стр. 420).

4. Труднорастворимые сульфаты (BaSO_4 и PbSO_4) осаждают из водных растворов растворимых солей соответствующих металлов путем добавления ионов SO_4^{2-} (серная кислота или растворимые сульфаты). Хлорид бария является специфическим реактивом на сульфат-ион:

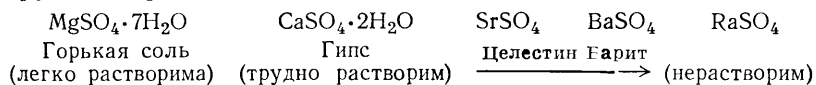


5. Некоторые сульфиды и сульфиты медленно окисляются на воздухе, образуя сульфаты (см. стр. 379 и 377).

6. Кислые сульфаты образуются при обработке средних сульфатов рассчитанным количеством или избытком концентрированной серной кислоты:



Сульфаты являются типичными солями с соленым, например $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, или горьким (Na_2SO_4 и MgSO_4 , «горькая соль») вкусом, образующими красивые кристаллы. Только труднорастворимые сульфаты кристаллизуются без кристаллизационной воды. К ним относятся сульфаты более тяжелых металлов II группы периодической таблицы:



Эти сульфаты встречаются в природе (стр. 364).

Остальные сульфаты относительно легко растворимы в воде. Все они кристаллизуются с кристаллизационной водой, обычно с несколькими молекулами, например Na₂SO₄·10H₂O (см. условия устойчивости, стр. 333) и Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Некоторые сульфаты образуют несколько гидратов; так, например, MgSO₄ кристаллизуется с 1 (кизерит), 2, 4, 5, 6, 7 и 12 молекулами H₂O.

Сульфаты двухвалентных металлов Mg, Mn, Fe, Ni, Co и Zn, кристаллизующиеся обычно с семью молекулами воды, называются *купоросами*. Исключение составляет CuSO₄·5H₂O. Последнюю молекулу воды (связанную водородной связью с ионом SO₄²⁻) купоросы теряют с трудом, только при нагревании.

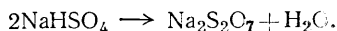
Квасцы представляют собой двойные сульфаты одного трехвалентного и одного одновалентного металла: M(I)M(III)(SO₄)₂·12H₂O. Наиболее известны калиевоалюминиевые квасцы KAl(SO₄)₂·12H₂O. К трехвалентным металлам, образующим квасцы, относятся Al, Cr, Fe, Mn, Ti и V (за исключением V и лантанидов), а к одновалентным — Na, K, Rb, Cs, NH₄, Tl (за исключением Cu, Ag, Hg и Li). Квасцы кристаллизуются в кубической системе в форме больших октаэдров. В квасцах оба сульфата не образуют химического соединения или комплекса (см. стр. 130). В растворе они имеют такие же свойства, например электропроводность, как и смесь двух компонентов.

Сульфаты щелочных металлов в безводном состоянии плавятся при высоких температурах (Na₂SO₄ при 897°, K₂SO₄ при 1074°) и кипят при еще более высоких температурах без разложения. Кислые сульфаты щелочных металлов плавятся при низких температурах (KHSO₄ примерно при 200°). Сульфаты щелочноземельных металлов разлагаются при красно-белом калении, например CaSO₄ → CaO + SO₃ (BaSO₄ при 1500°). Сульфаты тяжелых металлов разлагаются аналогичным образом, но при более низких температурах (см. стр. 379). О восстановлении сульфатов см. на стр. 370.

Дымящая серная кислота. Пиросерная кислота. Окись серы(VI) растворяется в серной кислоте в любом количестве (см. стр. 381). Такую смесь называют дымящей серной кислотой, или *олеумом*. Этот раствор может выделять SO₃ и поэтому дымит на воздухе. При нагревании вся растворенная окись серы(VI) выделяется, и температура кипения кислоты непрерывно возрастает (60° у олеума с 63% SO₃, 125° у олеума с 25% SO₃), пока не образуется 98,2%-ная серная кислота с постоянной температурой кипения.

Смеси SO₃ + H₂SO₄ с низким (до 25%) и высоким (65%) содержанием SO₃ имеют заниженные температуры плавления (эвтектики). Самую высокую температуру плавления (+36°) имеет смесь, содержащая 45% SO₃ (см. рис. 123). Это соответствует смеси 1 моля H₂SO₄ и 1 моля SO₃, имеющей формулу H₂S₂O₇. Соединение с такой формулой существует только в кристаллическом состоянии. Как было установлено по непрерывному изменению давления паров в зависимости от концентрации, жидкие смеси SO₃ и H₂SO₄ ведут себя подобно растворам. Химическое поведение также подтверждает наличие обычной смеси SO₃ с H₂SO₄.

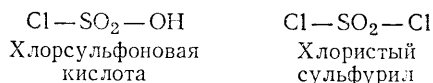
Формально можно представить, что пиросерная кислота образовалась из двух молекул серной кислоты при выделении одной молекулы воды. Таким путем нельзя получить пиросерную кислоту. Однако при нагревании гидросульфатов выше их температур плавления образуются пиросульфаты:



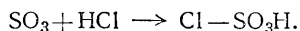
При растворении в воде пиросульфаты снова превращаются в кислые сульфаты. Следовательно, в растворе не существуют ионы S₂O₇²⁻, как это наблюдается для иона пиросульфата S₂O₅²⁻.

Применение. Серную кислоту — самую дешевую и необходимую из всех кислот — получают в огромных количествах. Наиболее широкое применение она нашла в производстве минеральных удобрений (суперфосфаты), сульфатов (натрия, аммония, меди и алюминия), при очистке нефти, в различных областях органического синтеза (взрывчатые вещества, красители, медикаменты и т. д.) и для заполнения аккумуляторов.

Галогенангидриды серной кислоты. Формулу серной кислоты можно написать следующим образом: $\text{HO} - \text{SO}_2 - \text{OH}$. Если OH -группу заменить хлором, то образуются моно- и дихлорангидриды серной кислоты (или хлорсульфоновая кислота и хлористый сульфурил):

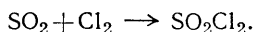


Хлорсульфоновая кислота образуется при пропускании тока сухого хлористого водорода через окись серы(VI) или дымящую серную кислоту:

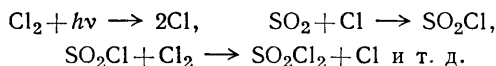


Хлорсульфоновая кислота — бесцветная тяжелая дымящая жидкость (т. кип. 150°), бурно реагирующая с водой с образованием серной и соляной кислот.

Хлористый сульфурил образуется из смеси окиси серы(IV) и хлора при пропускании ее через активированный уголь (гетерогенный неспецифический катализатор) или при действии света:



Фотохимическая реакция протекает по цепному механизму (стр. 291) следующим образом:



При реакции образуется бесцветное маслянистое вещество (т. кип. 70°), более тяжелое, чем вода, и нерастворимое в ней. Поэтому хлористый сульфурил очень мало дымит на воздухе и очень медленно реагирует с водой, образуя H_2SO_4 и HCl .

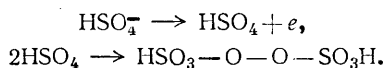
Известны и *фторангидриды* серной кислоты, по структуре и свойствам аналогичные хлорангидридам, но менее реакционноспособные. Известен также хлорангидрид сернистой кислоты — *хлористый тионил* SOCl_2 , бесцветная жидкость (т. кип. 78°), бурно реагирующая с водой с образованием SO_2 и HCl . Хлористый тионил широко используется в органической химии при получении хлорангидридов органических кислот.

Пероксомоносерная кислота H_2SO_5 (кислота Каро) и пероксодисерная (надсерная) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ являются производными перекиси водорода. В чистом виде эти кислоты получают из хлорсульфоновой кислоты и перекиси водорода:



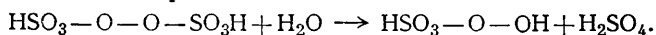
Структура иона пероксодисерной кислоты $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ соответствует приведенной выше формуле кислоты, как это было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов пероксодисульфата аммония. Рис. 124 показывает, что каждый атом серы окружен тетраэдром из атомов кислорода.

Пероксодисерную кислоту получают в промышленности электролизом серной кислоты. В концентрированных растворах (выше 50%) H_2SO_4 ионизирована на катион H_3O^+ и анион HSO_4^- (стр. 385). Анионы, теряя на аноде электрон, превращаются в свободные радикалы, которые приобретают устойчивость путем димеризации:

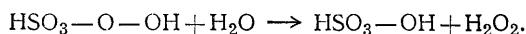


Электролизом гидросульфатов калия и аммония, которые в концентрированных растворах ионизируются аналогичным образом, получают в промышленности пероксодисульфаты калия и аммония.

Самый удобный метод получения пероксомоносерной кислоты в растворе состоит в обработке пероксодисерной кислоты разбавленной серной кислотой. При этом происходит гидролиз:

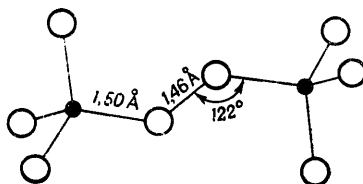


В присутствии более разбавленной серной кислоты гидролизуется и пероксомоносерная кислота:



На этих реакциях основан промышленный метод получения перекиси водорода (стр. 337). В ходе реакции равновесие постоянно смещается вправо благодаря непрерывной отгонке из смеси образующейся перекиси водорода.

Р и с. 124. Структура иона пероксодисерной кислоты.



Чистая пероксомоносерная кислота образует кристаллы с т. пл. 45°, а пероксодисерная кислота — кристаллы с т. пл. 65°. Обе они гигроскопичны и, как и серная кислота, бурно реагируют с водой, сахаром и бумагой.

Пероксосерные кислоты являются окислителями, причем пероксомоносерная кислота — более сильный окислитель, чем пероксодисерная, поскольку остаток перекиси водорода в ней менее замещен. Пероксомоносерная кислота быстро окисляет иодистоводородную кислоту и превращает анилин в нитробензол. Пероксодисерная кислота не вступает в эти реакции, но она может окислять соли железа(II) в соли железа(III). Однако ни одна из этих кислот не дает синего окрашивания с хромовой кислотой и не восстанавливает перманганат (стр. 339—340), чем отличается от перекиси водорода.

Пероксосерные кислоты более устойчивы, чем перекись водорода, но разлагаются при нагревании также с выделением кислорода. Пероксосульфаты хорошо хранятся в сухом состоянии при комнатной температуре. Соли пероксомоносерной кислоты в чистом состоянии неизвестны.

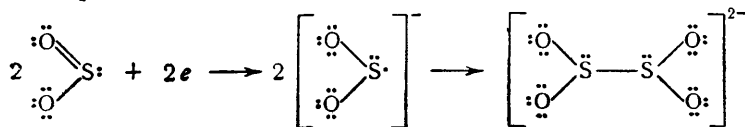
КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ СЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗИ S — S

Кислородные кислоты серы этой группы содержат не меньше двух атомов серы, связанных ковалентными связями. Эти кислоты в чистом состоянии неустойчивы и известны только в виде солей. Некоторые из них могут существовать в разбавленных растворах, следовательно, тоже только в ионизированном состоянии. Кислые соли также неизвестны (см. формулы кислот, стр. 374).

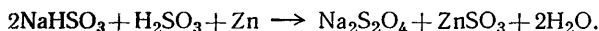
Дитионистая (гидросернистая) кислота. Цинковую соль дитионистой кислоты получают при восстановлении окиси серы(IV) цинком в водных растворах:



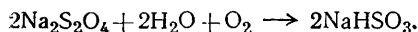
В этой реакции каждая молекула SO_2 присоединяет один электрон, полученный от цинка, который превращается в ион Zn^{2+} . Вероятно, образуется промежуточный ион SO_2^- с неспаренным электроном (следовательно, он одновременно является и ионом, и свободным радикалом), который становится устойчивым при димеризации:



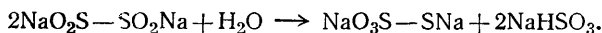
Дитионит натрия (называемый обычно неправильно гидросульфитом натрия) получают восстановлением кислого сульфита натрия цинком в водном растворе:



Дитионит натрия может сохраняться только в тщательно высушенном состоянии. В присутствии воды он бурно реагирует с кислородом воздуха:



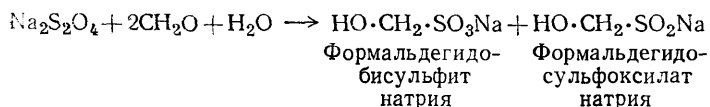
При нагревании с водой в отсутствие воздуха между дитионит-ионами и водой происходит взаимодействие, причем один дитионит-ион восстанавливается до тиосульфата, а второй — окисляется до кислого сульфита (диспропорционирование):



Эта реакция подтверждает указанную выше структуру дитионит-иона. Свободная дитионистая кислота, образующаяся в водных растворах при подкислении ее солей сильной кислотой, очень быстро разлагается на окись серы(IV) и серу.

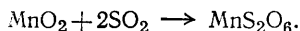
Дитионит натрия — один из самых сильных восстановителей (в щелочных растворах). Он используется в газовом анализе для поглощения кислорода и при крашении тканей для восстановления определенных красителей.

При обработке дитионита натрия формальдегидом образуется смесь формальдегидобисульфита натрия (бисульфитное производное формальдегида) и формальдегидного производного гипотетической сульфоксиловой кислоты $\text{S}(\text{OH})_2$:



Второе соединение, называемое *ронгалитом*, также применяется при крашении и для получения неосальварсана.

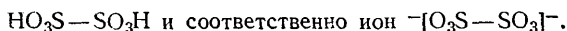
Дитионовая кислота. Марганцевую(II) соль дитионовой кислоты получают при окислении окиси серы(IV) в водных растворах окисью марганца(IV):



Эта реакция аналогична приведенной выше реакции образования дитионит-иона.

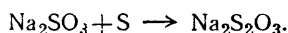
Дитионат натрия получают при окислении тиосульфата натрия перекисью водорода. Его получают также анодным окислением при электролизе концентрированных растворов бисульфита натрия (реакция аналогична реакции получения персульфатов). Во всех этих реакциях в качестве побочных продуктов образуются сульфаты.

Из реакции, приводящей к образованию дитионовой кислоты, следует, что эта кислота имеет симметричную формулу:

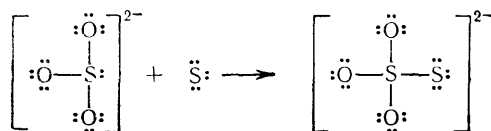


Свойства этой кислоты подтверждают такую структуру. Дитионаты не обладают восстановительными свойствами. При подкислении раствора дитионата натрия сильной кислотой образуется дитионовая кислота (слабая). При упаривании в вакууме с целью выделения свободной кислоты она разлагается на SO_2 и H_2SO_4 . При нагревании солей в растворе они тоже разлагаются, образуя SO_2 и сульфаты. Одновременно проявляются восстановительные свойства окиси серы(IV).

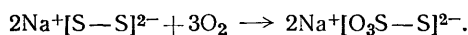
Тиосерная кислота. Тиосульфаты щелочных и щелочноземельных металлов получают присоединением серы к сульфитам в кипящем водном растворе. Эта реакция аналогична окислению сульфитов:



В ионной форме реакция записывается следующим образом:



В промышленности тиосульфаты получают окислением дисульфидов (полисульфидов) воздухом или другими слабыми окислителями:

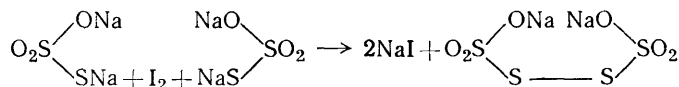


Обе реакции подтверждают приведенную выше структуру тиосульфат-иона, в которой один атом кислорода сульфат-иона замещен атомом серы. Четыре атома располагаются вокруг центрального атома тетраэдрически.

Тиосульфаты щелочных металлов, особенно тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, — устойчивые вещества, образующие красивые кристаллы. Свободная кислота неустойчива. При подкислении разбавленного раствора тиосульфата освобождается тиосерная кислота (слабая), которая сразу же разлагается на серу, выпадающую в осадок, и сернистую кислоту (SO_2).

Тиосульфат серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ труднорастворим. Однако он легко растворяется в избытке раствора тиосульфата натрия, образуя растворимый комплекс. В растворе тиосульфата натрия растворяются и другие соли серебра, например AgCl и AgBr . На этом свойстве основано применение тиосульфата в фотографии для так называемого закрепления.

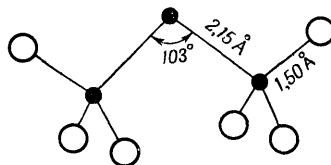
Тиосульфат легко окисляется различными окислителями. Так, хлор в водном растворе окисляет его до серы (стр. 346). Реакция тиосульфата натрия с иодом протекает по другой схеме с образованием тетратионат-иона:



На этой реакции основан часто употребляемый объемный метод анализа — *иодометрия*. Многие вещества, обладающие окислительными свойствами (например, O_3 и H_2O_2 , стр. 325 и 339), при обработке раствором KI выделяют I_2 , который затем оттитровывается раствором тиосульфата натрия с известным титром в соответствии с приведенным выше уравнением.

Политионовые кислоты. При пропускании через водный раствор окиси серы(IV) тока сероводорода получается так называемый раствор Вакенродера. Последний, помимо растворенной коллоидной серы (см. стр. 375), содержит политионовые кислоты общей

Р и с. 125. Структура тритионат-иона.



формулы $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, где n может иметь значения 3, 4, 5 и 6. Раствор особенно богат тетра- и пентатионовыми кислотами. Описанная выше дитионовая кислота не относится к этому ряду, так как она не реагирует с серой с образованием высших политионовых кислот. Политионовые кислоты не могут быть получены в чистом виде, поскольку они легко разлагаются на H_2SO_4 , SO_2 и аморфную серу. Однако их соли могут быть получены. Некоторые из них получают в чистом состоянии специальными методами, как это было показано выше для тетратионовой кислоты.

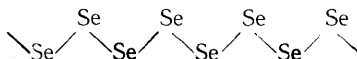
Структура тритионат-иона была точно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (стр. 115). Как видно из рис. 125, все три атома серы связаны друг с другом так, что образуют цепь. Оба тетраэдра крайних атомов серы имеют общую вершину, занятую средним атомом серы.

СЕЛЕН Se

Селен в небольших количествах содержится во многих сульфидах (пирит, халькопирит и цинковая обманка). При прокаливании этих минералов в процессе получения серной кислоты элементарный селен оседает в пылеуловительных камерах и в иле из свинцовых камер.

Селен, как и сера, существует в нескольких аллотропических модификациях: *красный селен*, получаемый из растворов в сероуглероде при испарении в виде моноклинных кристаллов, состоящих из молекул Se_8 ; *аморфный селен* — коричневый порошок, который образуется при восстановлении кислородных кислот селена раствором SO_2 ; *стеклообразный селен*, тоже аморфный, похожий на пластическую серу и, вероятно, содержащий макромолекулы, которые появляются при охлаждении расплавленного селена, и, наконец, *серый* (или *металлический*) *селен*, почти нерастворимый в сероуглероде и не имеющий аналогов среди аллотропических модификаций серы. Металлический селен — самая устойчивая форма. Он образуется из всех других форм при нагревании примерно до 100° с выделением тепла. При температуре, незначительно превышающей температуру кипения (688°), пары селена состоят из молекул Se_2 .

Серый селен кристаллизуется в гексагональной системе. Кристаллическая решетка состоит из параллельно расположенных длинных цепей атомов:



Красная форма селена не проводит электрический ток. Электропроводность серого селена в темноте невелика, однако она значительно возрастает (примерно в 1000 раз) при его освещении и снова уменьшается в темноте. Это явление объясняется фотоэлектрическим эффектом. Как известно (стр. 71), металлы испускают электроны под действием ультрафиолетового света. В случае селена свет увеличивает подвижность электронов ровно настолько, чтобы они отделились от атомов, переходя таким образом в состояние, в котором возможна металлическая проводимость. Однако энергии электронов недостаточно для того, чтобы они могли покинуть поверхность металла. Следовательно, селен является *полупроводником* (см. раздел «Германий», стр. 528). На этом свойстве основаны селеновые фотоэлементы.

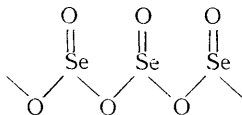
Химия селена во многом сходна с химией серы, как это можно видеть на следующих нескольких примерах.

Селеноводород H_2Se (т. кип. $-41,5^\circ$) — бесцветный газ, по запаху напоминающий сероводород, но значительно более токсичный. В отличие от сероводорода он является эндотермичным соединением. При температуре около 300° селеноводород в значительной степени разлагается на элементы. При более высокой температуре его можно получить пропуская водород над селеном, однако при охлаждении он также диссоциирует. При резком охлаждении продукта реакции разложение замедляется и может быть выделен селеноводород. Водный раствор селеноводорода является более сильной кислотой, чем раствор сероводорода (по силе сравнима с муравьиной кислотой, см. стр. 484). Как и водный раствор сероводорода, на воздухе он окисляется с выделением селена. *Селениды* во многом напоминают сульфиды. Селениды щелочных металлов растворимы в воде, а селениды тяжелых металлов нерастворимы, причем они окрашены. Известны также полиселениды, аналогичные полисульфидам.

С галогенами селен образует соединения, похожие на соединения серы (стр. 373). Однако в случае селена известен бромид SeBr_4 .

Окись селена SeO_2 получают сжиганием селена в кислороде или воздухе (в последнем случае только при нагревании). При горении чувствуется запах редики. Окись селена(IV) образует блестящие белые кристаллы, которые при нагревании возгоняются без плавления; их давление пара при 315° достигает 1 атм. Пары окрашены в желтый цвет, а жидкая окись селена(IV) (расплавленная под давлением) — в зеленовато-желтый цвет. Пары окиси селена(IV)

состоят из молекул SeO_2 . Кристаллы содержат бесконечные макромолекулярные цепи (полимеризация), структура которых была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа:



В отличие от окиси серы(IV) окись селена(IV) легко восстанавливается до элементарного селена и, следовательно, является окислителем, например, по отношению к SO_2 и многим органическим веществам.

С водой окись селена(IV) образует *селенистую кислоту*, которая в отличие от сернистой кислоты может быть получена в свободном состоянии в виде гигроскопичных кристаллов. Она является слабой двухосновной кислотой, образующей два типа *селенитов* — средние и кислые.

Селеновую кислоту H_2SeO_4 получают окислением селенистой кислоты сильными окислителями, например хлорной кислотой. При упаривании водного раствора эта кислота выделяется в виде кристаллов с т. пл. 57° . Селеновая кислота является сильной кислотой, во многом похожей на серную, например жадно притягивает воду (обугливает органические вещества и т. д.). Селенат бария растворяется с трудом, однако несколько лучше, чем сульфат бария. Селеновая кислота — более сильный окислитель, чем серная. Селенаты легче теряют кислород, чем сульфаты, например при нагревании с углем, превращаясь в селениды.

ТЕЛЛУР Te

Теллур реже встречается в природе, чем селен. Он иногда является сопутствующим компонентом в минералах золота в виде соединений золота и серебра, например в сивьяните AuAgTe_4 и гессите Ag_2Te , месторождения которых находятся в Трансильвании.

Известна единственная аллотропическая форма теллура — металлическая, которая образует серебристо-белые гексагональные кристаллы, изоморфные металлическому селену, с малой твердостью и полупроводниковой проводимостью (см. раздел «Германий», стр. 528). Пары состоят из молекул Te_2 , которые при более высоких температурах диссоциируют на атомы. Теллур нерастворим в сероуглероде и других растворителях.

Теллуrowодород H_2Te — более эндотермичное соединение, чем даже селеноводород. Его получают при обработке соляной кислотой теллурида цинка, который, как и другие теллуриды, получают сплавлением соответствующего металла с теллуrom.

Теллуrowодород — бесцветный газ (т. кип. -2°) с неприятным запахом, более токсичный, чем селеноводород. На воздухе горит, образуя TeO_2 и H_2O . Очень легко разлагается на элементы и легко окисляется кислородом воздуха в водном растворе с выделением теллура. Водный раствор представляет собой более сильную кислоту, чем селеноводородная кислота (по силе сравним с фосфорной кислотой). Теллуриды щелочных металлов бесцветны, но их растворы окрашиваются в красный цвет вследствие образования *полителлуридов*, аналогичных полисульфидам. Теллуриды тяжелых металлов нерастворимы и окрашены. Таким образом, мы видим полную аналогию с сероводородом.

Соединения теллура с галогенами. Известны кристаллический фторид теллура TeF_4 и газообразный фторид теллура TeF_6 , из хлоридов — только TeCl_2 (твердый черный) и TeCl_4 (твердый белый). Известны также следующие соединения, отсутствующие у серы: TeBr_2 (твердый зеленовато-черный), TeBr_4 (красновато-желтые кристаллы) и TeI_4 (черные кристаллы).

Окиси и кислородные кислоты теллура. Известна *окись теллура* TeO (отсутствующая у серы и селена). Ее получают путем нагревания в вакууме

при 180° смешанной окиси TeSO_3 . Окись теллура(II) представляет собой черный порошок, который мгновенно восстанавливает на холоду перманганат калия.

Окись теллура TeO_2 получают при сжигании теллура на воздухе или при его окислении азотной кислотой. Она представляет собой возгоняющиеся при нагревании белые кристаллы, очень трудно растворяющиеся в воде. Окись теллура(IV) легко восстанавливается до теллура и обладает амфотерными свойствами. Так, например, она растворяется в щелочах, образуя теллуриды, но взаимодействует также и с соляной кислотой, образуя хлорид теллура(IV).

Полученные описанным выше путем *теллуриды* являются относительно устойчивыми солями — производными *теллуристой кислоты* H_2TeO_3 . Эту кислоту получают путем обработки теллуридов сильной кислотой. Она является настолько слабой кислотой, что не окрашивает лакмусовую бумагу. Теллуристая кислота легко разлагается на TeO_2 и H_2O .

Окись теллура TeO_3 получают путем нагревания теллуровой кислоты при 360°. При более высоких температурах она разлагается на окись теллура(IV) и кислород. Окись теллура(VI) нерастворима в воде, но с теплой водой медленно образует теллуговую кислоту.

Теллуровая кислота H_6TeO_6 [или $\text{Te}(\text{OH})_6$] существенно отличается от серной и селеновой кислот (сходна с сурьмяной кислотой, см. стр. 453). Теллуговую кислоту в виде кристаллов, соответствующих приведенной выше формуле ортокислоты (см. стр. 341), получают окислением теллура царской водкой и хлорной кислотой. Рентгеновским методом было доказано, что все шесть OH-групп расположены октаэдрически вокруг атома теллура. В холодной воде ортотеллуровая кислота трудно растворима, но она растворяется в теплой воде. Раствор обладает очень слабыми кислотными свойствами и не может быть оттитрован раствором NaOH . Ортотеллуровая кислота шестиосновна и образует такие соли, как Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6 . Однако с объемистыми катионами могут быть получены только кислые ортотеллураты, например $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ и $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании ортотеллуровой кислоты при 140° в запаянной стеклянной ампуле получают аллотеллуговую кислоту с эмпирической формулой H_2TeO_4 , которая, однако, соответствует полимерной структуре.

Полоний — последний элемент VI группы периодической таблицы — будет описан в главе «Радиоактивность и природные радиоактивные элементы» (см. стр. 739).

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

Химические свойства элементов VI группы периодической таблицы O, S, Se, Te и Po (см. таблицу на стр. 364) свидетельствуют о резко выраженном неметаллическом характере этих элементов. Электроотрицательность постепенно уменьшается от кислорода к высшим членам группы в соответствии с общим правилом, по которому электроположительный характер элементов каждой группы периодической таблицы усиливается с увеличением атомного номера (стр. 59).

Элементарная сера ведет себя только как неметалл; селен образует модификации неметаллического характера и одну более устойчивую модификацию металлического характера; теллур известен только в металлической модификации. Однако химические свойства всех этих элементов характерны для неметаллов, за исключением полония, который обладает только свойствами металла.

Молекулы кислорода состоят из двух атомов, и лишь при низких температурах наблюдается полимеризация до O_4 (стр. 318). Остальные элементы этой группы образуют двухатомные молекулы (S_2 , Se_2 и Te_2) только в парообразном состоянии при температурах, превышающих температуры кипения. В твердом

и жидком состоянии атомы этих элементов проявляют определенную тенденцию к образованию ковалентно связанных молекул, состоящих из восьми атомов, тогда как атомы Se и Te образуют металлические сетки.

Устойчивость двухатомных молекул уменьшается с увеличением атомного номера, как это можно видеть из теплот диссоциации на атомы:

| | | | |
|-------|-------|--------|----------------|
| O_2 | S_2 | Se_2 | Te_2 |
| 117,3 | 102,6 | ~84 | ~44 ккал/моль. |

Итак, степень диссоциации молекул O_2 на атомы равна 6% при 3000°K и 61% при 4000°K, в то время как молекулы S_2 при тех же температурах диссоциируют на 13 и 78%. Молекулы Se_2 и Te_2 при этих температурах диссоциированы в еще большей степени.

В своих соединениях с более электроположительными, чем они сами, элементами (водород, металлы) элементы VI группы всегда *двухвалентны*.

Теплоты образования (ΔH) соединений с водородом объясняют более высокую термическую устойчивость воды в сравнении с водородными соединениями S, Se и Te:

| | | | | |
|------------------------|--------|--------|---------|---------|
| | H_2O | H_2S | H_2Se | H_2Te |
| ΔH , ккал/моль | -68,3 | -4,8 | +18,5 | +34,2 |

Согласно определению (стр. 187), эти теплоты образования представляют изменение энергии при взаимодействии элементов в нормальных условиях, т. е. когда молекулы газообразного H_2 реагируют с молекулами газообразного O_2 , твердой S_8 , металлическим Se или Te при 25° и 760 мм рт. ст., причем соответствующие соединения образуются тоже в нормальных условиях. Следовательно, ΔH дают нам сведения только об устойчивости молекул H_2O , H_2S и т. д. по сравнению с входящими в их состав элементами при нормальных условиях.

Склонность элементов VI группы образовывать ионы при отдаче электронов значительно меньше, чем у элементов VII группы. Гидриды элементов VI группы в водных растворах отщепляют протон только в очень незначительной степени и, следовательно, являются слабыми кислотами. Об этом свидетельствуют константы ионизации с отрывом первого атома водорода:

| | | | | |
|----------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | H_2O | H_2S | H_2Se | H_2Te |
| K_{K1} | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |

Увеличение кислотности от H_2O к H_2Te объясняется высоким положительным зарядом ядра у более тяжелых элементов (с большим атомным номером). Более положительный заряд ядра вызывает меньшее притяжение положительного протона (так же как в ряду галогенов; см. стр. 263).

Двухвалентные отрицательные ионы элементов VI группы обладают значительно большим сродством к воде, чем ионы элементов VII группы. Как уже было сказано, ионы O^{2-} даже не могут существовать в водных растворах, так как они количественно реагируют с водой, образуя ионы OH^- (стр. 340), а ионы S^{2-} в значительной степени реагируют с водой, образуя ионы SH^- и OH^- , т. е. гидролизуются (см. стр. 370). В соответствии с теорией кислот и оснований (стр. 254) ион O^{2-} является очень сильным основанием, а ион S^{2-} — сильным основанием.

Кислород даже по отношению к электроотрицательным элементам всегда *двухвалентен*, в то время как S, Se и Te могут быть также четырех- и шести-валентными. Эти различия в поведении элементов VI группы объясняются современной теорией строения электронных оболочек атомов. Шесть валентных электронов кислорода находятся в *L*-слое (с главным квантовым числом $n = 2$). Для его заполнения необходимо всего два электрона, поэтому атом кислорода может иметь только две ковалентные связи — либо с двумя одновалентными атомами, либо с двухвалентным атомом или радикалом (двойная связь). Для образования большего числа связей потребовались бы орбитали следующего *M*-слоя, что невозможно, так как их энергия значительно больше. Следовательно, во всех своих соединениях атом кислорода имеет в *L*-слое восемь электронов (полный октет). У атома S валентные электроны находятся

в *M*-слое. Последний, как известно, содержит девять орбиталей (одну *s*-орбиталь, три *p*-орбитали и пять *d*-орбиталей). В этом случае каждый из шести валентных электронов может образовать ковалентную связь с одновалентным элементом, причем соединение будет тем устойчивее, чем большее число орбиталей занято.

Таким образом, сера может быть максимально шестивалентной. Эта возможность использована во фториде серы SF_6 . Остаются незанятыми три $3d$ -орбитали. Селен и теллур тоже могут быть шестивалентными; их валентные *N*- и *O*-слои также содержат по девять орбиталей.

Возникает вопрос — почему сера шестивалентна только по отношению к фтору, в то время как по отношению к хлору она максимально четырехвалентна (см. стр. 373). Причина этого ограничения числа занятых орбиталей имеет стерическую природу. В SF_6 шесть атомов фтора занимают вершины правильного октаэдра, в центре которого находится атом S. Если бы шесть атомов Cl располагались так же, то они не пришли бы в контакт с атомом S из-за своего слишком большого объема, и ковалентные связи между S и Cl не могли бы образоваться. Даже в том случае, когда атом серы окружают только четыре атома хлора (тетраэдрически), не могут возникнуть тесные ковалентные связи, поэтому соединение SCl_4 очень неустойчиво. Еще меньше места вокруг атома S имеется для четырех атомов Br; соединение SBr_4 не существует. Однако четыре атома брома могут располагаться вокруг атомов Se и Te, объем которых больше, образуя при этом $SeBr_4$ и $TeBr_4$, а в случае теллура ковалентные связи могут образовать даже четыре атома иода TeI_4 .

Шесть атомов кислорода или точнее шесть гидроксильных групп также не могут образовать устойчивой структуры вокруг атома серы. Поэтому ортосерная кислота $S(OH)_6$ не может существовать. Такое соединение сразу же превратилось бы в H_2SO_4 с выделением двух молекул воды. (О возможных электронных структурах этого соединения упоминалось на стр. 100.) Вокруг атома теллура, имеющего больший объем, могут расположиться шесть OH-групп; следовательно, теллуровая кислота имеет формулу $Te(OH)_6$. (По этой же причине иодная кислота имеет структуру, отличающуюся от структуры хлорной кислоты; см. стр. 359 и 360.)

Таким образом, число ковалентных связей, образованных элементом, прежде всего определяется числом электронов и незанятых орбиталей валентного слоя. Важную роль при этом играет также объем вступающих в реакцию атомов.

6. V ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 60

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 7 | Азот | N | 14,0067 | -210,0 | -195,8 | III, IV |
| 15 | Фосфор | P | 30,9738 | +44,1 ^а | +287,3 ^а | III, V |
| 33 | Мышьяк | As | 74,9216 | 817 ^б | 633 | III, V |
| 51 | Сурьма | Sb | 121,75 | 630 | 1645 | III, IV, V |
| 83 | Висмут | Bi | 208,980 | 271 | 1560 | III, V |

^а Белый фосфор.

^б Под давлением 30 атм, поскольку при атмосферном давлении мышьяк возгоняется без плавления.

АЗОТ N

В 1772 г. Пристли заметил, что при горении угля в воздухе под стеклянным колоколом только пятая часть его превращается в «связанный воздух» (двуокись углерода), который растворяется в известковой воде, а оставшаяся часть не поддерживает ни горения, ни жизни. Подобные наблюдения в то же время были сделаны Шееле и позже Лавуазье (см. стр. 16).

Хлорид аммония был известен еще в средние века. В пустынях Азии и Северной Африки, лишенных лесов, основным топливом был верблюжий навоз, из дыма которого при охлаждении осаждалась соль, состоявшая в основном из хлорида аммония. Газообразный аммиак впервые был получен Пристли (1774) из хлорида аммония, извести (как основания) и воды. Состав аммиака был установлен Бертолле (1775) при разложении в электрическом разряде и последующей реакции образующегося водорода с кислородом. Селитра также была известна алхимикам, а получение свободной азотной кислоты описано в рукописях, автором которых считают Гебера.

Распространенность в природе. Азот составляет приблизительно четыре пятых атмосферного воздуха, в котором он находится в смеси с другими газами в виде молекул N₂. Из всех соединений азота молекула N₂ наиболее устойчива. Остальные соединения азота менее устойчивы, поэтому в течение прошедших геологических эпох почти весь азот Земли превратился в молекулярный.

Высоту атмосферы — газовой оболочки, окружающей Землю, нельзя установить точно, так как она по мере удаления от Земли становится все более разреженной. Таким образом, четкой границы между воздухом и межпланетным пространством не существует. На высоте в несколько сотен километров, где возникают северные сияния, еще находятся газы. Происхождение этих сияний объясняется действием электронов, движущихся от Солнца, на молекулы сильно разреженных газов атмосферы. В спектре северного сияния обнаружены линии азота и кислорода.

Атмосферное давление удерживает в равновесии столб ртути высотой 760 мм, вес которого равен 1 кг/см². Поскольку площадь поверхности Земли составляет приблизительно 5,3·10¹⁸ см², атмосферный воздух весит почти столько же килограммов.

Состав сухого воздуха представлен в табл. 61. Помимо N₂ и O₂, воздух содержит небольшие количества инертных газов (стр. 305), переменные количества воды

(стр. 326), а также пыль и случайные примеси. Содержание CO_2 может незначительно изменяться. 1 л сухого воздуха при нормальных условиях (0° , 760 мм рт. ст.) весит 1,293 г.

Таблица 61
СОСТАВ СУХОГО ВОЗДУХА

| | Содержание | |
|-------------------|------------|--------|
| | об. % | вес. % |
| Азот | 78,09 | 75,53 |
| Кислород | 20,94 | 23,14 |
| Аргон | 0,93 | 1,28 |
| Двуокись углерода | 0,03 | 0,047 |

Состав атмосферы не изменяется до высоты 57 км, затем (до 71 км) незначительно возрастает доля гелия по сравнению с азотом и неонем, что указывает на разделение газов в этой области под влиянием силы притяжения.

Азот — неотъемлемый, крайне важный компонент живой материи. Важнейшим минералом, содержащим азот, является чилийская селитра.

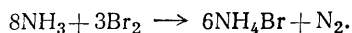
Получение. 1. Из воздуха. При фракционированной разгонке жидкого воздуха наряду с кислородом (стр. 316) получается азот с примесью кислорода, составляющей несколько процентов. Кислород можно удалить при пропускании газа через трубку, содержащую раскаленную докрасна медь, с которой он образует окись меди CuO . Кислород из воздуха или лучше из промышленного азота может поглощаться также раствором двухвалентного хрома или щелочным раствором пирогаллола (органическое вещество из класса фенолов), который чрезвычайно легко окисляется. Азот, полученный из воздуха, содержит аргон и другие инертные газы, которые для большинства целей не мешают.

2. Из соединений. Чистый азот образуется при разложении некоторых соединений, легче всего из нитрита аммония:



На практике используют не кристаллический нитрит аммония, а раствор, содержащий хлорид аммония и нитрит натрия (в котором присутствуют ионы NH_4^+ и NO_2^-) и выделяющий при нагревании азот. Очень большая теплота реакции указывает на устойчивость молекулы N_2 .

Азот образуется также при окислении аммиака, например, хлорной известью или при смешивании водного раствора аммиака с бромной водой:



Физические и химические свойства. Азот бесцветен во всех трех агрегатных состояниях. Молекулярный вес, определенный по плотности газа, соответствует молекуле N_2 . Физические константы указаны в табл. 60.

Энергия диссоциации молекулы N_2 , найденная по спектральным данным, исключительно велика, что указывает на очень высокую устойчивость молекулы. Так, при 3000°K степень диссоциации равна только 0,075%, при 4000°K —2,9%, а при 5000°K —26% (ср. с другими газообразными элементами, стр. 286).

Вследствие этой устойчивости или инертности своих молекул азот является одним из элементов с самой низкой реакционной способностью (после инертных газов). Эта инертность является свойством молекул $:\text{N} \equiv \text{N}:$ или точнее связей в этих молекулах, а не атомов азота. Свободные атомы азота, получен-

ные при электрических разрядах в газах (стр. 287), очень реакционноспособны. Соединения азота с другими элементами также реакционноспособны.

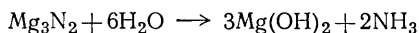
Молекулярный азот N_2 непосредственно соединяется лишь с некоторыми элементами и с еще меньшим числом соединений. Важные с практической точки зрения реакции азота с водородом и кислородом будут описаны ниже.

С углеродом азот соединяется при пропускании электрического тока между угольными электродами в атмосфере азота; в результате образуется газообразное соединение дициан $(CN)_2$.

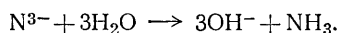
С некоторыми металлами азот образует соединения, называемые *нитридами*. Нитриды магния Mg_3N_2 и других щелочноземельных металлов образуются при низких температурах, нитрид лития Li_3N — даже при комнатной температуре, а остальные нитриды — при $100—500^\circ$ (нитриды Na и K мало изучены). Нитриды алюминия AlN , некоторых других металлов, бора BN и кремния Si_3N_4 образуются лишь при красно-белом калении.

Опыт. Фарфоровый тигель, заполненный магниевой стружкой и накрытый точно подогнанным кружком асбеста, нагревают в течение 2—3 час на слабом пламени или лучше в небольшой электропечи. При действии воздуха, проникающего в тигель у асбестовой крышки, магний в верхней части превращается в белую окись, а на дне — в зеленоватый нитрид. При смачивании водой он выделяет аммиак (запах, лакмусовая бумага).

Нитриды лития и щелочноземельных металлов, как и окиси, имеют повышенные температуры плавления и построены из ионных решеток, состоящих из ионов металла и N^{3-} . Эти ионы не могут существовать в водном растворе, так как немедленно гидролизуются, образуя аммиак:



или



Нитриды бора и кремния очень тугоплавки (т. пл. 3000 и 1900°) и лишь с трудом реагируют с водой. В их решетке атомы связаны ковалентно. Решетка BN сходна с решеткой графита; атомы B чередуются с атомами N.

Биохимия азота. Как уже отмечалось, азот находится во всех живых организмах в виде многочисленных органических соединений, к числу которых относятся белки, нуклеиновые кислоты, некоторые витамины и гормоны, а также алкалоиды растений, краситель крови, хлорофилл и др.

Животные и высшие растения не могут усваивать азот прямо из воздуха. Такой способностью обладают только некоторые микроорганизмы, например *azotobacter*, находящиеся в богатой гумусом пахотной земле. Некоторые из этих бактерий живут в симбиозе с корнями высших растений, главным образом бобовых (люцерна, клевер). Эти растения часто сеют для обогащения почвы усвояемым азотом. Под действием бактерий содержание усвояемого азота в почве ежегодно возрастает почти на 48 кг/га . В присутствии бобовых количество усвояемого азота достигает 200 кг/га .

Небольшие количества азотистой и азотной кислот содержит дождевая вода; они образуются из соединения азота с кислородом в воздухе при действии электрических разрядов. Это также способствует обогащению почвы усвояемым азотом. Высшие растения извлекают азот из почвы в виде аммиака (соли аммония) и нитратов. Этот азот затем превращается в сложные органические соединения. Вместе с пищей соединения азота из растений передаются животным.

Связанный азот из организмов животных и растений возвращается в почву после гибели и гниения последних. Гниение начинается с действия *дезаминирующих бактерий*, которые превращают азот белков и других соединений в аммиак. Экскременты животных также содержат азот. В моче находится

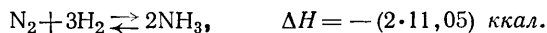
азотное производное угольной кислоты — мочеви́на, которая под действием очень распространенных бактерий, вырабатывающих фермент *уреазу*, тоже превращается в аммиак. Аммиак под действием также очень распространенных *нитрифицирующих бактерий* превращается в азотную кислоту, которая с основаниями из почвы образует нитраты, в частности с карбонатом кальция — нитрат кальция. В результате этого процесса в местах гниения навоза появляются большие количества нитратов (селитры). Аммиак и нитрат-ионы, образующиеся в этих биохимических реакциях, вновь усваиваются растениями. Эти превращения составляют *малый круговорот азота в природе*.

Вместе с другими бактериями в процессах превращения азота принимают участие и *денитрифицирующие бактерии*, которые снова превращают аммиак в молекулы N_2 . Усвояемый азот исчез бы из природы, если бы он не регенерировался бактериями, усваивающими азот, и при атмосферных электрических явлениях. Эти превращения составляют *большой круговорот азота в природе*.

На площадях, возделываемых человеком, количество извлеченного усвояемого азота больше того, который регенерируется в природных условиях. Поэтому в почву необходимо вносить азотные удобрения — минеральные или органические.

АММИАК NH_3

Получение. 1. *Прямой синтез из элементов.* Реакция между азотом и водородом протекает по следующему уравнению:



Поскольку эта реакция экзотермична, равновесие смещено вправо, т. е. в сторону вещества, образующегося с выделением тепла, и тем в большем количестве, чем ниже температура. Из уравнения реакции видно, что в его левой части газы занимают 4 объема (1 моль N_2 и 3 моля H_2), а в правой части — 2 объема (2 моля NH_3). Итак, равновесие смещается (при постоянной температуре) вправо, т. е. в сторону образования вещества, занимающего меньший объем тем сильнее, чем выше *давление* (принцип Ле Шателье).

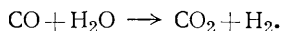
Эти термодинамические соображения показывают, почему для более полного превращения смеси N_2 и H_2 в NH_3 необходимо работать при возможно более низкой температуре и более высоком давлении. Однако температуру нельзя понижать слишком сильно, так как при этом скорость реакции становится слишком малой (вследствие инертности молекул). Для увеличения скорости реакции используют *катализатор*, но и при этих условиях в аммиак превращается лишь небольшая часть N_2 и H_2 . Поэтому смесь N_2 и H_2 многократно пропускают через катализатор, а образующийся аммиак сжижают при охлаждении после каждой такой операции.

Эта реакция служит блестящим примером очень важного промышленного способа, основанного на чисто научных принципах. Габер* со своими учениками (1903 — 1908) изучил равновесие при термическом разложении аммиака, установив уменьшение концентрации аммиака с температурой и увеличением ее с давлением. Путем термодинамического расчета зависимости константы равновесия от температуры и давления были найдены оптимальные условия реакции (подробно см. на стр. 176).

Важным участком на аммиачном заводе является цех, где приготавливается смесь $3H_2$ и N_2 для синтеза. Как уже отмечалось, азот можно получать из жидкого воздуха, а водород — электролитическим путем. Очень часто исходят из смеси водяного газа

* *Фриц Габер* родился в 1869 г. во Вроцлаве, умер в Швейцарии в 1934 г. Был профессором Политехнической школы в Карлсруэ, затем директором Исследовательского института химии им. Кайзера Вильгельма в Берлине. Лауреат Нобелевской премии 1919 г. (синтез аммиака). Ему принадлежит инициатива применения отравляющих газов в первой мировой войне.

и генераторного газа (см. соответствующий раздел). Эту смесь, которая содержит CO , N_2 и H_2 вместе с парами воды, пропускают над катализатором — восстановленным железом; «конверсия» окиси углерода (см. стр. 310) происходит примерно при $550\text{--}600^\circ$:

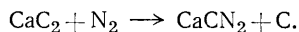


Образующуюся двуокись углерода отделяют затем путем растворения в воде под давлением, а оставшиеся следы CO растворяются в аммиачном растворе хлорида меди(I), образуя комплекс. Соотношение реагирующих газов выбирают таким образом, чтобы окончательно получалась смесь N_2 и H_2 определенного состава (75 об. % H_2 и 25 об. % N_2).

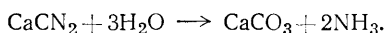
Если легко доступен метан, то смесь N_2 и H_2 получают из этого газа (см. стр. 310).

Катализатор, который очень важен для этого процесса, представляет собой расплавленную смесь окиси железа (Fe_3O_4) с небольшим количеством окиси алюминия и окиси калия (А. Митташ). В начале операции окись железа восстанавливается водородом смеси до металлического железа (стр. 314), которое, собственно говоря, и является катализатором, а окись алюминия играет роль промотора или активатора (стр. 298). Катализатор помещают в вертикальный стальной аппарат, рассчитанный на высокое давление, через который проходят газы, нагнетаемые с помощью мощных компрессоров. Обычно процесс ведут при 300 атм. , а более новым способом — при 1000 атм. Катализатор нагревают только в начале процесса с помощью электрического сопротивления; в дальнейшем температура в катализаторной трубе поддерживается примерно при 500° за счет теплоты реакции. Газы, прошедшие над катализатором, содержат 10—15% NH_3 (меньше равновесной концентрации). Чтобы сконденсировать образовавшийся аммиак, газы охлаждают, а затем снова пропускают через катализатор, пополнив израсходованные количества H_2 и N_2 .

2. Цианамидный способ. Карбид кальция реагирует с азотом при $800\text{--}900^\circ$ при каталитическом действии хлорида кальция, образуя цианамид кальция:



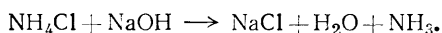
Эта реакция является экзотермической. Полученный таким образом цианамид кальция окрашен в черный цвет примесью углерода. При действии паров воды цианамид гидролизуеться, давая аммиак и карбонат кальция:



В настоящее время этот метод почти полностью вытеснен прямым синтезом. Цианамид кальция используют лишь в незначительном количестве как сельскохозяйственное удобрение.

3. Аммиак является важным побочным продуктом в производстве кокса и светильного газа. Каменные угли содержат 0,5—1,5% азота в виде органических соединений. Около 25% этого азота превращается при сухой перегонке в аммиак, а остальная часть — в молекулярный азот. Аммиак из смеси вместе с H_2S , HCN и другими примесями скапливается в «аммиачных водах», из которых его затем необходимо выделить.

4. В лаборатории небольшое количество аммиака можно получить, нагревая его водный раствор или лучше приливая по каплям концентрированный водный раствор аммиака к измельченному едкому натру. Аммиак можно получить также путем взаимодействия какой-либо соли аммония с концентрированным (40—50%-ным) раствором едкого натра:



Аммиак высушивают, пропуская через трубку, заполненную кусками окиси кальция. Его нельзя сушить, как многие другие газы, над хлористым кальцием, так как он образует с ним соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$.

Физические свойства. С помощью вращательных молекулярных спектров и спектров комбинационного рассеяния установлено, что молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Сторона основания равна $1,6 \text{ \AA}$, а высота пирамиды — $0,38 \text{ \AA}$. Межатомное расстояние

N — N равно $1,02 \text{ \AA}$, а угол между двумя валентными связями азота составляет 108° . Эта структура обуславливает большой электрический дипольный момент (см. стр. 105).

Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Молекулярный вес, найденный по плотности, равен 17. Следовательно, в газообразном состоянии молекулы не ассоциированы; в жидком состоянии они ассоциированы, но намного слабее, чем у воды. Жидкий аммиак при 20° имеет давление пара $8,5 \text{ атм}$. Его хранят в стальных баллонах. Жидкий аммиак не проводит электрический ток. Однако он растворяет многие электролиты, и эти растворы имеют относительно высокую проводимость, что обусло-

| | |
|--------------------------------------|-------|
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | —78 |
| Т. кип., $^\circ\text{C}$ | —33,4 |
| $T_{\text{крит}}$, $^\circ\text{C}$ | 132 |
| d (г), г/л | 0,771 |
| d (ж), г/см ³ | 0,681 |

влено довольно большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 23$; см. стр. 215). Ионы электролитов сольватируются в жидком аммиаке почти так же, как в воде (стр. 215). Жидкий аммиак растворяет также и другие вещества. Представляют интерес растворы щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке, имеющие темно-голубой цвет. В этих растворах металлы сохраняют свои химические свойства.

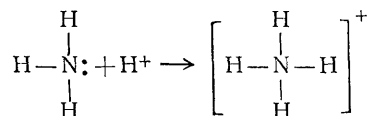
Аммиак очень легко растворим в воде (большую растворимость можно продемонстрировать, используя прибор, показанный на рис. 118, стр. 352). 1 л воды при 0° растворяет 1150 л аммиака (около 900 г). При растворении 1 моля (17 г) NH_3 в большом количестве воды выделяется $8,4 \text{ ккал}$. Удельный вес раствора аммиака меньше, чем у воды. С помощью таблиц удельных весов можно определить концентрацию. Раствор аммиака (100 г), насыщенный при 15° , имеет удельный вес 0,910 и содержит 25% NH_3 . При нагревании растворимость аммиака уменьшается; при кипении аммиак полностью удаляется из раствора. К такому же результату приводит длительное продувание тока воздуха через раствор аммиака. Как мы видим, водный раствор аммиака по своему поведению отличается от соляной кислоты (стр. 353). Водород в HCl прочно связан молекулами воды в виде иона гидрония H_3O^+ ; связь между молекулами H_2O и NH_3 значительно слабее.

Для многих целей, например в аналитической химии, используется водный раствор аммиака.

Химические свойства. 1. Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию. Он окрашивает в голубой цвет красный раствор лакмуса и осаждает гидроокиси и окиси из растворов солей тяжелых металлов.

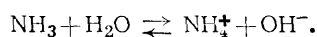
В классической теории основность аммиака объяснялась образованием продукта присоединения с водой — гидроокиси аммония NH_4OH , которая, как полагали, ионизирована лишь в незначительной степени. В настоящее время считают, что та небольшая часть растворенного аммиака, которая химически соединяется с водой, образует с ней ионы NH_4^+ и OH^- . Согласно современной теории строения электронных оболочек атомов, неионизированные молекулы NH_4OH не могут существовать по той причине, что пять валентных электронов входят в состав L-слоя, который имеет только четыре орбитали и может содержать не больше восьми электронов (октет). Следовательно, азот в своих ковалентных соединениях может проявлять максимально четыре ковалентные связи. Неионизированная гидроокись аммония должна была бы содержать пентавалентный азот с десятью электронами вокруг него, причем два из них находились бы в N-слое, что невозможно для элемента второго периода.

Ион аммония образуется путем присоединения к свободной электронной паре молекулы аммиака отщепляемого кислотой протона:



При вхождении протона в молекулу аммиака положительный заряд его распределяется равномерно по всему иону. Новый атом водорода, вошедший в молекулу, связан так же, как и три остальных, хотя оба электрона, за счет которых он связан, принадлежат атому азота (координационная связь). Все четыре атома водорода находятся в вершинах правильного тетраэдра, центр которого занят атомом азота, на одинаковом расстоянии от него.

Если бы гидроокись аммония можно было выделить в чистом состоянии, то она была бы сильным основанием, так как состоит только из ионов. Как известно (стр. 249), водный раствор аммиака является слабым основанием. Это объясняется тем, что лишь незначительная часть аммиака реагирует с водой:



Закон действия масс выражается здесь в виде

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K_0.$$

Когда говорится, что степень диссоциации * нормального раствора аммиака равна 0,0042, это означает, что 0,42% всех растворенных молекул NH_3 соединяется с водой, давая ионы NH_4^+ и OH^- , а остальные молекулы NH_3 в растворе не гидратированы.

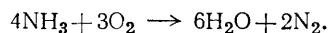
Гидроокись аммония не может быть получена в чистом виде, так как при нагревании или испарении водного раствора аммиака она полностью удаляется в виде NH_3 . Однако известен кристаллический гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (т. пл. -79°), который разлагается при более высокой температуре. Пониженная температура плавления отвергает ионную структуру. Вероятно, это соединение имеет одну водородную связь:



Так же как с водой, аммиак реагирует с любым веществом, способным отщеплять протоны, в частности с кислотами. Поскольку кислоты отщепляют протон легче, чем вода, концентрация ионов NH_4^+ в растворе в них больше. Так образуются *соли аммония*, речь о которых пойдет далее.

2. Подобно тому как протон присоединяется к свободной электронной паре, молекулы аммиака могут соединяться с многими положительными ионами, в частности с ионами тяжелых металлов, образуя комплексные ионы, называемые *амминокомплексами* (см. главу «Комплексные или координационные соединения», стр. 707).

3. Аммиак в смеси с кислородом горит, давая воду и азот:



Опыт. В широкогорлой колбе нагревают небольшое количество концентрированного водного раствора аммиака, при этом в колбе создается атмосфера аммиака. До середины в колбу погружают стеклянную трубку, через которую подают кислород. В момент погружения трубки смесь поджигается пламенем бунзеновской горелки. При горении кислорода в атмосфере аммиака образуется большое слабо светящееся желтоватое пламя.

Аммиак на воздухе горит с трудом. Например, смесь воздуха с 16—25% аммиака вспыхивает при поджигании, когда содержится в сосуде большого объема, в котором обрыв реакционных цепей за счет влияния стенки проявляется слабее (см. стр. 288). В трубках эти смеси не горят.

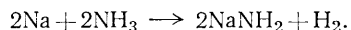
В присутствии платинового катализатора аммиак окисляется воздухом до окисей азота. Эта важная реакция будет описана ниже (стр. 413).

* Вычислена из константы ионизации K_0 с помощью уравнения (17) (стр. 248).

Аммиак окисляется также сильными окислителями в водном растворе. Реакции с азотистой кислотой и бромной водой, ведущие к образованию молекулярного азота (стр. 398), также являются окислительными.

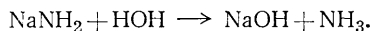
Опыт. Ток сухого аммиака пропускают через стеклянную трубку, в которой находятся красные кристаллы окиси хрома CrO_3 . Трубку нагревают до каления, при этом выделяются N_2 и H_2O , а в трубке остается зеленая окись хрома Cr_2O_3 .

4. При пропускании тока сухого аммиака над металлическим натрием, нагретым приблизительно до 300° (естественно, в отсутствие воздуха), образуется *амид натрия*:

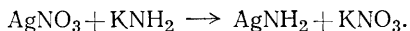


Таким же образом получают амид калия и амиды щелочноземельных металлов. Эти соединения образуются также на холоду из растворов соответствующих металлов в жидком аммиаке (стр. 402) в присутствии платины или ионов железа(III), катализирующих реакцию.

Амид натрия представляет собой белую кристаллическую массу. В расплавленном состоянии и в растворе в жидком аммиаке амид натрия проводит электрический ток. Связь между N и Na ионная. Ион NH_2^- не может существовать в водном растворе; амид натрия очень энергично гидролизуетсся водой:



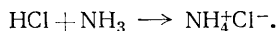
Амид серебра получают путем обработки какой-либо соли серебра раствором амида щелочного металла в жидком аммиаке:



Нитрат свинца взаимодействует так же, образуя, однако, *амид свинца* PbNH , а нитрат ртути превращается в нитрид Hg_3N_2 . В отличие от амидов легких металлов и нитридов, описанных выше (стр. 399), эти три соединения чрезвычайно взрывчаты.

Применение. Аммиак в промышленности служит исходным сырьем для получения азотной кислоты и солей аммония, а также мочевины и соды (способ Сольвэ). Аммиак применяется также в холодильных установках, работающих по замкнутому циклу. Они состоят из компрессора, который сжижает аммиак, холодильника, где теплота сжатия и сжижения аммиака передается охлаждающей воде и выводится из системы, и испарителя, в котором испаряется жидкий аммиак, полученный на предыдущих стадиях. Необходимое для испарения тепло отнимается от окружающей среды. Большая теплота испарения аммиака (327 кал/г при температуре кипения) благоприятствует такому его применению.

Соли аммония. 1. Аммиак реагирует с кислотами как в водных растворах, так и в отсутствие воды, с образованием солей аммония; например,



Опыт. Пробирку, заполненную водным раствором аммиака, приближают к другой пробирке, заполненной концентрированной соляной кислотой. Образуется густой дым, состоящий из микрокристаллов NH_4Cl . Опыт можно усложнить, продувая воздух через две промывные склянки, заполненные теми же двумя жидкостями, отверстия которых соединены с двумя отверстиями Т-образной трубки. При этом образуются красивые кольца дыма.

2. В водных растворах соли аммония ведут себя как сильные электролиты в отношении электропроводности, осмотического давления и повышения температуры плавления.

Ион NH_4^+ во многом напоминает ионы щелочных металлов, и особенно ион рубидия. Хлорид аммония кристаллизуется в решетке типа иодида цезия (кубическая гранцентрированная, стр. 115). При температуре $184,5^\circ$ происходит полиморфное превращение в решетку хлорида натрия.

Соли аммония сходны с солями щелочных металлов и по их растворимости. Ион NH_4^+ может изоморфно замещать ионы щелочных металлов в квасцах (стр. 387). Гексахлороплатиновая(IV) кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, которая с калием, рубидием и цезием образует труднорастворимые соли, дает аналогичную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и с ионом аммония.

Были сделаны попытки получить свободный аммоний NH_4 (имеющий на один электрон больше, чем ион NH_4^+) из солей аммония, как, например, получают металлический натрий из его солей. Однако при электролизе солей аммония на катоде при разряде ионов NH_4^+ вместо аммония образуются продукты его разложения: NH_3 и $1/2\text{H}_2$. Если же этот раствор подвергать электролизу с ртутным катодом, то получается сплав аммония с ртутью (амальгама), подобно тому как в аналогичном процессе электролиза хлорида натрия образуется амальгама натрия (см. стр. 608). Амальгама аммония имеет металлический вид; она постепенно выделяет NH_3 и H_2 , образующиеся при разложении амальгамы. Присутствие ее останавливают по тому, что она осаждает менее благородные (по сравнению с водородом) металлы из их солей, как и амальгама натрия. Радикал аммония можно получить также путем обработки раствора металлического натрия в жидком аммиаке при -70° раствором иодида аммония в том же растворителе: $\text{NH}_4\text{I} + \text{Na} \rightarrow \text{NH}_4 + \text{NaI}$. При -40° аммоний разлагается. С молекулярным иодом I_2 он реагирует, давая NH_4I .

3. *Термическая диссоциация солей аммония.* Соли аммония возгоняются при нагревании. Например, хлорид аммония не плавится при нагревании и улетучивается при 350° . В действительности возгонка только кажущаяся. Пары не содержат молекул NH_4Cl , а представляют смесь NH_3 и HCl , которые при охлаждении вновь соединяются. Следовательно, происходит обратимая термическая диссоциация. Явление было открыто Сент-Клер Девиллем (1859) при измерении плотности паров и стало основой теории химического равновесия (стр. 172). Из измерения плотности паров следует, что при атмосферном давлении и температуре 280° степень диссоциации хлорида аммония составляет 63%, а при 330° — 67%. При более высоком давлении степень диссоциации, согласно принципу Ле Шателье, естественно, меньше.

Опыты. На дно пробирки вносят немного хлорида аммония. На стенке пробирки, в 5 см от дна, закрепляют влажную синюю лакмусовую бумагу. Затем делают плотную пробку из асбеста или ваты и после этого вносят красную лакмусовую бумагу. Держа пробирку горизонтально, нагревают дно ее в пламени, пока хлорид аммония не начнет возгоняться. Аммиак, образующийся при диссоциации хлорида аммония, имея меньший молекулярный вес (17), чем хлористый водород (36,5), диффундирует через пористую пробку и окрашивает в синий цвет красную лакмусовую бумагу. В пространстве под пробкой остается HCl , и лакмусовая бумага здесь краснеет.

Следы воды катализируют достижение равновесия в обоих направлениях; как разложение хлорида аммония, так и соединение газов идет намного медленнее, когда вещества хорошо высушены. Как будет показано дальше, гидролиз способствует диссоциации.

Температура диссоциации различных солей аммония зависит от силы соответствующей кислоты. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — соль слабой кислоты — сильно пахнет аммиаком и на воздухе через некоторое время улетучивается. При 60° происходит полная диссоциация на NH_3 , CO_2 и H_2O . Фактически при комнатной температуре давление пара аммиака над солью достаточно мало, но образовавшийся газ улетучивается, поэтому соль непрерывно диссоциирует для установления равновесия. Твердый карбонат аммония легко выделяет молекулу NH_3 , превращаясь в гидрокарбонат $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$. Последний более устойчив в сухом состоянии (давление диссоциации 1 мм рт. ст., см. стр. 179). Однако во влажном состоянии он легко разлагается, так как в результате гидролиза превращается в летучие аммиак и двуокись углерода.

Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — соль еще более слабой кислоты, чем угольная (стр. 255), — может быть получен в кристаллическом состоянии только при -18° (из H_2S и NH_3). Он легко теряет молекулу NH_3 , переходя в $(\text{NH}_4)\text{HS}$, который при комнатной температуре тоже быстро улетучивается. Поэтому сульфиды аммония нельзя хранить в кристаллическом состоянии. В водном растворе сульфиды аммония сильно гидролизуются (стр. 258) и пахнут NH_3 и H_2S .

Гидроокись аммония, которую можно рассматривать как соль еще более слабой кислоты — воды, как уже было сказано, не может быть выделена.

В водном растворе диссоциация солей аммония наблюдается из-за гидролиза при еще более низкой температуре, чем в сухом состоянии. Таким образом, сухой хло-

рид аммония начинает терять в весе только при 100° . Поскольку гидролиз незначителен, раствор NH_4Cl нейтрален по лакмусу (стр. 257). При кипячении раствор через некоторое время становится кислым. Как известно, при гидролизе эта соль разлагается на аммиак и хлористый водород. Аммиак выделяется из раствора вместе с парами воды, в то время как хлористый водород остается в растворе (стр. 353). После удаления определенного количества аммиака устанавливается равновесие, поскольку гидролиз прекращается из-за того, что раствор содержит большее количество ионов H_3O^+ .

Способность солей аммония улетучиваться при нагревании используется в анализе катионов для отделения солей щелочных металлов из их смеси с солями аммония.

Хлорид аммония NH_4Cl , образующийся при нейтрализации аммиака соляной кислотой, кристаллизуется в бесцветных правильных октаэдрах. Он легко растворяется в воде с понижением температуры. Эта соль находит широкое применение в технике. Так, хлорид аммония используется для очистки (декапирования) металлов при их пайке сплавом олова и свинца: под действием тепла хлорид аммония термически диссоциирует, а образовавшийся хлористый водород очищает поверхность металла от окисей, делая возможным присоединение расплавленного припоя.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получают в больших количествах и используют главным образом как сельскохозяйственное удобрение. Он легко растворяется в воде (при 0° 71%, при 20° 76% и при 100° 97%).

Нитрат аммония NH_4NO_3 , получаемый из аммиака и азотной кислоты, представляет собой бесцветную гигроскопичную (стр. 334) соль, кристаллизующуюся в виде ромбических кристаллов с температурой плавления 170° . В воде это соединение растворяется с поглощением тепла (6,2 ккал/моль). Оно имеет высокую растворимость: при 0° 119 г, при 25° 214 г и при 100° 870 г в 100 г воды. Нитрат аммония применяется в производстве взрывчатых веществ и как сельскохозяйственное удобрение. Для этого его сплавляют с размолотым в порошок известняком и гранулируют, уменьшая тем самым его гигроскопичность.

Карбонат аммония, получаемый из двуокси углерода и аммиака в водном растворе, представляет собой смесь среднего карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, бикарбоната аммония $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ и карбамата аммония $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (см. стр. 494).

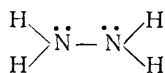
Для аналитического определения иона аммония используют его способность разлагаться при действии сильных оснований с выделением аммиака. Аммиак обнаруживают по запаху или по его щелочной реакции на лакмус.

При малых концентрациях в растворе ион аммония определяют реактивом Несслера. Его получают, добавляя раствор иодида калия KI в раствор хлорида ртути HgCl_2 до тех пор, пока первоначально выпавший осадок иодида ртути HgI_2 не растворится с образованием комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Затем добавляют небольшое количество KOH . Реактив даже с очень малыми количествами аммиака или ионов аммония образует красно-коричневый осадок, соответствующий формуле $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{Hg}_2\text{I}_3$.

Для количественного определения ионов аммония раствор соли аммония нагревают с едким натром. Выделяющийся аммиак поглощается раствором HCl или H_2SO_4 известного титра, после чего избыток кислоты оттитровывают.

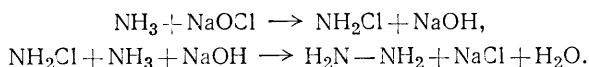
ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

Гидразин N_2H_4 . Это соединение впервые было получено Курциусом (1889) из его органических производных. По Рашигу (1908), гидразин получают при действии гипохлорита натрия на водный раствор аммиака в присутствии желатин. Сначала образуется неустойчивое соединение — *хлорамин* NH_2Cl , кото-



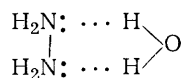
Гидразин

рый частично окисляется гипохлоритом натрия до молекулярного азота и частично реагирует с другой молекулой аммиака, образуя гидразин:



Желатина препятствует разложению хлорамина под влиянием случайных катализаторов (следы тяжелых металлов), благоприятствующих этой побочной реакции. Из полученного раствора осаждают гидразин в виде относительно трудно растворимого сульфата.

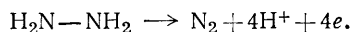
При нагревании сульфата гидразина с концентрированным раствором едкого натра образуется *гидрат гидразина* $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — вязкая жидкость со слабым запахом аммиака, слегка дымящая на воздухе (т. кип. 120°). Неожиданно высокая устойчивость гидрата гидразина обусловлена образованием водородной связи, вероятно, соответствующей приведенной формуле.



Гидразин получают при перегонке гидрата гидразина над большим количеством едкого натра, который удерживает воду. Гидразин представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $113,5^\circ$ и температурой плавления $1,4^\circ$. Он обладает чрезвычайно большим сродством к воде.

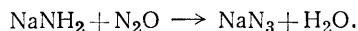
Гидразин — двухкислотное основание (более слабое, чем аммиак). Он может образовывать соли с 1 или 2 эквивалентами кислоты, например монохлоргидрат и дихлоргидрат, которые правильнее называть хлоридом и дихлоридом гидразиния — $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_3]\text{Cl}$ и $[\text{H}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Как и большинство солей гидразина, эти соли растворимы в воде.

Гидразин — сильный восстановитель. Он восстанавливает ионы благородных металлов, например аммиачный раствор серебра, до свободного металла. Темно-синий аммиачный раствор сульфата меди обесцвечивается при добавлении сульфата гидразина вследствие перехода двухвалентной меди в одновалентную. При нагревании этого раствора происходит восстановление иона меди(I) до металлической меди. При этом из гидразина образуется молекула N_2 и выделяются четыре иона водорода и четыре электрона:



Этим обуславливается его восстановительное действие. Известны многочисленные и важные органические производные гидразина, в которых атомы водорода в молекуле замещены углеводородными радикалами.

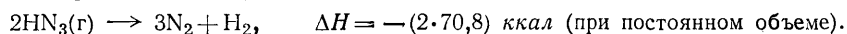
Азотистоводородная кислота HN_3 . Азотистоводородная кислота впервые была получена Курциусом (1890) из ее органических производных. Азид натрия получают в промышленности при пропускании тока окиси азота(I) через расплавленный амид натрия при 190° (Вислиценус, 1892):



Образующаяся при реакции вода разлагает вторую молекулу амида с образованием едкого натра и аммиака.

Свободную азотистоводородную кислоту получают из натриевой соли действием серной кислоты. Она представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом и температурой кипения 36° . Пары азотистоводородной кислоты токсичны.

Азотистоводородная кислота разлагается на элементы с выделением энергии. Пары сильно взрываются при соприкосновении с нагретым предметом:



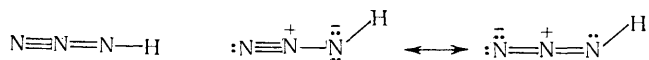
В водном или бензольном растворе эта кислота менее опасна.

По растворимости соли азотистоводородной кислоты, *азиды*, во многом похожи на галогениды. Азиды щелочных металлов легко растворимы в воде; азиды серебра AgN_3 , свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ и ртути HgN_3 , как и галогениды этих металлов, труднорастворимы.

Азиды щелочных и щелочноземельных металлов устойчивы к нагреванию до температуры плавления и взрываются только при быстром нагревании до высокой температуры. При медленном нагревании эти азиды разлагаются на азот и металл (метод получения некоторых металлов, например радия). Азиды тяжелых металлов чрезвычайно легко взрываются при ударе даже на холоду. Азид свинца использовался для изготовления запальных устройств.

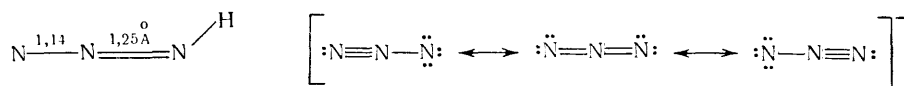
Гидразин — одно из немногих неорганических соединений с двумя атомами азота, соединенными ковалентно. Азотистоводородная кислота является единственным неорганическим соединением, в котором три атома азота соединены ковалентно. Однако известны органические соединения, содержащие до восьми атомов азота в цепи. Эти атомы частично связаны своими валентностями с углеводородными радикалами, которые стабилизируют связи между атомами азота.

Строение азотистоводородной кислоты. Классическая структурная формула (по Тиле — Анжели) содержит один пятивалентный атом азота, что по электронной теории химической связи невозможно (см. стр. 98). Согласно этой теории, возможны две структуры, в которых соблюдено правило октета. Обе содержат отдельные заряды и отличаются по расположению двух пар электронов. Как и в других подобных случаях, теория предусматривает, что ни одна из этих структур не представляет распределения электронов в реальной молекуле, поскольку последняя является промежуточной между двумя представленными формулами (сопряжение, мезомерия или резонанс; см. стр. 98).



Классическая формула Электронные формулы

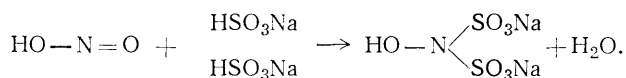
По электронной теории, все три атома азота должны быть связаны прямолинейно, а связь N — H должна образовывать угол с остальными связями. Это подтвердилось определением межатомных расстояний с помощью дифракции электронов:



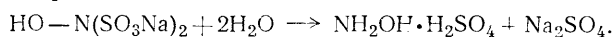
Межатомное расстояние, вычисленное из ковалентных радиусов в несопряженных молекулах (стр. 125), для простой связи N — N равно 1,40 Å, для двойной связи N=N 1,20 Å и для тройной связи N≡N 1,10 Å. Измерения показали, что одна из связей имеет длину, среднюю между простой и двойной связью, а другая — между двойной и тройной связью в соответствии с теоретическим предсказанием.

Строение иона азотистоводородной кислоты хорошо представлено тремя предельными формулами (см. выше), из которых две несимметричны и эквивалентны друг другу, а одна симметрична. Следовательно, согласно теории, эти две связи NN должны быть эквивалентны (т. е. с одинаковой электронной плотностью). При рентгеноструктурном исследовании кристаллов азида натрия было найдено, что расстояния между атомами в этом ионе одинаковы (1,15 Å).

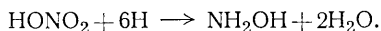
Гидроксиламин NH_2OH . Гидроксиламин образуется при взаимодействии азотистой кислоты (нитрит натрия) с кислым раствором бисульфита натрия (свободная SO_2) (Ф. Рашиг):



Таким образом получают натриевую соль гидроксиламиндисульфокислоты, которую затем гидролизуют разбавленной серной кислотой с образованием гидросульфата гидроксиламмония:



Гидроксиламин может быть получен также электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде:



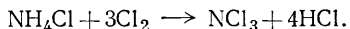
Свободный гидроксиламин получают из его солей при обработке основаниями. Он представляет собой кристаллы (т. пл. 33°), которые при комнатной температуре медленно разлагаются. При нагревании, например при перегонке в вакууме, гидроксиламин может разлагаться с оглушительным взрывом на аммиак, азот, окись азота(I) и воду. Поэтому обычно применяют соли гидроксиламина, которые безопасны.

Гидроксиламин — более слабое основание, чем аммиак. Растворы его солей, например хлорид $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ и сульфат $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза. В щелочных растворах гидроксиламин ведет себя как сильный восстановитель, но более слабый, чем гидразин. Он восстанавливает соли Au и Hg до металлов, однако не действует на соли Pt. Гидроксиламин восстанавливает соли Cu(II) до Cu(I), но не до металла.

Гидроксиламин образует важные органические производные (оксимы).

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ГАЛОГЕНАМИ

Хлорид азота NCl_3 образуется при действии хлора на аммиак или лучше при пропускании тока хлора через насыщенный раствор хлорида аммония:

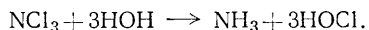


Хлорид азота(III) выделяется в виде тяжелых капель нерастворимого в воде маслянистого вещества ($d = 1,65$). Он образуется также на аноде во время электролиза насыщенного раствора хлорида аммония.

Хлорид азота(III) представляет собой летучую жидкость желтого цвета с резким запахом, сильно раздражающую глаза и дыхательные пути. Характерна способность этого вещества взрываться. В чистом виде оно взрывается при нагревании приблизительно до 95° . Оно может взрываться также и при комнатной температуре, когда соприкасается с веществами, с которыми реагирует, например с ненасыщенными углеводородами (скипидар, каучук, следы жира). Сила взрыва исключительно велика, и он происходит с оглушающим звуком. Растворы в сероуглероде, тетрахлориде углерода и бензоле менее опасны. Они могут сохраняться некоторое время (в темноте) и служить для изучения реакций с участием этого соединения. Разложение хлорида азота(III) сильно экзотермично и приводит к образованию элементов:



Вода медленно гидролизует хлорид азота(III) с образованием аммиака и хлорноватистой кислоты:



Эта реакция необычна. Как известно (стр. 256), гидролиз является реакцией ионов воды. В большинстве случаев при гидролизе хлоридов хлор высвобождается из молекулы в виде отрицательного иона Cl^- с полным октетом электронов, а остальная часть молекулы реагирует с ионами OH^- воды (см. пример на стр. 336). В данном случае можно допустить, что атом хлора высвобождается из молекулы в виде положительного иона Cl^+ , имеющего только шесть электронов, и этот ион реагирует с ионом OH^- . Ион N^{3-} реагирует с тремя ионами H^+ , образующимися из воды. [Вышеизложенное не следует понимать в том смысле, что NCl_3 является ионным соединением, состоящим из ионов Cl^+ и N^{3-} , кинетически существующими в растворе независимо. Речь идет только о модели распределения электронов в активированном комплексе (см. стр. 281) в тот момент, когда исходные молекулы разрываются, прежде чем образуются конечные продукты.]

Как мы видим, в хлориде азота(III) хлор электроположителен, а не электроотрицателен, как почти во всех остальных своих соединениях, а азот электроотрицателен (хлор также электроположителен в своих кислородных соединениях — HOCl и др.).

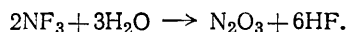
Бромид азота NBr_3 получают из Br_2 и NH_3 при пониженном давлении в виде неустойчивого молекулярного соединения с аммиаком $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. При -95° он представляет собой твердое соединение красного цвета, взрывающееся при -70° .

Иодид азота(III). При обработке аммиака иодом образуется иодид азота(III), но не свободный, а в виде молекулярных соединений с аммиаком, например $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$. Это твердые вещества коричнево-черного цвета, сильно взрывающиеся в сухом состоянии.

Опыт. Взрываемость иодида азота(III) можно безопасно продемонстрировать следующим образом. К 1—2 г иода, растертого в ступке, при перемешивании приливают 10—15 мл концентрированного водного раствора аммиака. Образовавшееся вещество отфильтровывают, промывают водой и затем спиртом; мокрый фильтр помещают для высушивания на доску. Сухой иодид азота(III), когда к нему прикасаются палочкой, взрывается, подобно револьверному выстрелу, выделяя пары иода.

Фторид азота NF_3 получают при электролизе расплавленного безводного гидрофторида аммония $[\text{NH}_4]\text{HF}_2$. Он представляет собой бесцветный газ, который конденсируется в жидком воздухе (т. кип. -129°). В отличие от остальных галогенидов азота это вещество не взрывается (теплота образования $\Delta H = -26$ ккал/моль). Реакционная способность фторида азота(III) ограничена. С водородом, по отношению к которому фтор, как известно, имеет большее сродство, фторид азота(III) реагирует только при пропускании через смесь этих двух газов электрической искры. В результате их взаимодействия образуются азот и фтористый водород.

С водой и едким натром фторид азота(III) не реагирует. Однако реакцию с водой можно инициировать, пропуская через смесь фторида азота(III) и паров воды электрическую искру:

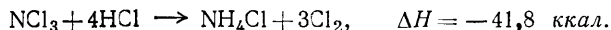


В этой реакции в отличие от реакции хлорида азота(III) галоген реагирует с водородом воды и азот — с кислородом, образуя окись азота(III). Следовательно, во фториде азота(III) атом азота имеет положительный заряд, а атомы фтора — отрицательный (как и в других соединениях этого элемента). Этим объясняется различие между NF_3 и NCl_3 .

Об эндотермических соединениях и энергетически спаренных реакциях. Как было показано выше, хлорид азота NCl_3 самопроизвольно разлагается на входящие в его состав элементы N_2 и Cl_2 с выделением энергии. Это доказывает, что молекулы NCl_3 обладают большей теплотой (энтальпией) образования, чем молекулы N_2 и Cl_2 , в которые они превращаются (теплота образования положительна, в то время как теплота образования элементов при нормальных условиях равна нулю; стр. 187). Соединения с положительной теплотой образования называются *эндотермическими соединениями*.

Эндотермические соединения часто образуются непосредственно из элементов при высокой температуре, так как в этих условиях, согласно принципу Ле Шателье, свободная энергия образования становится отрицательной (см., например, образование озона O_3 из кислорода, стр. 323; другими примерами могут служить соединения NO и C_2H_2 , описанные ниже). Эндотермические соединения такого рода устойчивы (метастабильны) при низкой температуре только благодаря химической инертности связей в их молекулах (стр. 266).

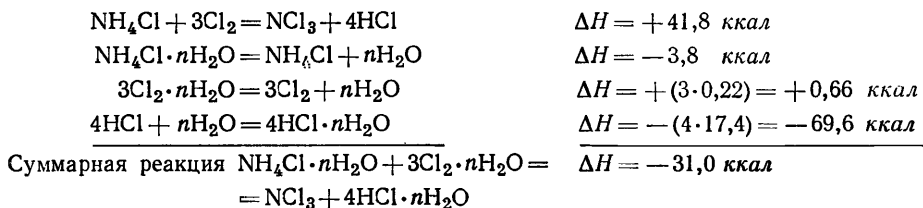
Хлорид азота(III) не может быть получен непосредственным взаимодействием элементов N_2 и Cl_2 при высокой температуре. Тем более удивителен тот факт, что он образуется в реакции, протекающей при низкой температуре, при которой NCl_3 термодинамически неустойчив. Неустойчивость хлорида азота(III) подтверждается также тем фактом, что, как показали непосредственные калориметрические измерения (Нойес), его реакция с сухим хлористым водородом, ведущая к образованию хлорида аммония и хлора, экзотермична:



Следовательно, обратная реакция, которая формально является реакцией образования хлорида азота(III), эндотермична. Однако между этими двумя реакциями существует основное различие: разложение хлорида азота(III) изучалось в отсутствие воды,

тогда как это соединение образуется в водном растворе. Поэтому необходимо помнить также о теплоте гидратации веществ, которые образуются или исчезают при реакции*.

При образовании хлорида азота(III) в водном растворе протекают следующие реакции:



Как мы видим, сумма теплот реакции отрицательна, т. е. суммарная реакция экзотермична. Элементарная реакция, при которой образуется NCl₃, хотя и эндотермична, протекает, поскольку одновременно происходят две экзотермические реакции: исчезновение хлорида аммония (выигрывается положительная теплота растворения) и в особенности образование гидратированного HCl. Подобная сложная реакция, в которой протекает элементарная эндотермическая реакция за счет использования энергии протекающих одновременно с ней экзотермических реакций, называется *энергетически спаренной реакцией*.

Изложенные соображения не совсем точны, так как относятся к теплотам, а не к свободным энергиям реакции. Для реакций в жидкой фазе (в конденсированной фазе) ошибка мала, поскольку в этих условиях теплота реакции и свободная энергия почти равны (см. стр. 193). Тем не менее принцип энергетически спаренных реакций остается строго достоверным. Энергетически спаренные реакции встречаются часто и играют особенно важную роль в живых клетках, в которых синтезируются соединения со сложными структурами в результате эндотермических реакций при использовании энергии протекающих одновременно экзотермических реакций (окисление).

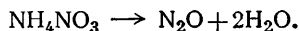
ОКИСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ АЗОТА

Таблица 62

| Окиси | Кислородные кислоты |
|---|---|
| Окись азота (I) N ₂ O | Азотноватистая H ₂ N ₂ O ₂ |
| Окись азота(II) NO | |
| Окись азота(III) N ₂ O ₃ | Азотистая HNO ₂ |
| Окись азота(IV) NO ₂ | |
| Окись азота(IV) (димер) N ₂ O ₄ | |
| Окись азота(V) N ₂ O ₅ | Азотная HNO ₃ |

ОКИСЬ АЗОТА N₂O

Окись азота(I) получают нагреванием сухого нитрата аммония (Пристли, 1776):



Разложение нитрата аммония начинается при 170°. Поскольку реакция экзотермична, во избежание ее бурного течения (см. стр. 425) необходимо удалять пламя сразу после того, как начнется выделение газа.

В этой реакции, так же как и в подобной реакции образования азота из нитрита аммония (см. стр. 398), происходит окисление иона NH₄⁺ за счет отрицательного иона, с которым он связан. Окись азота(I) образуется также при разложении нитрата гидроксиламмония NH₃OH⁺NO₂⁻.

* О теплоте гидратации соляной кислоты см. стр. 353. Для NH₄Cl была взята теплота растворения. Для гидратации хлора была взята теплота реакции Cl₂ + H₂O(избыток) → HOCl + HCl.

Оксид азота(I) — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, сжижающийся при охлаждении (т. кип. $-89,5^\circ$). Жидкую окись азота(I) хранят в стальных баллонах (критическая температура $+36^\circ$).

Оксид азота(I) разлагается на элементы с выделением тепла:



Это разложение происходит только при температуре выше 700° . Следовательно, благодаря своей инертности молекула очень устойчива.

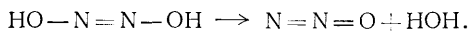
Разложение на элементы определяет химические свойства окиси азота(I), которая является окислителем по отношению ко всем веществам, непосредственно взаимодействующим с кислородом; например,



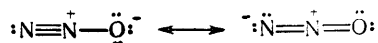
Теплота реакции больше, чем при непосредственном взаимодействии водорода с кислородом ($57,8 \text{ ккал/моль}$; см. табл. 29, стр. 194), так как одновременно с теплотой этой реакции выделяется теплота разложения молекулы N_2O . Вместе с тем, реакция окисления протекает медленнее, чем в O_2 , из-за большей устойчивости молекул окиси азота(I) по сравнению с молекулами O_2 . Смесь этого газа с водородом взрывается только при высокой температуре. Кроме того, горящая сера гаснет при внесении в N_2O , но горит, когда она сильно нагрета. Фосфор и уголь, горящие на воздухе, продолжают гореть в N_2O .

Интересны физиологические свойства окиси азота(I). Она не поддерживает жизни, но при вдыхании вместе с воздухом вызывает состояние опьянения, вследствие чего ее называют «веселящим газом». Окись азота(I) используется как наркотик в хирургии в виде смеси 20% O_2 и 80% N_2O [искусственный воздух, в котором окись азота(I) замещает азот]. Поскольку окись азота(I) более летуча, чем другие наркотики (хлороформ, эфир), она быстро выводится из организма, вызывая меньше побочных неприятных явлений.

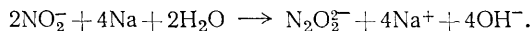
Водный раствор окиси азота(I) нейтрален (растворимость при 25° составляет 0,6 л N_2O на 1 л H_2O). Эта окись не является ангидридом кислоты, но ее можно считать ангидридом азотноватистой кислоты, так как она образуется при нагревании водного раствора этой кислоты:



Структура окиси азота(I). Три атома, входящие в состав молекулы, могли бы быть сгруппированы по-разному: в виде NNO , NON и цикла из трех атомов (классическая формула). Последняя структура невозможна, так как при рентгеноструктурном исследовании кристаллического вещества было доказано прямолинейное расположение всех трех атомов, как в молекуле CO_2 (стр. 483). Формула NON исключается, поскольку окись азота(I) обладает электрическим дипольным моментом, отличным от нуля (хотя и малым, 0,14 D), в то время как структура NON должна бы обладать дипольным моментом, равным нулю, как и CO_2 . По электронной теории возможны две формулы: распределение электронов является промежуточным между двумя предельными структурами:



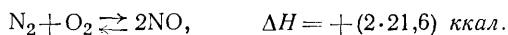
Азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ может быть получена различными методами. При восстановлении нитрита натрия амальгамой натрия образуется гипонитрит натрия $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$:



Путем обработки сухого гипонитрита серебра раствором HCl в эфире получают свободную азотноватистую кислоту в виде очень неустойчивых бесцветных кристаллов. Эти кристаллы легко взрываются при нагревании или прикосновении к ним каким-либо твердым телом, образуя окиси азота и воду. Соли более устойчивы и ведут себя как сильные восстановители.

ОКИСЬ АЗОТА NO

Получение. 1. Синтез из элементов. Образование этого вещества было обнаружено Кавендишем (1785, см. стр. 16) при пропускании электрической искры через воздух:



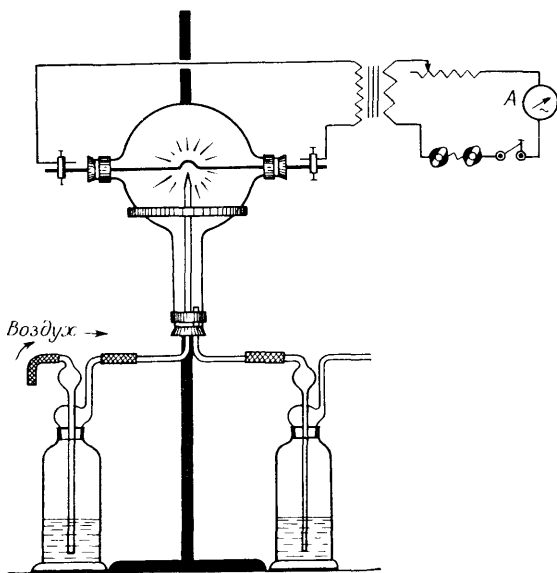
Как мы видим, эта реакция эндотермична; следовательно, равновесие будет смещаться вправо, а выход NO увеличивается с повышением температуры (принцип Ле Шателье, стр. 170). Давление не влияет на равновесие, поскольку, как показывает химическое уравнение, реакция протекает без изменения объема.

При температуре до 1500° равновесие почти полностью смещено влево. Ниже указано содержание NO в равновесной смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$ при более высоких температурах:

| Температура, °К | 1500 | 2000 | 2500 | 2900 | 3200 | 4200 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| NO, % | 0,1 | 0,6 | 1,8 | 3,2 | 4,4 | 10 |

Эти данные, полученные путем вычисления по Нернсту, подтверждены экспериментально до 2675°.

Таким образом, для достижения значительного выхода окиси азота(II) необходимы очень высокие температуры. Реакцию проводят, например, при пропускании воздуха



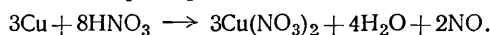
Р и с. 126. Лабораторная установка для синтеза окиси азота(II).

через электрическую дугу, температура которой приблизительно равна 4200°К. Одновременно нужно как можно быстрее охлаждать газы, поскольку при такой высокой температуре равновесие устанавливается с максимальной скоростью, а при охлаждении смещается влево, и образующаяся окись азота(II) снова разлагается. Охлаждение должно быть произведено быстро, приблизительно ниже 1000°С, когда окись азота(II) становится устойчивой благодаря своей инертности (см. промышленный способ по Биркеланду и Эйде, стр. 420).

Опыт. В приборе, показанном на рис. 126, создают электрическую дугу между двумя электродами из стальной проволоки, одновременно пропуская воздух. Используют электрический ток высокого напряжения (10 000 в), получаемый от трансформатора или от индукционной катушки. Обе промывные склянки наполняют водой; во второй склянке проводят качественные реакции на образовавшиеся азотистую и азотную кислоты, как описано ниже.

2. При окислении аммиака кислородом в присутствии платины образуется окись азота(II) (см. метод получения азотной кислоты, стр. 419).

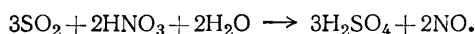
3. Самый удобный лабораторный метод получения окиси азота(II) основан на *восстановлении азотной кислоты*, что можно осуществить с помощью различных восстановителей, например металлов:



О механизме этой реакции см. на стр. 422.

Ионы многовалентных металлов (например, Fe^{2+}) окисляются азотной кислотой (до Fe^{3+}), восстанавливая ее до окиси азота(II).

Окись азота(II) образуется при пропускании окиси серы(IV) через разбавленную азотную кислоту (~25%):



Те же результаты достигаются при восстановлении азотной кислоты окисью мышьяка As_2O_3 , которая окисляется до мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , или при использовании органического вещества — крахмала.

Во всех этих реакциях чистая окись азота NO, не содержащая высших окисей, образуется только при работе с разбавленной азотной кислотой. В случае окиси мышьяка(III) почти чистая NO образуется при использовании 30%-ной ($d = 1,2$) азотной кислоты. При восстановлении 55%-ной ($d = 1,35$) азотной кислоты образуется почти чистая N_2O_3 , а концентрированной азотной кислоты (78%-ной; $d = 1,45$) — почти только NO_2 . Такое поведение объясняется следующим образом: во всех случаях сначала образуется NO; затем концентрированная азотная кислота окисляет ее до высших окисей, тогда как окислительная способность разбавленной азотной кислоты значительно меньше.

Для того чтобы отделить окись азота(II) от высших окисей, газ, полученный в описанных выше реакциях, пропускают через раствор едкого натра, который поглощает только окись азота(III) и окись азота(IV), образуя нитрит и нитрат натрия.

Свойства. Окись азота(II) — бесцветный, мало растворимый в воде (0,70 л в 1 л воды при 0°) и трудно конденсирующийся газ (т. кип. —151°; т. пл. —163°). На воздухе она сразу превращается в окись азота(IV) красно-бурого цвета, поэтому ее запах нельзя установить.

Термическая устойчивость окиси азота(II) очень высокая до температуры 700°, что обусловлено инертностью ее молекул. При 1600° она быстро разлагается на элементы. Окись азота(II) самопроизвольно не взрывается, но взрывоподобное разложение может быть инициировано запалом из фульмината ртути(II) (гремучей ртути).

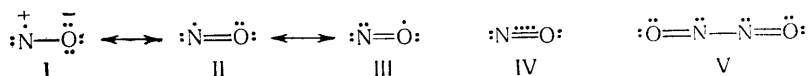
Окись азота(II) поддерживает горение даже лучше, чем окись азота(I). Смесь окиси азота(II) с водородом или парами сероуглерода взрывается при приближении пламени.

Окись азота(II) можно восстанавливать также и в водной среде. Окись серы(IV) превращает ее в окись азота(I), а хлорид олова SnCl_2 — в аммиак. С молекулярным кислородом она реагирует, образуя окись азота(IV). Сильные окислители окисляют окись азота(II) до азотной кислоты.

Водный раствор окиси азота(II) нейтрален и инертен по отношению к гидроксидам щелочных металлов. Следовательно, окись азота(II) не является ангидридом кислоты.

Окись азота(II) способна образовывать с некоторыми ионами металлов комплексные ионы, так называемые *нитрозо-металлические соединения*. Так, сульфат железа FeSO_4 в водном растворе поглощает окись азота(II); при этом образуется соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ темно-коричневого цвета, устойчивое только в холодных водных растворах. При нагревании окись азота(II) удаляется из раствора, причем соль не претерпевает никаких изменений. Эта реакция используется для качественного определения окиси азота(II) и для ее получения в чистом виде из смеси с другими газами.

Структура окиси азота(II). Окись азота(II) — одно из немногих известных соединений с нечетным числом электронов (II), вследствие чего оно является парамагнитным (стр. 106). Структура окиси азота(II) может быть представлена либо предельными резонирующими структурами I, II и III, либо (по Полингу) структурой IV с одной необычной трехэлектронной связью:



Измеренное межатомное расстояние равно 1,15 Å — среднее для расстояний 1,18 и 1,06 Å, вычисленных из ковалентных радиусов для связей N = O и N ≡ O. Поскольку NO имеет орбиталь, занятую лишь одним электроном (т. е. является свободным радикалом), можно допустить, что две молекулы NO соединяются в димер (V). Действительно, окись азота(II) в твердом состоянии полностью димеризована, в жидком состоянии частично димеризована, а в газообразном состоянии практически полностью состоит из мономера NO. Эта ограниченная склонность к димеризации обусловлена стабилизацией молекулы за счет сопряжения (I ↔ II ↔ III) (или, возможно, структуры IV)*.

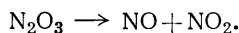
ОКИСЬ АЗОТА N₂O₃ И АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА HNO₂

Окись азота(III). Как было показано выше, окись азота(III) получают восстановлением азотной кислоты средней концентрации различными восстановителями. Другой путь заключается в подкислении раствора нитрита щелочного металла. Образующаяся при этом неустойчивая азотистая кислота сразу же разлагается на окись азота(III) и воду:



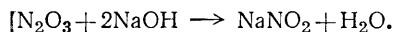
Чтобы отделить окись азота(III) от других окисей, которые образуются в приведенных выше реакциях, выделяющийся газ охлаждают приблизительно до -30°; при этом окись азота(III) конденсируется, образуя жидкость темно-синего цвета. При еще большем охлаждении (до -102°) образуются светло-синие кристаллы.

Жидкая окись азота(III) не имеет четкой температуры кипения; при -10° она начинает разлагаться:

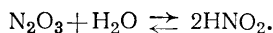


При разложении образуется смесь газов бурого цвета, обусловленного присутствием окиси азота(IV). Равновесная смесь содержит при 25° только 10% N₂O₃ и 90% смеси NO и NO₂. При охлаждении оба газа снова взаимодействуют. Теплота реакции составляет -9,6 ккал/моль, а свободная энергия реакции равна -0,44 ккал/моль (при 25°), но она значительно возрастает при более низкой температуре.

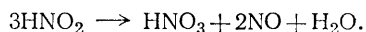
Из-за обратимости реакции разложения окиси азота(III) смесь равных объемов NO₂ и NO во многих реакциях ведет себя как N₂O₃. Так, гидроксиды щелочных металлов мгновенно поглощают эту смесь, образуя нитриты:



Таким образом, окись азота(III) является ангидридом азотистой кислоты. Она растворяется в воде при 0°, образуя синий раствор, содержащий азотистую кислоту:



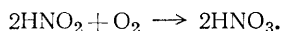
Азотистая кислота при нагревании разлагается на азотную кислоту и окись азота(II):



* Структура IV лучше объясняется теорией молекулярных орбиталей. См. К о у л с о н Ч., Валентность, изд-во «Мир», М., 1965.

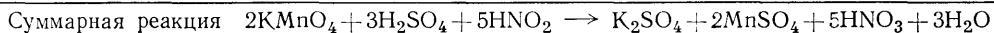
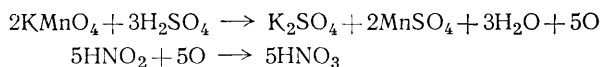
Таким образом, часть азотистой кислоты окисляется за счет другой части, которая восстанавливается (диспропорционирование).

Если через раствор, в котором растворена окись азота(III) ($\text{NO} + \text{NO}_2$), пропускать воздух или лучше кислород, то образуется только азотная кислота:

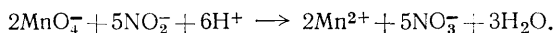


Азотистая кислота. Азотистая кислота в свободном состоянии неизвестна, она существует только в разбавленном водном растворе. Ее получают подкислением нитрита щелочного металла. Азотистая кислота устойчива только на холоду. Со временем она разлагается, как описано выше. Раствор этой кислоты часто используется при проведении многих реакций с азотистой кислотой.

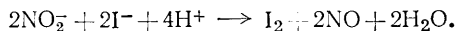
Из-за своей склонности к разложению азотистая кислота очень реакционноспособна. Поскольку ее степень окисления является средней между степенями окисления NO и HNO_3 , эта кислота может вести себя и как восстановитель, и как окислитель. Перманганат калия, окись марганца(IV), окись свинца(IV) и другие окислители окисляют азотистую кислоту до азотной; например,



В ионной форме эту реакцию можно представить следующим образом:



Несмотря на то что азотистая кислота — не более сильный окислитель, чем азотная (как было установлено при измерении окислительно-восстановительного потенциала), вследствие меньшей степени окисления она проявляет более высокую реакционную способность. Другими словами, она реагирует при более низких температурах с большей скоростью по отношению к некоторым восстановителям (ср. с хлорноватистой кислотой по отношению к хлорноватой, стр. 356). Так, азотистая кислота высвобождает иод из иодистоводородной кислоты (например, из раствора KI , подкисленного серной кислотой), превращаясь при этом в окись азота(II):



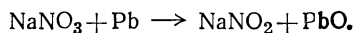
Эту реакцию используют для обнаружения азотистой кислоты (хотя она и не является специфичной, поскольку другие окислители тоже высвобождают иод из подкисленных растворов иодида калия; см., например, стр. 339).

При пропускании воздуха через смесь, содержащую небольшое количество азотистой кислоты и большое количество иодистоводородной кислоты, последняя полностью окисляется до молекулярного иода, так как азотистая кислота непрерывно образуется при окислении окиси азота. Азотистая кислота действует в этом случае как катализатор. Об окислении окиси серы(IV) азотистой кислотой упоминалось на стр. 382.

Соли железа(II) восстанавливают азотистую кислоту до NO , окисляясь до солей железа(III). Более сильные восстановители, например амальгама натрия, восстанавливают азотистую кислоту до гидросиламина и даже до аммиака. Реакция азотистой кислоты с аммиаком, которая приводит к образованию молекулярного азота, была описана раньше (стр. 398). Важными являются реакции азотистой кислоты с органическими производными аммиака — аминами.

Азотистая кислота является слабой одноосновной кислотой, немного более сильной, чем уксусная кислота (см. стр. 255).

Нитриты. Нитрит натрия в настоящее время получают из окиси азота(III) (которая может быть получена из NO — промежуточного продукта в производстве азотной кислоты, см. стр. 419) и едкого натра. Более старый способ состоит в расплавлении одного нитрата натрия (примерно при 400°) или чаще в присутствии свинца, который соединяется с выделяющимся кислородом:

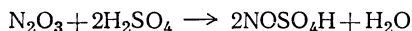


Таким путем нельзя получить нитриты тяжелых металлов, которые при низких температурах (нитрит бария при 220°, нитрит серебра при 140°, нитрит ртути при 75°) разлагаются на NO и окись металла. Нитриты щелочных металлов тоже разлагаются, но при более высокой температуре (выше 500°).

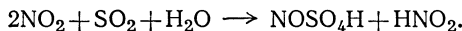
Нитриты щелочных металлов легко растворимы в воде; нитрит серебра растворяется хуже (1 : 300). AgNO₂ осаждается при сливании концентрированных растворов AgNO₃ и NaNO₂.

Нитрит натрия часто используется в химической промышленности, особенно в производстве красителей. Известны многочисленные комплексные нитриты.

Смешанные ангидриды азотистой кислоты. *Нитрозилсульфат* NOSO₄H, об образовании которого в свинцовых камерах при получении серной кислоты упоминалось выше (стр. 381), может быть получен из окиси азота(III) и концентрированной серной кислоты



или из окиси азота(IV) и сернистой кислоты (SO₂ + H₂O)

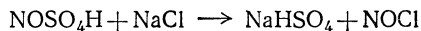


Последняя реакция происходит также в свинцовых камерах в процессе получения серной кислоты камерным способом.

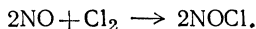
Нитрозилсульфат образует крупные кристаллы, которые разлагаются при нагревании выше 50°. Он мгновенно гидролизуется водой, образуя серную и азотистую кислоты и продукты разложения последней.

Различными физическими методами (криоскопическое определение молекулярного веса, электропроводность, спектры комбинационного рассеяния) установлено, что нитрозилсульфат является ионным соединением [NO]⁺[SO₄H]⁻.

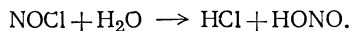
Нитрозилхлорид NOCl получают из нитрозилсульфата и хлорида натрия:



или



Нитрозилхлорид представляет собой газ желтого цвета, который при —8° превращается в оранжевую жидкость. Это вещество, которое можно считать смешанным ангидридом азотистой и хлористоводородной кислот (хлорангидрид азотистой кислоты), разлагается водой, образуя обе эти кислоты:



При окислении нитрозилхлорида озоном образуется *нитроилхлорид* NO₂Cl.

Нитрозилбромид NOBr сильно диссоциирован при комнатной температуре на Br и NO. Нитрозилиодид неизвестен.

Нитрозилфторид NOF получают из NOCl и AgF. Он представляет собой бесцветный газ с температурой кипения —56°.

ОКИСИ АЗОТА NO₂ И N₂O₄

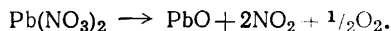
Как уже было сказано, окись азота(II) легко взаимодействует с кислородом воздуха, образуя окись азота(IV):



Эта реакция — одна из немногих известных реакций третьего порядка в газовой фазе (стр. 274). При комнатной температуре равновесие практически пол-

ностью смещено вправо. Приблизительно при 150° окись азота(IV) начинает разлагаться на окись азота(II) и кислород, а при 620° разлагается полностью.

Окись азота(IV) можно получать также путем восстановления концентрированной азотной кислоты различными восстановителями (стр. 414) или термическим разложением нитрата свинца:



Окись азота(IV) — газ красно-бурого цвета, дающий характерный полосатый спектр (стр. 102). Интенсивность поглощения света изменяется необычным образом в зависимости от температуры: при 150° цвет становится коричнево-черным и затем осветляется при охлаждении. При +22° (и атмосферном давлении) окись азота(IV) конденсируется в виде красно-коричневой жидкости, которая при +10° становится желтой, а при —10° образует бесцветные кристаллы. При нагревании окраска изменяется в обратном порядке. Как было установлено путем определения молекулярных весов по плотности газа, это обусловлено тем, что две молекулы красно-бурой окиси азота(IV) обратимо соединяются при охлаждении, образуя бесцветную димерную молекулу окиси азота(IV):

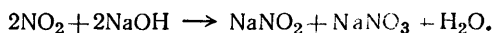


При давлении 1 атм газ содержит следующие количества NO₂:

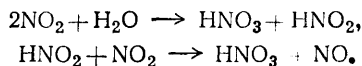
| | | | | | | |
|---------------------|----|----|----|-----|-----|------|
| Температура, °С | 27 | 50 | 64 | 100 | 135 | ~150 |
| NO ₂ , % | 20 | 40 | 50 | 89 | 99 | 100 |

Свободная энергия реакции ΔG при 25° равна — 1,15 ккал/моль, а при 45° — только —0,25 ккал/моль; в то же время теплота реакции в этом интервале температур изменяется только на 1%. Это объясняет неустойчивость окиси азота N₂O₄ при более высокой температуре.

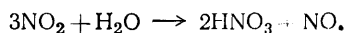
Окись азота(IV) ведет себя как смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот, поскольку с едким натром она образует их соли:



При пропускании через воду окись азота(IV) сначала образует азотную и азотистую кислоты. Последняя взаимодействует с NO₂ с образованием азотной кислоты и NO:

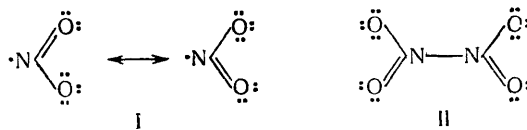


Суммарная реакция может быть представлена следующим уравнением:



В присутствии кислорода окись азота(II) окисляется до NO₂, которая опять реагирует с водой, так что все количество окиси азота(IV) превращается в азотную кислоту.

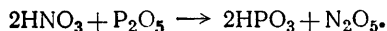
Структура окиси азота(IV). Молекула окиси азота(IV) имеет нечетное количество электронов (17) и, следовательно, является парамагнитной. Этим объясняется склонность этого соединения к димеризации с образованием N₂O₄. Два атома кислорода связаны с атомом азота и находятся на одинаковом расстоянии (1,215 Å), а угол между связями O—N—O равен 132°. Все эти факты согласуются с сопряженной структурой I.



Молекула окиси азота N₂O₄ имеет плоскую структуру с межатомным расстоянием N—O 1,17 Å, N—N 1,64 Å и углом между связями O—N—O 126° (измерены для твердой N₂O₄ рентгеноструктурным методом). Одна из предельных структур представлена выше (II).

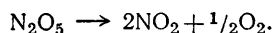
ОКИСЬ АЗОТА N₂O₅ И АЗОТНАЯ КИСЛОТА HNO₃

Оксид азота(V) — ангидрид азотной кислоты — получают дегидратацией азотной кислоты окисью фосфора(V) при низкой температуре:



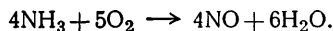
Из смеси концентрированной азотной кислоты и P₂O₅ оксид азота(V) выделяют путем перегонки в вакууме примерно при 30° и дистиллят собирают в сосуд, охлаждаемый льдом.

Оксид азота(V) образует бесцветные прозрачные кристаллы [т. пл. 30°, т. кип. 45° (разл.)], которые могут сохраняться некоторое время на холоду, но необратимо разлагаются при комнатной температуре, окрашиваясь в коричневый цвет:



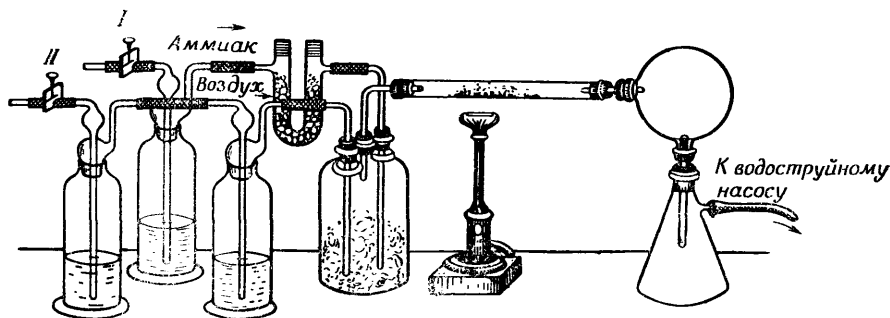
Эта реакция — одна из немногих известных реакций, протекающих в газовой фазе по мономолекулярному механизму (см. стр. 270).

Азотная кислота. Получение. 1. Метод окисления аммиака. Аммиак окисляется кислородом при повышенной температуре в присутствии платины, образуя оксид азота(II):



Оксид азота(II) окисляется воздухом при низкой температуре до оксида азота(IV), которая реагирует с водой, как описано выше, с образованием азотной кислоты.

Опыт. Показанный на рис. 127 прибор состоит из промывной склянки, заполненной концентрированным водным раствором аммиака, U-образной осушительной трубки с негашеной известью и двух промывных склянок с серной кислотой, предназначенных



Р и с. 127. Каталитическое окисление аммиака.

для осушения воздуха. В горизонтальную стеклянную трубку, лучше из тугоплавкого стекла (трубка для сжигания), помещают слой платинированного асбеста длиной примерно 5 см (о приготовлении см. стр. 380). Воздух удаляют через отвод колбы Бунзена с помощью вакуум-насоса. После того как трубка сильно нагревается на горелке Теклу, ток воздуха регулируют с помощью зажимов I и II таким образом, чтобы через склянку с водным раствором аммиака проходило приблизительно 100 пузырьков в 1 мин, а через склянки с серной кислотой — втрое больше. Колба Бунзена постепенно наполняется парами оксида азота(IV), которые вместе с образующейся при реакции водой дают несколько капель азотной кислоты (содержащих и азотистую кислоту).

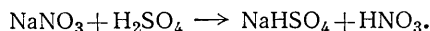
Для идентификации образующейся азотной кислоты 1 каплю полученной жидкости добавляют к бесцветному раствору нескольких кристаллов дифениламина в концентрированной серной кислоте. Появляется очень интенсивная синяя окраска.

Окисление аммиака, давно известное и подробно изученное Вильгельмом Оствальдом (1902), в настоящее время является почти единственным промышленным методом получения азотной кислоты. В качестве катализатора используется частая сетка из тонкой платиновой проволоки, через которую пропускают смесь аммиака и воздуха. Время контакта между газом и катализатором очень мало, чтобы аммиак не мог окислиться до N_2 . Сначала работали при времени контакта, равном 0,01 сек, и температуре приблизительно 600°. Теперь процесс ведется при времени контакта 0,001 сек и температуре 900—1000°. Катализатор нагревают только вначале, поскольку в дальнейшем он поддерживается в раскаленном состоянии за счет теплоты сильно экзотермической реакции. В азотную кислоту превращается до 98% аммиака.

После прохождения через катализатор газы поступают в окислительные башни. В этих башнях NO в результате взаимодействия с воздухом превращается в NO_2 , а образовавшаяся окись азота(IV) поступает затем в конденсационные башни, где происходит реакция с водой. Таким образом получают 60%-ную азотную кислоту, из которой путем перегонки с концентрированной серной кислотой, удерживающей воду, получают 98%-ную азотную кислоту. Некоторые современные процессы ведут под давлением, заменяя воздух кислородом. В результате сразу получают концентрированную азотную кислоту.

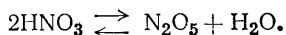
2. *Прямой синтез из кислорода и азота («сжигание воздуха»)*. Первое промышленное применение описанной выше реакции (стр. 413) было осуществлено Биркеландом и Эйде (1905). При возникновении электрической дуги между полюсами сильного электромагнита, питаемого переменным током, она принимает форму диска диаметром 3 м, через который с большой скоростью продувают воздух. Из-за разложения окиси азота(II) при охлаждении нагретый таким образом воздух содержит только 2—3 об.% NO. Смесь слишком сильно разбавлена, чтобы ее можно было выгодно переработать в концентрированную азотную кислоту.

3. *Азотная кислота из селитры*. До разработки методов синтеза азотную кислоту получали перегонкой нитрата натрия (чилийской селитры) с серной кислотой (метод, открытый Глаубером в XVII в., который использовал нитрат калия):



Реакцию проводили в чугунных ретортах. В этой реакции не может использоваться второй атом водорода серной кислоты (как при получении соляной кислоты, стр. 351), поскольку для этого потребовалась бы слишком высокая температура, при которой азотная кислота разлагается с образованием NO_2 и кислорода. Во избежание этого разложения поддерживали низкую температуру (120—170°) реакционной смеси и перегонку кислоты проводили в вакууме (способ Валентинера).

Физические свойства. Чистая азотная кислота — бесцветная дымящая жидкость с удельным весом 1,52. Ее температура плавления —41°, температура кипения 86°. Такую чистую азотную кислоту очень трудно получить (путем добавления рассчитанного количества N_2O_5 в более разбавленный раствор или путем его замораживания). Чистая азотная кислота содержит небольшое количество N_2O_5 , так как существует равновесие



Реакция не идет слева направо в том случае, когда кислота содержит 1—2% воды (в соответствии с законом действия масс). Поэтому приблизительно 98%-ная кислота устойчива, но только в темноте. На свету окись азота(V) разлагается на NO_2 и O_2 (поэтому концентрированная азотная кислота окрашена в желтый цвет). Поскольку окись азота(V) исчезает из раствора, для восстановления равновесия разлагается новая порция HNO_3 ; следовательно, концентрация кислоты уменьшается.

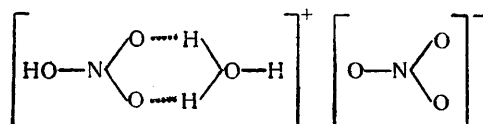
Так же как и в случае соляной (стр. 353) и серной (стр. 382) кислот, чистую концентрированную азотную кислоту нельзя получить путем перегонки разбавленной кислоты. Самая высокая температура кипения (самое

низкое давление пара) равна $121,8^\circ$ — выше, чем у чистой кислоты. Концентрация этой *azeотропной смеси* равна $69,2\%$. При нагревании более разбавленной азотной кислоты сначала перегоняется вода с небольшим количеством кислоты; при нагревании более концентрированной кислоты сначала перегоняется кислота с небольшим количеством воды, пока оставшаяся кислота не достигнет соотношения азеотропной смеси, которая и перегоняется до конца. Раствор, называемый обычно концентрированной азотной кислотой, имеет концентрацию $68-69\%$ и удельный вес $1,41$. Более концентрированные растворы кислоты дымят на воздухе.

Выше мы видели, что азотная кислота высокой концентрации окрашена в желтый цвет, поскольку в ней растворена окись азота(IV). Ее можно удалить, пропуская через азотную кислоту (в темноте) ток сухого воздуха или добавляя в кислоту небольшое количество мочевины (производного аммиака, которое реагирует с образующейся из NO_2 окисью N_2O_3 , как и аммиак, давая азот). Для определенных целей получают *красную дымящую азотную кислоту*, представляющую собой раствор окиси азота(IV) в концентрированной азотной кислоте. Последнюю получают как из селитры и серной кислоты в условиях, при которых происходит разложение азотной кислоты (см. выше), так и при перегонке азотной кислоты с крахмалом или формальдегидом, которые частично восстанавливают ее до окиси азота(IV).

Структура азотной кислоты HNO_3 и нитрат-иона NO_3^- была описана выше (стр. 99).

Полугидрат азотной кислоты $2HNO_3 \cdot H_2O$ получают из концентрированной азотной кислоты путем экстракции бензолом. В этом соединении одна молекула кислоты ионизирована, а образовавшийся ион оксония соединен водородными связями со второй молекулой:



Химические свойства. 1. Азотная кислота — одна из самых сильных кислот (см. стр. 255, 263).

2. Азотная кислота, в особенности концентрированная, является сильным окислителем. Неметаллы иногда окисляются азотной кислотой до значительно более высокой степени окисления, чем в кислороде. Таким образом, сера окисляется не только до SO_2 , но и до SO_3 или точнее до H_2SO_4 , а мышьяк — не только до окиси As_2O_3 , но и до мышьяковой кислоты H_3AsO_4 . Фосфор окисляется до фосфорной кислоты H_3PO_4 .

Опыты. Зажженная еловая лучинка, так же как и раскаленный уголь, продолжает сильно гореть при введении в пробирку с небольшим количеством дымящей азотной кислоты. Выделяются «окислы азота», т. е. окись азота(IV). Несколько капель скипидара, налитые в дымящую азотную кислоту, горят пламенем при обильном выделении дыма.

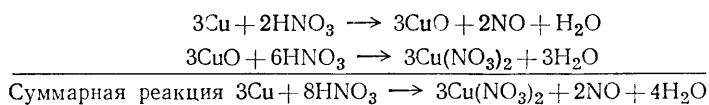
Азотная кислота сильно окисляет многие органические вещества, например пробку и резину. Кожа при попадании на нее азотной кислоты становится темно-желтой вследствие образования азотистых соединений (ксанто-протенновая реакция). В больших количествах эта кислота вызывает трудно заживающие ожоги.

Иодистоводородная кислота окисляется азотной кислотой до иода; сероводород при добавлении его в дымящую азотную кислоту взрывается.

Во всех этих реакциях окисления азотная кислота восстанавливается до NO , N_2O_3 или NO_2 в зависимости от концентрации (стр. 414). Окислительное действие концентрированной азотной кислоты в значительной степени обусловлено содержанием окиси азота(IV). При полном отсутствии окиси азота(IV) (в присутствии мочевины) некоторые реакции, например окисление сероводорода, не происходят. Металлическая медь также не реагирует (см. выше) с азотной кислотой, которая не содержит NO_2 . Следовательно, окись азота(IV)

играет роль катализатора. Поскольку в результате этих реакций образуется NO_2 , важно, чтобы в начале реакции присутствовали следы окиси азота(IV), так как по мере протекания реакции ее количество возрастает одновременно с увеличением скорости. Реакция, в которой катализатором является один из продуктов реакции, называется *автокаталитической*.

3. *Разбавленная* азотная кислота реагирует с металлами своими ионами водорода, которые присоединяют электроны от металла так же, как в случае соляной кислоты, образуя водород и соответствующие соли (в данном случае образуются нитраты). Так реагируют только металлы с более положительным, чем у водорода, потенциалом (см. стр. 229). Концентрированная азотная кислота окисляет металлы. Однако окиси не могут быть выделены, поскольку они реагируют с избытком азотной кислоты с образованием нитратов; например,



Только благородные металлы — золото, платина и некоторые металлы платиновой группы — не растворяются в азотной кислоте. Поэтому ее применяют для отделения золота от серебра.

Тем более удивительно то, что некоторые обычные металлы, например железо, хром и алюминий, не подвергаются действию концентрированной азотной кислоты (на алюминий не действует даже разбавленная кислота) (*пассивирование*; см. стр. 238). Практическое значение пассивирования металлов очень велико. Благодаря этому при получении и применении азотной кислоты можно использовать емкости из стали или чугуна. Азотную кислоту перевозят в железнодорожных цистернах из алюминия.

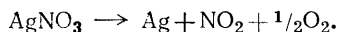
Смесь приблизительно 3—4 частей концентрированной (37%-ной) соляной кислоты и 1 части концентрированной (70%-ной) азотной кислоты растворяет золото. В этой смеси, называемой *царской водкой*, соляная кислота окисляется до Cl_2 азотной кислотой, которая при этом восстанавливается до NO. Эти реагенты образуют нитрозилхлорид (стр. 417), который придает ей красноватую окраску. Нитрозилхлорид может быть отогнан из царской водки. Он является сильным хлорирующим агентом, превращающим золото и платину соответственно в тетрахлорозолотую(III) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и гексахлороплатиновую(IV) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ кислоты.

Нитраты. Селитрой раньше называли нитраты кальция, натрия и в особенности калия, соль которого собственно и является селитрой. Эти соединения образуются из остатков животных и растений при действии дезаминирующих и нитрифицирующих бактерий (стр. 399). После 1400 г., когда начал распространяться в Европе порох, стали ввозить природную селитру, добывавшуюся из небольших залежей в Индии и Китае. В XVIII в. селитру получали в Западной Европе при гниении навоза и мочи, смешанных с известью и землей в специальных ямах. При обработке полученного раствора поташом (из золы нитрат кальция превращается в нитрат калия. Во время наполеоновских войн использовалась именно такая селитра.

До настоящего времени наиболее важным месторождением природных нитратов являются залежи селитры в Чили (открытые в 1890 г.) в засушливом районе на восточных склонах Северных Кордильер. Селитра находится в виде слоя толщиной 0,5—1 м (приблизительно 200×30 км) на глубине нескольких метров. Основными компонентами, помимо нерастворимой породы, являются нитрат натрия (25—30%) и хлорид натрия (20—30%). Селитра содержит также 0,2% иодата натрия. Предполагается, что эта селитра также имеет органическое происхождение. Нитрат натрия получают из чилийской селитры путем перекристаллизации. Нитрат натрия превращают в нитрат калия при обработке его раствора раствором KCl. В результате выпадает осадок более труднорастворимого хлорида натрия NaCl.

В настоящее время нитраты получают почти только из синтетической азотной кислоты и металлов (Pb, Ag) или гидроокисей и карбонатов соответствующих металлов. Все нитраты легко растворимы в воде. Некоторые из них гигроскопичны (например, $NaNO_3$ и NH_4NO_3). Нитраты двух- и трехвалентных металлов часто содержат кристаллизационную воду.

Нитраты щелочных металлов плавятся при относительно низкой температуре (например, нитрат натрия — при 314° , нитрат калия — при 339°). При нагревании в сухом состоянии нитраты разлагаются с образованием нитритов (стр. 322). Нитраты благородных металлов образуют соответствующий металл:



Поскольку нитраты при высокой температуре легко отщепляют кислород, они являются сильными окислителями.

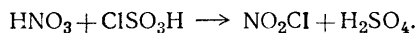
Опыты. В нитрат калия, расплавленный в небольшой колбе, бросают немного серы или раскаленного угля. Сера и уголь горят ярким пламенем.

На этом свойстве основано применение нитрата калия в производстве черного пороха.

В водном растворе нитраты не обладают окислительными свойствами (см. также хлораты, стр. 357). Только сильные восстановители восстанавливают нитраты. Так, ион NO_3^- восстанавливается до аммиака порошкообразным металлургическим цинком или лучше сплавом Декарда (Cu — Al — Zn 10 : 9 : 1). Эта реакция служит для распознавания и количественного определения нитратов.

Применение. Азотную кислоту в больших количествах применяют в производстве взрывчатых веществ и в большом органическом синтезе для получения органических нитропроизводных. Кроме того, она используется в производстве серной кислоты (камерный способ), при отделении золота от серебра и при гравировании по меди.

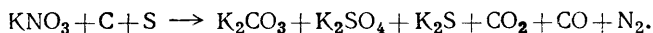
Нитроилхлорид. NO_2Cl получают окислением нитрозилхлорида $NOCl$ озоном или из азотной кислоты и хлорсульфоновой кислоты при 0° :



Нитроилхлорид — неустойчивый газ (т. кип. -15°), при нагревании разлагающийся на NO_2 и Cl_2 .

Пороха и взрывчатые вещества. Черный порох, известный в Китае с XI в. и распространившийся в Европе в конце XIII или в начале XIV в., представляет собой смесь нитрата калия, древесного угля и серы (соотношение компонентов изменяется в зависимости от назначения пороха; например, порох для охотничьих ружей содержит 75% селитры, 15% угля и 10% серы).

Действие черного пороха обусловлено горением угля и серы за счет кислорода, выделяющегося из нитрата калия. Реакцию можно представить следующей схемой, которая, однако, не является стехиометрическим уравнением, а только качественно выражает химические превращения:



Как мы видим, при горении выделяется большое количество газов: из 1 кг черного пороха образуется приблизительно 280 л газов (данные приведены к 0° и 760 мм рт. ст.). При высокой температуре горения (2400°) объем этих газов приблизительно в 10 раз больше. Примерно только половина черного пороха превращается в газы, а остальная часть остается твердой, образуя обильный белый дым. Бездымный порох (см. ниже) образует больше газов (примерно 750 л из 1 кг).

Вообще взрывчатыми являются те вещества, которые могут разлагаться по законам экзотермических реакций. Естественно, что эффект взрыва зависит в первую очередь от количества выделяющейся энергии. Однако не это количество энергии определяет «силу» взрыва; к тому же эта энергия мала по сравнению с энергией других реакций (так, при сгорании 1 кг нефти выделяется 10 000 ккал, при сгорании 1 кг черного пороха — только 665 ккал, а при сгорании 1 кг нитроглицерина — только 1455 ккал). Время, за кото-

рое высвобождается эта энергия, т. е. скорость реакции, оказывает решающее влияние на механический эффект взрыва.

На практике делается различие между порохами и взрывчатыми веществами. Пороха используются для стрельбы. Взрывчатые вещества способны разрывать оболочки снарядов или бомб, в которых они находятся. Порох должен иметь относительно низкую скорость горения или взрыва. Лучшие результаты получаются, когда газ выделяется в возрастающих количествах таким образом, что горение заканчивается в момент отделения снаряда от ствола. Если энергия выделяется за очень короткий период времени, то она не используется в оптимальных условиях для посылки снаряда, а производит необратимую деформацию ствола.

Опыты. На тонком железном листе (0,2 мм), помещенном на треногу, поджигают 5 г черного или бездымного пороха. Порох горит быстро и без шума. На лист помещают 0,5 г гремучей ртути $\text{Hg}(\text{NCO})_2$ или азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (стр. 408) и поджигают это взрывчатое вещество газовой горелкой, привязанной к палке, находясь при этом на безопасном расстоянии. Сильная детонация пробивает лист.

Скорость распространения детонации в массе взрывчатого вещества возрастает, особенно в том случае, когда взрыв происходит в ограниченном пространстве без потери тепла и давления. Эти два фактора ускоряют реакцию. Скорость распространения увеличивается до максимума и затем остается постоянной до израсходования вещества. Максимальная скорость детонации является характерной константой для каждого взрывчатого вещества. Для применяемых на практике взрывчатых веществ она составляет 5000—8000 м/сек (следовательно, является более высокой, чем в газовых смесях). За такое предельно короткое время детонации образующиеся газы в первый момент не могут распространяться и производить механическую работу. Выделяющаяся при взрыве энергия передается с указанной выше скоростью в форме мгновенного давления, называемого взрывной или ударной волной. Явления, названные дефлаграцией и взрывом, происходят со скоростью, изменяющейся от нескольких сантиметров до нескольких сотен метров в секунду.

Более мощными по сравнению с черным порохом являются бездымный порох и органические взрывчатые вещества. Из органических взрывчатых веществ наиболее важны *нитроцеллюлоза*, из которой путем желатинирования получают бездымный порох, *нитроглицерин* $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$ (жидкость с т. пл. 11°), которым пропитывают различные вещества, например нитроцеллюлозу (так получают *динамит*), и *тринитротолуол* (или *тротил*, кристаллы с т. пл. $80,5^\circ$).

Все органические взрывчатые вещества являются производными азотной кислоты. Молекулы этих веществ содержат нитрогруппы вместе с атомами углерода и водорода, которые могут легко окисляться. Следовательно, в момент взрыва происходит внутримолекулярное окисление, в результате которого сложная молекула взрывчатого вещества полностью превращается в газы — CO_2 , CO , H_2O (пары), N_2 и NO . Такие вещества характеризуются выделением большего количества газов (см. выше) и более высокой температурой взрыва (3000 — 4000°), чем черный порох.

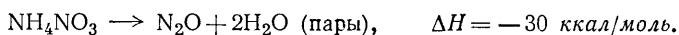
Происходящие при этом химические реакции полностью аналогичны тем, которые протекают при взрыве хлорида азота(III): более сложные молекулы превращаются с выделением энергии в более простые и устойчивые молекулы. Как и в случае хлорида азота(III) (стр. 409), молекулы взрывчатого вещества не разлагаются самопроизвольно из-за инертности их ковалентных связей. Для того чтобы произошла реакция, необходимо подвести извне определенное количество энергии, которая нарушает инертность определенного числа молекул вещества (энергия активации). Начавшаяся в одном месте реакция разложения быстро распространяется по всей массе вещества, поскольку за счет энергии реакции теперь может увеличиться энергия соседних молекул до предела устойчивости.

Вещества типа хлорида и иодида азота(III) нельзя применять в качестве взрывчатых веществ, так как необходимая для преодоления инертности молекул и инициирования реакции энергия очень мала и взрыв происходит очень легко. Взрывчатые вещества, используемые в практических целях, должны обладать большей устойчивостью, которая часто очень велика. Так, тротил, когда его поджигают, даже в больших количествах горит с выделением черного маслянистого дыма без взрыва. Теплота горения на воздухе недостаточна, чтобы вызвать внутримолекулярное окисление вещества.

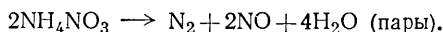
Большое практическое значение имеют взрывы, которые инициируются при механическом воздействии. Некоторые взрывчатые вещества, например гремучая ртуть и азид свинца, легко детонируют при ударе (в случае таких взрывчатых веществ нельзя осуществить спокойное разложение или дефлаграцию). С другой стороны, тротил взрывается только при исключительно сильном ударе. На практике детонацию тротила можно осуществить только с помощью другого взрывчатого вещества, более чувствительного к удару, обычно гремучей ртути (первичный детонатор, находящийся в металлическом капсуле). Поэтому работа с тротилом и другими применяемыми на практике взрывчатыми веществами, за исключением веществ, инициирующих взрыв, вполне безопасна.

Из вышеизложенного можно видеть, что одно и то же взрывчатое вещество может разлагаться с дефлаграцией, со взрывом или детонацией в зависимости от внешних усло-

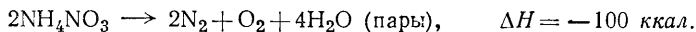
вий, в которых происходит разложение, особенно от интенсивности начального разложения. Механизмы различных реакций разложения также неодинаковы. Это отчетливо видно на примере нитрата аммония, химические реакции которого в различных возможных условиях разложения протекают по-разному. При слабом нагревании до 170° нитрат аммония разлагается с образованием окиси азота(I) (стр. 411):



При более высокой температуре это медленное разложение переходит в дефлаграцию, сопровождающуюся образованием желтого пламени:



При использовании капсуля с гремучей ртутью происходит детонация:



В угольных шахтах широко применяются так называемые *безопасные взрывчатые вещества* — смеси нитрата аммония с нитроглицерином или тротилом, пламя которых имеет недостаточно высокую температуру, чтобы зажечь смесь воздуха с метаном или угольной пылью, которые часто присутствуют в атмосфере минных галерей и могут привести к катастрофическим взрывам.

ФОСФОР Р

Распространенность в природе. Фосфор встречается в природе только в виде ионов фосфорной кислоты PO_4^{3-} . Основным минералом, содержащим эти ионы, является *апатит*, кристаллизующийся в гексагональных призмах. Этот минерал образовался при затвердевании земной коры. Раньше считали, что апатит является двойной солью, состоящей из фосфата и фторида (или хлорида) кальция. В результате рентгеноструктурного исследования было установлено, что эти две соли ведут себя не как отдельные соединения и что кристалл построен регулярно из ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и F^- (последние частично могут быть замещены изоморфно ионами Cl^-). Следовательно, фторапатит имеет общую эмпирическую формулу $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{F}]$.

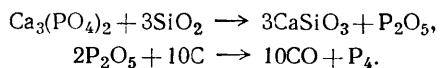
При медленном действии атмосферных агентов (CO_2 и H_2O) апатит превращается в *фосфорит*. Так образовались большие залежи, имеющие промышленное значение (например, в Северной Африке — от Туниса до Марокко, во Флориде и на Кольском полуострове). Таким же путем образовались фосфаты, которые встречаются в малых количествах в возделываемой и лесной почвах и которые имеют большое значение для растений. Фосфориты раньше рассматривали как тризамещенные фосфаты кальция, однако в большинстве случаев они состоят из *гидроксиапатитов* $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ и *карбонатапатитов* $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)](\text{H}_2\text{O})$. Смесь с высоким содержанием гидроксиапатита и низким содержанием карбонатапатита образует неорганическую часть костей позвоночных и получается при сжигании последних. Экскременты также богаты фосфат-ионами. *Гуано*, добываемый на некоторых островах западного побережья Южной Америки, образовался в результате многовекового накопления экскрементов морских птиц. Большое содержание фосфата обусловлено тем, что эти птицы в основном питались рыбой.

Некоторые минералы железа, например минералы, добываемые в Северной Швеции, содержат небольшие количества фосфора. Последние накапливаются во время получения стали по методу Томаса в основной обкладке конвертера. Размыванием этой обкладки получают материал (томасова мука), богатый основным фосфатом кальция с общей формулой $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8$ [или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$], который используется как сельскохозяйственное удобрение.

Получение. Впервые фосфор был получен алхимиком Брандом из Гамбурга в 1669 г. при прокаливании без доступа воздуха твердого остатка после испарения мочи. Остаток представлял собой смесь фосфата с органическими веществами, которые при нагревании обуглились. Позднее Шееле получил фосфор прокаливанием дигидрофосфата кальция с углем.

Ангидрид фосфорной кислоты — окись фосфора(V) — восстанавливается легче фосфата кальция. В настоящее время фосфор получают прокаливанием смеси фосфата кальция (фосфорит, гидроксиапатит) с песком и коксом. Процесс можно представить двумя стадиями — при реакции с окисью кремния(IV)

образуется окись фосфора(V), которая затем восстанавливается углеродом:



Для этих реакций требуется очень высокая температура (выше 2000°), поэтому ее проводят в электрической печи с угольными электродами. Образующиеся пары фосфора отводят в воду (во избежание их окисления), где они конденсируются, давая белый фосфор.

Аллотропические модификации и физические свойства. Известны две аллотропические модификации фосфора: *белый* и *черный фосфор*; однако существуют и промежуточные формы — *фиолетовый*, *красный* и *светло-красный фосфор*. Самой устойчивой, но и самой бедной энергией формой является черный фосфор. Между различными формами фосфора не существует температур взаимного перехода, (как у серы, стр. 365). Здесь происходят необратимые монокристаллические превращения (стр. 130).

Белый фосфор представляет собой прозрачную воскообразную кристаллическую массу, которая режется ножом (из-за опасности воспламенения ее можно резать только под водой). Даже при кратковременном пребывании на свету белый фосфор покрывается пленкой красного фосфора, придающей ему желтый оттенок. Поэтому иногда эту модификацию называют желтым фосфором.

Белый фосфор плавится при 44° , образуя бесцветную жидкость. Эта жидкость способна сильно переохлаждаться, благодаря чему она длительное время может существовать при комнатной температуре без затвердевания. Температура кипения белого фосфора равна 287° . Он образует пары с характерным чесночным запахом даже при комнатной температуре, а при 100° легко перегоняется с водяным паром. Это свойство можно использовать для его очистки. Плотность паров отвечает молекулам P_4 , которые при высокой температуре могут обратимо диссоциировать на молекулы P_2 . При 800° степень диссоциации равна 1%, при 1200° — приблизительно 50%. Молекулы P_2 при температуре выше 2000° диссоциируют на свободные атомы P.

Белый фосфор легко растворяется в сероуглероде, хлориде и бромиде фосфора(III) и в жирах, но он нерастворим в воде и спирте. При испарении из раствора сероуглерода образуются блестящие прозрачные кристаллы с кубической решеткой. Структура состоит из молекул P_4 , соединенных между собой вандерваальсовыми силами. Растворы белого фосфора также содержат молекулы P_4 .

Дифракционным методом было установлено, что молекулы P_4 имеют форму правильных тетраэдров с атомами фосфора в вершинах. Каждый атом фосфора связан с остальными тремя атомами молекулы тремя валентностями. Таким образом, три валентности фосфора имеют пирамидальное расположение. Расстояния между двумя атомами фосфора (ребро тетраэдра) равны $2,21 \text{ \AA}$. Следовательно, углы между валентностями (направленными вдоль ребер тетраэдра) равны 60° (рис. 128, стр. 427).

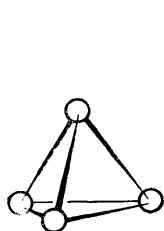
Черный фосфор получают из белого фосфора нагреванием при 200° и очень высоком давлении ($12\,000 \text{ атм}$) (Бриджмен, 1922). Недавно было найдено, что белый фосфор можно превращать в черный фосфор без применения высокого давления при каталитическом действии ртути. Путем рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристаллах черного фосфора каждый атом связан тремя валентностями с тремя остальными атомами, но так, что образуются бесконечные слои, состоящие из двух плоскостей параллельных атомов. Их можно рассматривать как огромные макромолекулы (рис. 129), простирающиеся по всему кристаллу. Ковалентно связанные атомы образуют шестиугольники со стороной $2,18 \text{ \AA}$.

Остальные модификации фосфора имеют, вероятно, макромолекулярную структуру, похожую на структуру черного фосфора, но менее правильную и протяженную. Другими словами, атомные слои распространяются по всему кристаллу не равномерно, а только на малых участках, часто меняя направление. По этой причине красный фосфор не имеет кристаллического вида, и его называют также «аморфным фосфором». Относительная компактность различных форм обусловлена большими различиями в их плотностях:

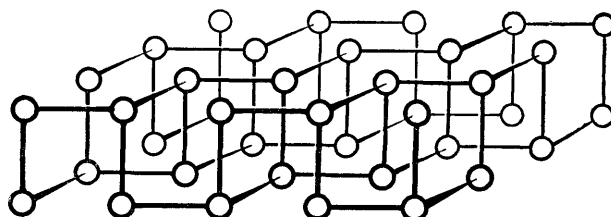
| Белый фосфор | Светло-красный фосфор | Красный фосфор | Фиолетовый фосфор | Черный фосфор |
|--------------|-----------------------|----------------|-------------------|---------------|
| 1,82 | 1,88 | 2,20 | 2,32 | 2,70 |

Как мы видим, более компактные модификации имеют более темный цвет.

Красный фосфор получают нагреванием белого фосфора в отсутствие воздуха при $260\text{--}300^\circ$ (Шрёттер, 1845). В промышленности эту операцию



Р и с. 128.
Структура молекулы белого фосфора P_4 .



Р и с. 129. Структура черного фосфора (идеализированная). Представлена часть слоя, состоящего из двух атомных плоскостей. Каждый атом двумя валентностями связан с двумя атомами того же слоя, а третьей валентностью — с атомом соседнего слоя. В действительности валентные углы равны 100° , а не 90° , как показано на рисунке. Кристалл состоит из множества подобных параллельных двойных плоскостей, расположенных друг от друга на расстоянии $3,24 \text{ \AA}$ (вандерваальсовы силы).

осуществляют в железных аппаратах. Превращение белого фосфора в красный происходит с выделением тепла ($3,7 \text{ ккал/г-атом}$). Таким образом подтверждается более высокая устойчивость темных форм. Красный фосфор, получаемый в промышленности описанным выше методом, содержит незначительные количества белого фосфора, которые удаляются при обработке сероуглеродом или при нагревании с раствором едкого натра.

Превращение белого фосфора в красный значительно ускоряется в присутствии небольших количеств иода, что представляет интерес для общей теории катализа. Иод оказывает каталитическое действие примерно при 110° (одновременно масса нагревается за счет теплоты реакции). При этой температуре начинает разлагаться образовавшийся иодид фосфора P_2I_4 . При его диссоциации образуются свободные атомы P , которые уже не объединяются в молекулы P_4 , а образуют макромолекулы P_n , устойчивые в этих условиях. Следовательно, иод способствует преодолению энергетического барьера (инертности) молекул P_4 , вызывая их расщепление на атомы. Этот процесс происходит и в отсутствие иода, однако при значительно более высокой температуре (большей энергии активации, см. стр. 276). Полученный таким образом красный фосфор содержит незначительные количества иода, связанного с ним по краям макромолекул.

Нагретый под давлением красный фосфор плавится около 600° (нечеткая температура плавления). При атмосферном давлении он возгоняется примерно при той же температуре, образуя парь, состоящие из молекул P_4 . При конденсации этих паров образуется белый фосфор. Следовательно, различные аллотропические формы фосфора существуют только в твердой фазе.

При комнатной температуре давление пара красного фосфора гораздо меньше, чем у белого, и приближается к нулю. Поэтому красный фосфор не имеет запаха. Красный фосфор, как и черный, практически не растворяется ни в одном растворителе. По этой причине нельзя определить его молекулярный вес. Нерастворимость обусловлена, с одной стороны, тем, что макромоле-

кулы слишком велики, чтобы перейти в раствор, и, с другой стороны, тем, что растворитель не может разорвать валентности, соединяющие атомы фосфора в макромолекулы. Кроме того, красный фосфор отличается от белого более высокой твердостью.

Фиолетовый фосфор, похожий на красный, более однороден. Его получают растворением белого фосфора в расплавленном свинце, который удаляют после охлаждения путем растворения в азотной кислоте или электролизом (Гитторф, 1865). При этом получают гексагональные чешуйчатые кристаллы. *Светло-красный фосфор* осаждается из раствора белого фосфора в сероуглероде при действии света (наиболее активны фиолетовые лучи) или из раствора белого фосфора в бромиде фосфора (III) при кипячении (Шенк, 1902). Полученный таким образом продукт захватывает большое количество растворителя, который может быть удален лишь с трудом.

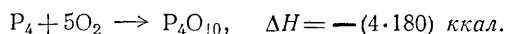
Химические свойства. Аллотропические модификации фосфора значительно различаются по своей химической активности. Так, реакция с едким натром, при которой образуются фосфористый водород и гипофосфит натрия (стр. 430), протекает только с белым и светло-красным фосфором.

Характерно также поведение фосфора по отношению к молекулярному кислороду и воздуху. Так, компактные куски белого фосфора воспламеняются на воздухе при 60° , а температуры воспламенения технического красного фосфора и фиолетового фосфора лежат соответственно при 260 и $430\text{--}440^\circ$. Черный фосфор вообще не воспламеняется на воздухе. Следовательно, белый фосфор — одно из наиболее легко воспламеняющихся веществ (его необходимо хранить под водой), в то время как остальные формы инертны по отношению к кислороду.

О п ы т ы. а) Небольшое количество белого фосфора помещают в широкую пробирку и заливают теплой водой. Через стеклянную трубку в расплавленный фосфор пропускают ток кислорода и наблюдают, как он горит под водой.

б) Температура воспламенения зависит от степени измельчения вещества (см. стр. 319). Тонкоизмельченный фосфор воспламеняется даже при комнатной температуре. Так, фильтровальная бумага, смоченная раствором белого фосфора в сероуглероде, самопроизвольно воспламеняется сразу же после испарения растворителя.

Во всех этих случаях образуется окись фосфора(V):



При горении фосфора на воздухе появляется густой белый дым, образующийся в результате взаимодействия окиси фосфора(V) и атмосферных паров воды с образованием нелетучей метафосфорной кислоты.

В отличие от остальных аллотропических форм, устойчивых по отношению к молекулярному кислороду при температурах, лежащих ниже температуры воспламенения, белый фосфор способен медленно окисляться при низкой температуре (*аутоокисление*). Одновременно он излучает слабый свет, видимый в темноте (см. стр. 295).

О п ы т ы. а) В стеклянный сосуд помещают несколько палочек белого фосфора и частично погружают их в воду, чтобы избежать возгорания. В темноте легко заметить, что свечение обусловлено парами фосфора, которые окружают палочки и отделяются от их поверхности в виде мелких завихрений при продувании через сосуд воздуха.

б) Куском фосфора, взятым щипцами или мокрой тряпкой (но не голой рукой), пишут несколько слов на стене. Эти слова светятся в темноте, когда сухой тряпкой с них удаляют образующиеся окиси.

в) В стеклянную колбу, нагретую на кипящей водяной бане, помещают смоченную небольшим количеством воды стеклянную вату и на ней немного фосфора. В колбу через стеклянную трубку, погруженную почти до дна, пропускают слабый ток двуокиси углерода. У отверстия колбы, в том месте, где пары фосфора соприкасаются с воздухом, в темноте можно заметить холодное зеленоватое пламя. В этом пламени можно держать руку и не почувствовать повышения температуры.

Излучаемый при медленном окислении фосфора свет представляет собой энергию химической реакции. В данном случае энергия выделяется не в виде тепла, как в большинстве химических реакций, а в виде светового излучения. Это явление называется *хемилюминесценцией* *.

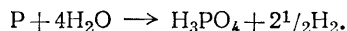
При медленном окислении фосфора сначала образуется окись фосфора P_4O_6 , которая затем переходит в окись P_4O_{10} . Именно во второй части реакции и излучается свет. Медленное окисление фосфора сопровождается образованием озона. На каждый грамм-атом окисляющегося фосфора образуется 0,6 моля озона. Как известно (стр. 320), образование озона обусловлено появлением свободных атомов кислорода. С участием атомарного кислорода и образовавшегося озона протекают некоторые неожиданные химические реакции, сопровождающие окисление фосфора.

Опыт. В большую колбу помещают несколько граммов белого фосфора и немного воды. Содержимое нагревают до расплавления фосфора и при перемешивании добавляют к нему раствор индиго (индигосульфокислоту), который мгновенно обесцвечивается. Чувствуется характерный запах озона.

Уже давно известно (Фуркруа, 1788), что свечение фосфора полностью исчезает, если фосфор поместить в чистый кислород, но снова появляется при уменьшении давления последнего. Свечение и окисление прекращаются также на воздухе при увеличении давления, т. е. когда парциальное давление кислорода превышает определенный предел (приблизительно 700 мм рт. ст.). Эти противоречащие закону действия масс явления—самые ранние наблюдения, касающиеся верхнего предела давления взрыва,—длительное время были непонятны. Они нашли простое объяснение тогда, когда стало известно, что медленное окисление фосфора является цепной реакцией (Н. Н. Семенов, 1927). Позднее было установлено и существование нижнего предела (см. стр. 295). Цепной механизм реакции доказывается и другим путем, например типичным действием некоторых ингибиторов (иод, сероуглерод, скипидарное масло; см. стр. 293) и промоторов (нитробензол). Как и для многих других цепных реакций, нельзя установить, какие свободные атомы и радикалы промежуточно образуются в этой цепной реакции. Однако вполне возможно, что среди них находятся и свободные атомы кислорода, которые участвуют в побочной реакции, приводящей к образованию озона.

Белый фосфор энергично реагирует с галогенами; например, он самовозгорается в атмосфере хлора. Красный фосфор реагирует менее энергично. Фосфор взаимодействует также с серой и многими металлами. Он обладает восстановительными свойствами, поэтому осаждает такие металлы, как золото, серебро, свинец и медь, из растворов их солей. С металлической медью фосфор образует фосфид меди. Красный фосфор не реагирует подобным образом. Белый фосфор очень токсичен. Смертельная доза для взрослого человека равна приблизительно 0,1 г. Остальные аллотропические формы фосфора вследствие своей нерастворимости не действуют на организм.

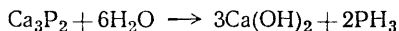
Применение. Фосфор в основном применяют в производстве спичек. В головках первых спичек содержался белый фосфор, и они загорались при трении о любую твердую поверхность. Производство этих спичек было прекращено из-за их токсичности. Вместо них появились так называемые шведские спички, головки которых содержали легко воспламеняющиеся хлорат калия и сульфид сурьмы(III). Эти спички загорались только при трении о поверхность, содержащую красный фосфор (см. стр. 427). Из белого фосфора путем нагревания с азотной кислотой или с парами воды при 500° получают фосфорную кислоту. В последней реакции образуется также водород:



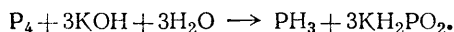
* Это явление сравнительно редко. Хемилюминесценция наблюдается также при окислении некоторых органических соединений. Подобным окислением, катализируемым ферментами, обусловлено свечение светлячков и других светящихся организмов.

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С ВОДОРОДОМ

Фосфористый водород, или *фосфин*, PH_3 — газ с характерным неприятным запахом (т. кип. $-87,4^\circ$; т. пл. -133°), который получают путем разложения фосфида кальция водой



или нагревания белого фосфора с концентрированным (50%-ным) раствором едкого натра или едкого кали (наряду с гипофосфитом соответствующего щелочного металла):



Реакцию можно проводить в перегонной колбе (стр. 22). Образующийся газ лучше всего собирать в сосуде над водой (рис. 108, стр. 318).

Полученный таким образом фосфористый водород самопроизвольно возгорается на воздухе. Это обусловлено присутствием небольшого количества жидкого фосфористого водорода, который самовоспламеняется и зажигает газообразный фосфористый водород. Эту примесь можно удалить путем промывания газа в спирте (в котором жидкий фосфористый водород растворяется), охлаждения или облучения. Чистый фосфористый водород можно получать также гидролизом иодида фосфония (см. ниже).

Чистый фосфористый водород в смеси с воздухом при атмосферном давлении воспламеняется только при температуре 150° . Однако подобные смеси взрываются даже при комнатной температуре, если их давление уменьшается ниже определенного предела (цепная реакция, подобная медленному окислению фосфора). Фосфористый водород горит зеленым пламенем. Он является сильным восстановителем, который способен осаждать тяжелые металлы из водных растворов их солей.

Фосфористый водород очень мало растворим в воде; он имеет нейтральную реакцию. PH_3 образует *соли фосфония* только с очень сильными безводными кислотами.

| | | | | |
|---|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| | PH_4I | PH_4Br | PH_4Cl | $(\text{PH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| Температура диссоциации, $^\circ\text{C}$ | +61 | +39 | -28 | Ниже -30 |

С уменьшением силы кислоты температура термической диссоциации понижается (так же, как и у солей аммония, стр. 405).

Самую устойчивую соль фосфония — *иодид фосфония* — получают путем обработки смеси белого фосфора и иода небольшим количеством воды. Вероятно, при этом промежуточно образуется фосфористая кислота (стр. 351), которая диспропорционирует на фосфорную кислоту и фосфористый водород (стр. 434). Последний взаимодействует с иодистоводородной кислотой, также образующейся при этой реакции. Иодид фосфония сублимируется в виде крупных бесцветных блестящих кристаллов, изоморфных соответствующей соли аммония. Он энергично (с шипением) гидролизует, образуя иодистоводородную кислоту и чистый фосфористый водород. Иодид фосфония обладает сильными восстановительными свойствами так как в его состав входят элементы, являющиеся восстановителями.

Фосфористый водород очень токсичен.

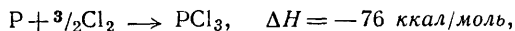
Жидкий фосфористый водород, или *дифосфин*, P_2H_4 , полученный в описанных выше реакциях, тяжелее воды и нерастворим в ней. Его температура кипения равна 52° . Несмотря на большое структурное сходство с гидразином, дифосфин отличается от него по своим свойствам, в частности не образует солей с кислотами. При нагревании и на свету разлагается на PH_3 и P .

Твердый фосфористый водород, описанный в ранних работах, оказался тонкоизмельченным фосфором, в котором был абсорбирован фосфористый водород.

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С ГАЛОГЕНАМИ

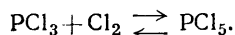
Известны два ряда галогенидов фосфора — производные трехвалентного и производные пятивалентного фосфора. Два соединения, P_2Cl_4 и P_2I_4 , не имеют аналогов среди соединений фтора и брома и являются производными трехвалентного фосфора.

Общий метод получения основан на непосредственном взаимодействии фосфора с соответствующим галогеном. Реакции сильно экзотермичны, например



и в случае белого фосфора с хлором и бромом температура повышается до накаливания.

Галогениды фосфора(III) более устойчивы, чем галогениды фосфора(V). Последние получают из галогенидов фосфора(III) и галогена:



Устойчивость галогенидов фосфора(V) уменьшается с атомным радиусом галогена. Самым устойчивым, даже при повышенной температуре, является

Таблица 63

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ФОСФОРА

| | | | |
|--|--|--|--|
| | P_2Cl_4 -28° Жидкость $+180^\circ$ | — | P_2I_4 $+124^\circ$ Твердый Разл. |
| PF_3 -160° Газ -95° | PCl_3 -112° Жидкость $+73^\circ$ | PBr_3 -41° Жидкость $+173^\circ$ | PI_3 $+61^\circ$ Твердый $+120^\circ$ (15 мм рт. ст.) |
| PF_5 -83° Газ -75° | PCl_5 $+148^\circ$ (давл.) Твердый Разл. | PBr_5 $< 100^\circ$ Твердый Разл. | — |

фторид P(V). Хлорид P(V) полностью диссоциирует при 300° (и атмосферном давлении). Бромид фосфора(V) частично диссоциирует даже при комнатной температуре, а иодид фосфора(V) вообще не может существовать.

Хлорид фосфора(V) — твердое кристаллическое вещество (т. пл. 148° , под давлением), устойчивое при атмосферном давлении до 100° . Выше этой температуры он диссоциирует на хлорид фосфора(III) и хлор (кажущаяся возгонка).

В соответствии с законом действия масс степень диссоциации может уменьшаться при увеличении общего давления (в этом случае часть вещества может выпадать в твердом виде) или при увеличении концентрации только одного из двух компонентов — Cl_2 или PCl_3 , так как и в этом случае концентрация PCl_5 должна увеличиваться. Удалось доказать, что в атмосфере PCl_3 или Cl_2 хлорид фосфора(V) испаряется почти без разложения, обнаруживая молекулярный вес в газовой фазе, приблизительно соответствующий молекуле PCl_5 (Вюрц, 1873, с помощью прибора Виктора Майера, см. стр. 40).

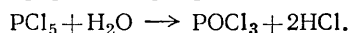
Методом дифракции электронов в газах установлено, что молекулы галогенидов P(III) имеют форму пирамиды с треугольным основанием (искаженные тетраэдры), в вершине которых находится атом фосфора. В PCl_3 межатомное расстояние P — Cl равно $2,00 \text{ \AA}$, угол Cl — P — Cl равен приблизительно 100° . Тем же методом установлено, что в газовой фазе молекулы галогенидов P(V) имеют форму треугольных бипирамид с общим основанием, в центре которых находится атом фосфора. В PF_3Cl_2 два атома хлора расположены аксиально, а три атома фтора — в плоскости общего основания. В PCl_5 пять атомов хлора находятся на разных расстояниях от атома фосфора: два атома расположены аксиально на расстоянии $2,11 \text{ \AA}$, а остальные три — на расстоянии $2,04 \text{ \AA}$ от атома фосфора. В молекулах этого типа используются 3d-орбитали.

С другой стороны, рентгеноструктурным методом установлено, что хлорид фосфора(V) в кристаллическом состоянии имеет другую структуру, чем в газовой фазе, — он состоит из положительных ионов $[PCl_4]^+$ тетраэдрической конфигурации и из отрицательных ионов $[PCl_6]^-$ октаэдрической конфигурации. Эти ионы расположены в кристалле так же,

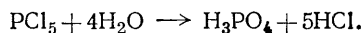
как в случае CsI (стр. 115). Бромид фосфора(V) в твердом состоянии состоит из ионов $[PBr_4]^+$ и Br^- . Ион Br^- находится от атома P на вдвое большем расстоянии, чем остальные четыре ковалентно связанные атома Br. Как мы видим, координационное число 5 встречается только у молекул в газовой фазе.

Хлорид фосфора PCl_3 — бесцветная жидкость тяжелее воды ($d = 1,57$), с сильным удушливым запахом, оказывающая слезоточивое действие. С водой он не смешивается, но энергично реагирует, образуя спустя короткое время соляную и фосфористую кислоты (см. стр. 336). Из-за этой реакции гидролиза хлорид фосфора(III), как и хлорид фосфора(V), сильно дымит на воздухе.

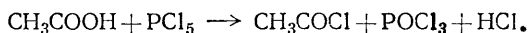
Хлорид фосфора PCl_5 — твердое вещество, еще более реакционноспособное по отношению к воде. С небольшим количеством воды или при действии влаги воздуха хлорид фосфора(V) превращается в оксихлорид фосфора:



С избытком воды он образует фосфорную кислоту:



Оксихлорид фосфора $POCl_3$ образуется из PCl_5 также при его взаимодействии с веществами, содержащими OH-группы, например с органическими кислотами, превращая их в хлорангидриды. Например, таким путем из уксусной кислоты получают ацетилхлорид:



Оксихлорид фосфора является хлорангидридом фосфорной кислоты и при гидролизе превращается в эту кислоту. При комнатной температуре оксихлорид фосфора представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 107° , $d = 1,69$) с запахом, напоминающим запах хлорида фосфора(III).

ОКСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ ФОСФОРА

Таблица 64

| Окиси | Кислородные кислоты |
|---|---|
| Окись фосфора(III) P_4O_6 Окись фосфора(V) P_4O_{10} Окись фосфора(IV) $(PO_2)_n$ | Фосфорноватистая H_3PO_2 Фосфористая H_3PO_3 Фосфорная H_3PO_4 Фосфорноватая $H_4P_2O_6$ Пирофосфорная $H_4P_2O_7$ <i>Полифосфорные кислоты</i> Трифосфорная (ациклическая) $H_5P_3O_{10}$ Триметафосфорная (ациклическая) $H_3P_3O_9$ Тетрафосфорная (ациклическая) $H_6P_4O_{13}$ Тетраметафосфорная (циклическая) $H_4P_4O_{12}$ Полифосфорные $(HPO_3)_n$ |

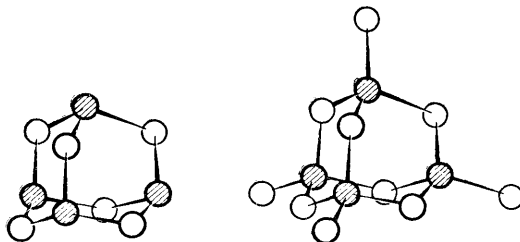
Окись фосфора(III) получают медленным окислением фосфора при низкой температуре при недостатке воздуха. Образуются белоснежные, мягкие как воск кристаллы с температурой плавления $23,8^\circ$ и температурой кипения 175° . В парообразном состоянии, так же как и в органических растворителях (бензоле, сероуглероде), в которых она легко растворяется, окись фосфора(III) находится в виде молекул P_4O_6 . Поскольку в этом случае величина молекулы не влияет сильно на химические свойства вещества, часто используют эмпирическую формулу P_2O_3 и соответствующее ей название. Это же можно сказать и об окиси фосфора(V).

Оксид фосфора(III) самоокисляется на воздухе при 50—60° с интенсивной люминесценцией, превращаясь в оксид фосфора(V). При действии испускаемого света ионизируется воздух, что можно легко установить по разряжению электроскопа. При 70° оксид фосфора(III) воспламеняется, при этом образуется оксид фосфора(V).

С холодной водой оксид фосфора(III) медленно реагирует с образованием фосфористой кислоты. С теплой водой она дает продукты термического разложения фосфористой кислоты — фосфористый водород, фосфорную кислоту и фосфор (стр. 434).

Методом дифракции электронов установлена интересная структура молекулы P_4O_6 . Она состоит из тетраэдра атомов фосфора, в который внедрен

Р и с. 130. Структуры оксидов фосфора P_4O_6 и P_4O_{10} .



октаэдр атомов кислорода (рис. 130), и, следовательно, выводится из молекул P_4 (рис. 128) внедрением одного атома кислорода между двумя атомами фосфора.

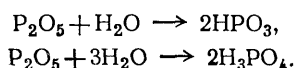
Оксид фосфора(III) почти так же токсична, как и белый фосфор.

Оксид фосфора(V) получают, как было описано выше, сжиганием фосфора в присутствии воздуха или кислорода или окислением окиси фосфора(III). Полученная этим путем оксид фосфора(V) представляет собой бесцветный белоснежный порошок, возгоняющийся при нагревании без плавления (давление паров достигает 1 атм при 359°). Плотность паров (до 1400°) соответствует молекулярной формуле P_4O_{10} .

Установленная методом дифракции электронов структура этих молекул представлена на рис. 130. Как мы видим, эта структура отличается от структуры молекулы P_4O_6 наличием еще одного атома кислорода у каждого из четырех атомов P, каждый из которых имеет по одной свободной паре электронов. Таким образом, каждый атом P окружен тетраэдром из атомов O.

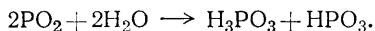
Твердая форма окиси фосфора(V), полученная путем конденсации паров описанным способом, состоит из кристаллов (моноклинных) с молекулярной решеткой, аналогичной решетке молекул P_4O_{10} в парообразном состоянии. Это было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. При нагревании под давлением при 450° эта форма превращается в ромбическую форму, состоящую из бесконечной трехмерной решетки, в которой атомы P ковалентно связаны с атомами O. При более высокой температуре (температуре красного каления) происходит новое превращение вещества в стеклообразное состояние. Эти устойчивые при высоких температурах формы испаряются только при красно-белом калении, что доказывает их высокомолекулярную природу. Однако пары состоят из обычных молекул P_4O_{10} .

Оксид фосфора(V) жадно поглощает воду. В смеси с водой она шипит; при ее внесении во влажные газы происходит резкое уменьшение давления паров воды, поэтому P_2O_5 является самым эффективным из известных осушителей. С небольшим количеством холодной воды оксид фосфора(V) образует метафосфорную кислоту, с большим количеством теплой воды — фосфорную кислоту:

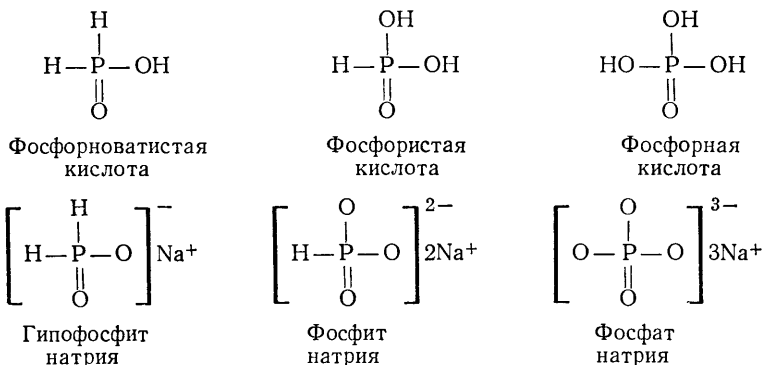


Оксид фосфора(V) может отнимать воду от различных веществ, например от азотной кислоты, которая при этом превращается в оксид азота(V) (стр. 419), и даже от серной кислоты, которая дает оксид серы(VI).

Оксид $(\text{PO}_2)_n$ сублимируется в форме хорошо ограниченных кристаллов при нагревании P_4O_6 в запаянной трубке примерно при 220° . Плотность паров и структура не определены. С водой оксид фосфора(IV) реагирует как смешанный ангидрид фосфористой и фосфорной кислот (последняя образуется в виде метафосфорной кислоты):



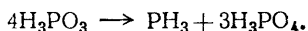
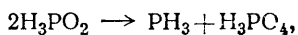
Фосфорноватистая и фосфористая кислоты. Из всех трех кислородных кислот фосфора, содержащих только один атом фосфора в молекуле, — *фосфорноватистой кислоты* H_3PO_2 , *фосфористой кислоты* H_3PO_3 и *фосфорной кислоты* H_3PO_4 (см. табл. 64) — только последняя трехосновна и способна образовывать фосфаты типа Na_3PO_4 . В фосфористой кислоте только два атома водорода могут замещаться металлом (так что фосфит натрия имеет формулу Na_2HPO_3), а в фосфорноватистой кислоте только один водород кислый (гипофосфит натрия имеет формулу NaH_2PO_2). Отсюда был сделан вывод, что в фосфорноватистой кислоте только один из атомов водорода связан с кислородом, а остальные два связаны с фосфором; в фосфористой кислоте два атома водорода связаны с атомами кислорода, а один связан с фосфором; только в фосфорной кислоте все три атома водорода связаны с кислородом:



Все три кислоты, содержащие один атом фосфора, обладают приблизительно равной силой (первая константа ионизации K_K равна примерно 10^{-2}). Во всех этих кислотах и их ионах общее число атомов, связанных с атомом фосфора (координационное число фосфора), равно четырем. При рентгеноструктурном исследовании многих фосфатов было установлено, что фосфат-ион PO_4^{3-} имеет структуру правильного тетраэдра (все четыре межатомные расстояния $\text{P}-\text{O}$ равны), в то время как фосфит- и гипофосфит-ионы имеют структуру искаженных тетраэдров. В приведенных выше формулах один из атомов кислорода связан двойной связью. Это означает, что в образовании связи с этим атомом участвует $3d$ -орбиталь фосфора (помимо $3s$ - и $3p$ -орбиталей, полностью заполненных электронами). Связанный двойной связью атом кислорода сопряжен с остальными атомами кислорода молекулы (как было указано ранее для серной кислоты и соответственно для сульфат-иона, стр. 100).

Существование связи $\text{P}-\text{H}$ в молекулах фосфористой кислоты и ее солей было выявлено при изучении спектров комбинационного рассеяния. Сильные восстановительные свойства фосфорноватистой и фосфористой кислот, сравнимые с соответствующими свойствами фосфористого водорода PH_3 и иона фосфония PH_4^+ , также указывают на наличие связи $\text{P}-\text{H}$. В пользу этого убедительно свидетельствует поведение этих двух кислот при термическом разложении (в безводном состоянии). Эта реакция приводит к образованию фосфористого водорода (низшая степень окисления фосфора) и фосфорной кислоты

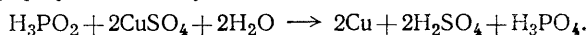
(высшая степень окисления фосфора):



В кажущемся противоречии с указанной выше структурой фосфористой кислоты находится образование фосфористой кислоты при гидролизе хлорида фосфора PCl_3 (см. стр. 336). Эта реакция доказывает, что для фосфористой кислоты больше подходит формула $\text{P}(\text{OH})_3$, чем формула $\text{HPO}(\text{OH})_2$. При обработке хлорида фосфора(III) спиртами, например метанолом CH_3OH , получают *сложный эфир* фосфористой кислоты — *метилфосфит*, который может иметь только формулу $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$. Следовательно, фосфористая кислота может давать производные с двумя различными формулами (таутомерия; см. учебники органической химии). Одна из групп OCH_3 метилфосфита значительно легче гидролизуется, чем остальные две, с образованием $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$.

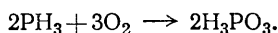
Фосфорноватистую кислоту H_3PO_2 получают в виде соли натрия или калия при обработке белого фосфора щелочами (см. уравнения реакции, стр. 430). При действии на гипофосфит бария серной кислоты получают свободную фосфорноватистую кислоту в виде хорошо растворимых в воде белых кристаллов, плавящихся при $26,5^\circ$.

Фосфорноватистая кислота и ее соли вытесняют из соответствующих солей не только благородные металлы (Au, Ag, Pd), но и Cu, Hg и Bi, превращаясь при этом в фосфорную кислоту:



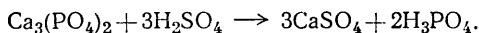
Медь осаждается в виде гидрида меди CuH .

Фосфористая кислота H_3PO_3 образуется при гидролизе хлорида фосфора(III), взаимодействии окиси фосфора(III) с водой и окислении фосфористого водорода сухим кислородом по реакции, которая идет при низком давлении с сильной хемилуминесценцией:



В свободном состоянии фосфористая кислота образует бесцветные, легко растворимые в воде кристаллы с температурой плавления 74° . По отношению к солям Ag и Hg она является почти таким же сильным восстановителем, как фосфорноватистая кислота.

Фосфорная, или ортофосфорная, кислота H_3PO_4 образуется при взаимодействии с водой хлорида, оксихлорида (стр. 432) и окиси фосфора(V). Менее чистую фосфорную кислоту в промышленности получают путем разложения фосфата кальция (фосфоритов или костяной муки) серной кислотой, фильтрования труднорастворимого сульфата кальция и упаривания раствора до 150° :



Фосфорную кислоту получают также окислением белого фосфора разбавленной азотной кислотой (концентрация приблизительно 32%; концентрированная азотная кислота реагирует слишком бурно).

Полученная этими методами фосфорная кислота представляет собой гигроскопичную сиропообразную жидкость, в которой концентрация фосфорной кислоты достигает 85—98%. С водой фосфорная кислота смешивается в любых отношениях.

Чистая фосфорная кислота образует кристаллы с температурой плавления 42° .

Фосфорная кислота содержит фосфор в высшей степени окисления и в то же время является самой устойчивой его формой. Как уже было сказано, восстановление возможно только при высокой температуре до фосфора (стр. 426).

Фосфорная кислота слабее серной и азотной кислот ($K_{\text{H}} = 7,6 \cdot 10^{-3}$). Коэффициент электропроводности (кажущаяся степень диссоциации) 1 н. раствора равен только 0,06, а 0,1 н. раствора — 0,12.

Фосфорная кислота трехосновна и, следовательно, может образовывать три ряда солей:

| | | |
|--|--|---|
| $\text{NaH}_2[\text{PO}_4]$ | $\text{Na}_2\text{H}[\text{PO}_4]$ | $\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ |
| Дигидрофосфат, или однозамещенный фосфат, натрия | Гидрофосфат, или двухзамещенный фосфат, натрия | Фосфат, или трехзамещенный фосфат, натрия |

Три атома водорода фосфорной кислоты ионизируются последовательно. После отрыва первого иона водорода способность оставшегося аниона H_2PO_4^- к отрыву второго иона водорода значительно понижается, а третичная ионизация в водном растворе практически не происходит. Это было установлено по поведению фосфорной кислоты при ее титровании сильным основанием — едким натром. Если в качестве индикатора используют метилоранж, то красная окраска изменяется в желтую в момент добавления точно 1 моля NaOH . При использовании фенолфталеина красная окраска появляется в момент добавления к раствору 2 молей основания. Таким образом, в зависимости от используемого индикатора фосфорная кислота ведет себя либо как одноосновная кислота, либо как двухосновная кислота. Третий атом водорода не может быть оттитрован с обычными индикаторами.

Чтобы лучше уяснить себе поведение фосфорной кислоты при титровании, вычислим концентрацию ионов водорода в растворе этой кислоты. Фосфорная кислота (как и все двухосновные кислоты) ведет себя как смесь двух кислот. Поскольку константы кислотности первого и второго ионов водорода известны (стр. 255), концентрация ионов водорода в 0,1 н. растворе фосфорной кислоты будет [в соответствии с уравнением (20), стр. 249] следующей:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \cdot K_{K_1} \cdot K_{K_2}},$$

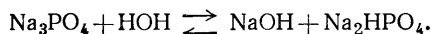
$$\text{pH} = -1/2(\log c + \log K_{K_1} + \log K_{K_2}) = -1/2(\log 0,1 + \log 7,6 \cdot 10^{-3} + \log 5,8 \cdot 10^{-8}) = 5,18.$$

Таким образом, наиболее подходящим индикатором будет метиловый красный, область перехода окраски которого находится при pH 4,2 и 6,3, но можно использовать и метилоранж (стр. 263). После нейтрализации первого атома водорода раствор содержит ион H_2PO_4^- , который ведет себя как одноосновная кислота, образуя при ионизации ион HPO_4^{2-} . Чтобы вычислить pH 0,1 н. раствора дигидрофосфата натрия, необходимо иметь в виду, что кислота H_2PO_4^- является слабой, поэтому нужно применить уравнение (47) (стр. 257):

$$\text{pH} = -(1/2 \log 10^{-14}) - (1/2 \log 5,8 \cdot 10^{-8}) + (1/2 \log 0,1) = 10,1.$$

Индикатором, меняющим свой цвет при этой величине pH, является фенолфталеин.

В водном растворе трехзамещенный фосфат натрия почти полностью гидролизован:



Следовательно, этот раствор ведет себя как смесь свободного NaOH с гидрофосфатом натрия (равновесие полностью смещено вправо). Этот раствор катализирует некоторые реакции (например, гидролиз сложного эфира) с такой же скоростью, как и раствор чистого NaOH той же молярной концентрации (каталитическое действие, т. е. скорость катализируемой реакции, пропорционально концентрации катализатора).

Гидрофосфат натрия также несколько гидролизован в водном растворе, который поэтому является слабощелочным. Эквиволярная смесь гидрофосфата и дигидрофосфата натрия (как было показано выше, представляющего собой кислоту) почти нейтральна (pH 7,24) и может служить буфером (стр. 261).

Фосфаты. Из солей фосфорной кислоты только фосфаты щелочных металлов и дигидрофосфаты некоторых других металлов растворимы в воде.

Упомянем здесь наиболее часто встречающиеся фосфаты, применяемые в промышленности и в качестве лабораторных реактивов. *Дигидрофосфат*

калия $\text{KН}_2\text{РO}_4$ без кристаллизационной воды (в отличие от дигидрофосфата натрия, который кристаллизуется с двумя молекулами воды) получают в промышленности сплавлением хлорида калия с фосфорной кислотой. Метафосфат калия, который получают таким способом, гидролизуется в водных растворах, из которых выкристаллизовывается дигидрофосфат. Он используется в качестве минерального удобрения.

Фосфат натрия — это обычно гидрофосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На воздухе он выветривается и переходит в дигидрат. Красиво кристаллизуется и *фосфат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который, однако, теряет на воздухе часть аммиака. Обе соли легко растворяются в воде и используются в аналитической химии и фармакопее, а последний и как минеральное удобрение.

Двойной фосфат натрия и аммония $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, известный под названием «фосфорная соль», кристаллизуется из мочи и находится также в гуано. Получают его из фосфата натрия и хлорида аммония и используют в аналитической химии (см. ниже).

Трехзамещенный фосфат натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из раствора фосфорной кислоты и необходимого количества едкого натра. Как было сказано, раствор этой соли сильнощелочной. Используется он для очистки воды, питающей паровые котлы.

Как показали некоторые современные исследования, химия *фосфата кальция* сложнее, чем считалось долгое время. В природе это соединение находится только в виде апатита — двойной соли с CaF_2 и CaCl_2 , или гидроксиапатита — двойной соли с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При добавлении гидрофосфата натрия в нейтральный раствор, содержащий ионы кальция, осаждается труднорастворимый гидрофосфат кальция в аморфном состоянии. Находясь некоторое время в маточном растворе, он кристаллизуется в виде $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если осаждение проводят в присутствии хлорида аммония или аммиака, то получают гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, который также труднорастворим. Нейтральный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нельзя получить осаждением из водного раствора, поскольку, как бы ни изменялись условия осаждения, всегда получают смеси гидрофосфата и гидроксиапатита, которые раньше путали с трехзамещенным фосфатом. Однако такие смеси при сильном нагревании могут превращаться в истинный трехзамещенный фосфат кальция, если они находятся в подходящем молярном отношении (1 : 1). При прокаливании только гидроксиапатита он переходит в основные фосфаты кальция.

Кристаллическая решетка апатитов состоит из 5 ионов Ca^{2+} , находящихся в равновесии с тремя ионами PO_4^{3-} , к которым для компенсации зарядов добавляется один одновалентный анион — F^- , Cl^- или OH^- . Из вышеизложенного следует, что эта решетка несравненно более устойчива, чем у трикальцийфосфата.

Нерастворимые трехзамещенные и двузамещенные фосфаты кальция, как и гидроксиапатит, при подкислении превращаются в растворимые дигидрофосфаты. Другими словами, ионы PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} переходят в ионы H_2PO_4^- . По этой причине большинство трехзамещенных фосфатов растворяется даже в слабых кислотах и соответственно не осаждается из кислых растворов.

Исключение составляют только фосфаты Ag , Pb и $\text{Fe}(\text{III})$ (желтые), которые нерастворимы в слабых кислотах. Так, например, фосфорная кислота количественно осаждается хлоридом железа(III) в виде FePO_4 из подкисленного уксусной кислотой раствора. Это используют в аналитической химии для удаления фосфорной кислоты до осаждения металлов третьей группы (аналитической) сульфидом аммония (см. стр. 371).

О наличии фосфат-ионов, как и ионов магния, судят по образованию труднорастворимого кристаллического осадка $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающего из аммиачного раствора при совместном присутствии этих ионов. Для взвешивания этот осадок обычно превращают путем прокаливании в *пирофосфат магния* $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (см. ниже). Для качественного и количественного определения фосфорной кислоты используют также желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Он нерастворим в разбавленной азотной кислоте и осаждается из растворов, содержащих фосфат-ионы, при их обработке раствором молибдата аммония в азотной кислоте.

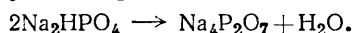
Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ интересна своей структурой, так как она содержит связь $\text{P}-\text{P}$, в то время как во всех кислотах, молекулы которых содержат несколько атомов фосфора, последние соединены связями $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Соли фосфорноватой кислоты (гипо-

фосфаты) получают при окислении красного фосфора гипохлоритом натрия. Свободная кислота в виде кристаллов с температурой плавления 70° образуется при разложении соли Рb сероводородом H_2S . Раньше фосфорноватой кислоте приписывали формулу H_2PO_3 , но такая молекула с нечетным числом электронов должна быть парамагнитной. Соли фосфорноватой кислоты диамагнитны. Правильность принятой двойной формулы подтверждается также измерением молекулярного веса эфира $P_2O_2(OC_2H_5)_4$. Поскольку фосфорноватая кислота четырехосновна, наиболее подходящей структурной формулой является $(OH)_2OP - PO(OH)_2$. Изучение колебательного спектра гипофосфат-иона $P_2O_4^{4-}$ доказало структурную аналогию с дитионат-ионом $S_2O_8^{2-}$ (стр. 390). Фосфорноватая кислота обладает лишь очень слабыми восстановительными свойствами.

Пирофосфорную кислоту $H_4P_2O_7$ получают нагреванием фосфорной кислоты при 200° :

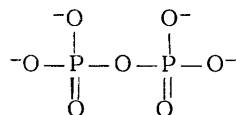


При этом образуются пирофосфорная кислота и полифосфорные кислоты. Чистые пирофосфаты получают прокаливанием гидрофосфатов:

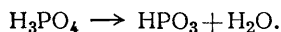


Тот же результат достигается при прокаливании двойного фосфата натрия и аммония $Na_2(NH_4)PO_4$, поскольку промежуточно происходит диссоциация соли аммония, при которой из молекулы удаляется летучий аммиак. Чтобы получить из пирофосфата натрия свободную кислоту, сначала осаждают труднорастворимую соль свинца и разлагают ее в водной суспензии сероводородом. Образовавшийся сульфид свинца(II) отфильтровывают и получают водный раствор пирофосфорной кислоты, из которого она может быть выделена в кристаллическом состоянии (т. пл. примерно 65°). Как мы видим, пирофосфорная кислота и ее ионы в отличие от пирсерной кислоты и ее ионов (стр. 387) устойчивы в водном растворе. Со временем происходит гидролиз с образованием фосфорной кислоты, который катализируется ионами водорода. С нитратом серебра пирофосфорная кислота образует не желтый, как в случае фосфорной кислоты, а бесцветный нерастворимый осадок.

Пирофосфорная кислота — более сильная, чем фосфорная. Хотя она является четырехосновной, известны только два ряда ее солей: четырехзамещенные соли, содержащие ион $P_2O_7^{4-}$, и двузамещенные соли, содержащие ион $H_2P_2O_7^{2-}$.

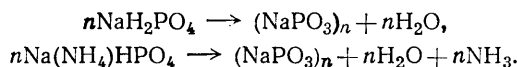


Полифосфорные кислоты. При нагревании фосфорной кислоты примерно при 350° удаляется молекула воды и образуется вещество, уже давно называемое *метафосфорной кислотой*:



Это соединение обладает свойствами полимера $(HPO_3)_n$. Метафосфорная кислота представляет собой стеклообразную массу (почему и получила название «ледяная фосфорная кислота»), растворимую в воде. Как и пирофосфорная кислота, с нитратом серебра она образует белый осадок.

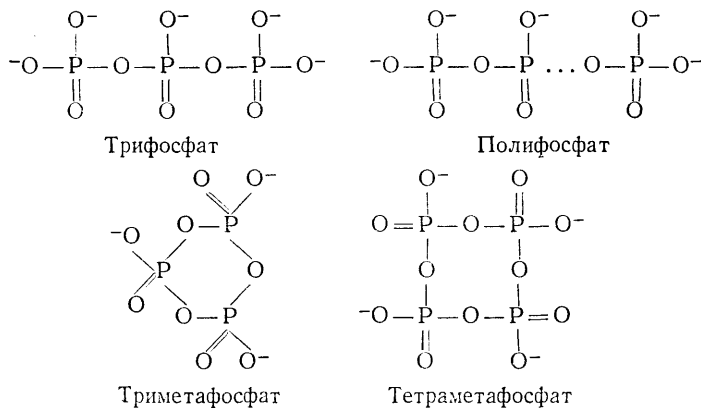
При прокаливании однозамещенных фосфатов, например дигидрофосфата натрия, или двойного гидрофосфата натрия и аммония, получают соединения, первоначально названные *метафосфатами* (Грэм, 1833), но которые позже также оказались полимерами:



Последующие исследования показали, что удаление воды происходит постепенно, при этом путем изменения условий можно получать различные продукты. Структуры полифосфатов и соотношения между ними были выяснены только лишь в последние годы, главным образом благодаря работам Тило (1949) и Ван-Везера (1950).

Как было показано выше, фосфат-ион имеет форму правильного тетраэдра. Пирофосфат-ион $P_2O_7^{4-}$ построен из двух тетраэдров PO_4^{3-} , соединенных вершинами, поскольку

один атом кислорода обобществлен обоими тетраэдрами. Таким же образом могут соединяться 3, 4... и большее число тетраэдров (см. аналогичное строение силикатов, стр. 519). Три или четыре тетраэдра могут обобществляться в виде циклов или колец. Из них наиболее известны трифосфаты и тетрафосфаты. Фактически только эти циклические соединения точно отвечают формуле $(\text{NaPO}_3)_n$, и поэтому только для них сохранилось название «метафосфорные кислоты». Кислоты с открытыми (или ациклическими) цепями называются *полифосфорными кислотами* (название, которое было принято для всего класса). Ациклические полифосфаты имеют формулу $(\text{NaPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Естественно, присутствие одной молекулы воды трудно установить аналитическим путем, если степень полимеризации n велика.

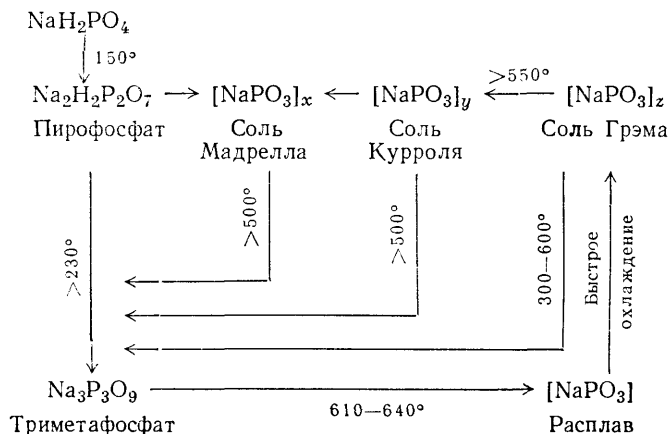


Существуют также ионы полифосфатов с разветвленными цепями (*изополифосфаты*) или с циклами, удлинненными макромолекулярными цепями (*изометафосфаты*).

Структуры полифосфатов были установлены на основании различных свойств, зависящих от величины молекул. К ним относятся вязкость, осмотическое давление растворов и коэффициент диффузии. Как было показано выше, первая константа ионизации фосфорной кислоты значительно больше второй. В цепи полифосфорной кислоты каждая единица PO_4 имеет группу OH с сильноокислыми свойствами; только концевые группы PO_4 имеют вторую слабоокислую группу OH . Определение соотношения между сильноокислыми и слабоокислыми группами OH путем титрования может служить для установления числа концевых групп PO_4 , по которому можно определить величину макромолекул.

В водном растворе полифосфаты медленно гидролизуются. Триметафосфат превращается вначале в трифосфат (поскольку при соединении с молекулой воды происходит раскрытие цикла), затем в пирофосфат и фосфат. Последний является конечным продуктом гидролиза всех полифосфатов.

При кратковременном нагревании дигидрофосфата натрия при 610—640° образуется расплав, который при быстром охлаждении дает аморфную стекловидную соль Грэма. При продолжительном нагревании этой соли при более низкой температуре образуется ряд макромолекулярных соединений (получивших названия по имени открывших их исследователей). При продолжительном нагревании все они разлагаются, как показано на приведенной ниже схеме, образуя триметафосфат, который является термодинамически наиболее устойчивым соединением.

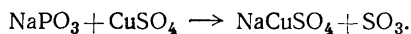


Соли Грэма, Курроля и Мадрелла являются производными полифосфорных кислот высокой степени полимеризации (10^2 — 10^6). Аморфная стекловидная соль Грэма, вероятно, представляет собой полимер триметафосфата (но содержит и линейные и разветвленные цепи). Волокнистая, похожая на асбест соль Курроля состоит из растянутых линейных цепей (аналогично силикату пироксену). В нерастворимой соли Мадрелла цепи также линейны, но скручены в виде спиралей. Вероятно, молекулярный вес соли Мадрелла больше, чем у соли Грэма.

Природа продукта, образующегося при расплавлении дигидрофосфата, зависит также от его катиона. Например, если исходят из дигидрофосфата меди (или $\text{CuO} + \text{H}_2\text{PO}_4$), то получают тетраметафосфат, который при 260 — 280° превращается в одну из модификаций соли Мадрелла.

Соль Грэма. Одно время ошибочно считалось, что соль Грэма является «гексаметафосфатом», и это название сохранилось в промышленности. Это соединение имеет замечательное свойство образовывать с кальцием растворимые соединения. В настоящее время установлено, что соль Грэма действует как ионообменник (см. стр. 524), преимущественно удерживая ион с более высоким зарядом. Ее применяют для очистки воды в паровых котлах, в кожевенном и текстильном производствах.

Перлы фосфорной соли, применяемые в аналитической химии, получают расплавлением двойного фосфата натрия и аммония в ушке платиновой проволоки. При этом образуется стекловидная соль Грэма, не способная к кристаллизации. При нагревании с окисями или солями металлов образуются ортофосфаты, например



Ионы тяжелых металлов окрашивают перлы «фосфорной соли» (ионы хрома — в зеленый, кобальта — в синий и т. д.). Металлы в разных степенях окисления придают им различную окраску (например, железо окрашивает перлы в окислительном пламени в коричневый, а в восстановительном пламени — в светло-зеленый цвет).

Мононадфосфорную кислоту H_3PO_5 и динадфосфорную кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ получают, как и надсерные кислоты. Они обладают аналогичными свойствами.

Из биохимии фосфора. Как указывалось выше, белый фосфор, фосфористый водород и неполностью окисленные соединения (производные трехвалентного фосфора) оказывают сильное токсическое действие на животные организмы. Наоборот, фосфорная кислота в виде ионов или органических производных (сложных эфиров) не только не токсична, но даже необходима для жизнедеятельности, поскольку является неотъемлемой частью живых растительных или животных клеток.

В животном организме находятся как неорганические, так и органические производные фосфорной кислоты. Из первых можно назвать прежде всего фосфаты костей и зубов (см. стр. 425), включенные в органическое вещество (коллаген костей). Кровь содержит буферную систему, состоящую из дигидрофосфата и гидрофосфата натрия, которая наряду с бикарбонатами способствует поддержанию постоянной концентрации ионов водорода. С мочой непрерывно выделяются фосфаты, которые могут осаждаться при щелочной реакции в виде нерастворимых фосфатов кальция и двойного фосфата магния и аммония. Фосфаты кальция содержатся также в раковинах и панцирях ракообразных.

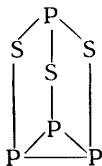
Фосфорная кислота в связанном состоянии содержится в различных веществах животного и растительного происхождения, которые принимают активное участие в биологически важных превращениях. Здесь будут упомянуты только *фосфатиды* (производные жиров), *фосфопротеиды* (из которых наиболее важны *казеин* молока и *вителлин* яичного желтка), *нуклеиновые кислоты* (основные части клеточных ядер и материльные носители наследственности), некоторые *ферменты* — производные *витаминов* B_1 и B_2 — и некоторые вещества, играющие важную роль в процессах окисления в клетках, спиртовом брожении, мышечном сокращении и т. д.

Фосфор, необходимый для жизнедеятельности животных организмов, поступает прямо или косвенно вместе с растительной пищей. Растения в свою очередь получают необходимый им фосфор из почвы. Апатит, который, как было отмечено, является основным природным фосфорсодержащим минералом, не может непосредственно усваиваться

растениями. Растения усваивают, причем с трудом, только трехзамещенный фосфат кальция (фосфорит), который растворяется некоторыми органическими кислотами, выделяемыми их корнями. В истощенные многолетней обработкой почвы для получения высоких урожаев необходимо вносить легкорастворимые фосфаты. Эти *фосфорные удобрения* (суперфосфаты) получают в огромных количествах путем обработки фосфатов серной кислотой. В зависимости от количества израсходованной серной кислоты получают гидрофосфат кальция CaHPO_4 (с 1 молем H_2SO_4) или дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (с 2 молями H_2SO_4) одновременно с сульфатом кальция. Первый растворим только в слабых кислотах (например, в лимонной кислоте), а второй растворяется также в воде, поэтому он легче усваивается и является более ценным. Качество продажного суперфосфата оценивается по содержанию вещества, растворимого в лимонной кислоте и соответственно в воде.

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Сульфиды фосфора P_4S_3 , P_4S_7 и P_4S_{10} получают нагреванием серы при 100° с белым фосфором или при 250° с красным фосфором. При перекристаллизации из органических растворителей (например, сероуглерода), в которых они растворимы, сульфиды фосфора получают в виде желтых кристаллов (т. пл. 172 , 310 и 290°), которые при более высокой температуре улетучиваются. Из P_4S_3 и серы в растворе в CS_2 на свету получают P_4S_5 . Структура так называемого сульфида фосфора P_4S_{10} аналогична структуре окиси P_4O_{10} (рис. 130, стр. 433). Сульфид P_4S_3 является производным молекулы P_4 , в которой один из атомов фосфора связан тремя атомами серы с треугольником из атомов P. Сульфиды фосфора нерастворимы в воде, но легко гидролизуются, образуя H_2S и кислородные кислоты фосфора.

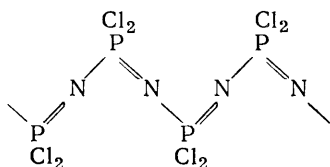


Структура молекулы P_4S_3

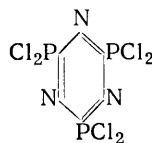
Соединения фосфора с азотом. Нитрид фосфора P_3N_5 получают путем обработки сульфида или окиси фосфора(V) сухим аммиаком при 850° . P_3N_5 — бесцветное твердое вещество с макромолекулярной структурой.

При нагревании хлорида фосфора(V) с избытком аммиака сначала образуется $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, который, однако, легко теряет аммиак, так что выделяемые продукты реакции наряду с группами NH_2 содержат группы NH . При нагревании этих соединений получают *фосфам* $[\text{NP}(\text{NH})]_n$ — белый неплавкий и нерастворимый в воде и разбавленных кислотах порошок. Фосфам имеет макромолекулярную структуру.

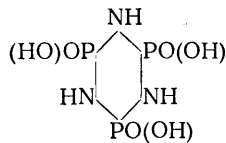
Дихлоридфосфорнитриды получают из хлорида фосфора(V) и хлорида аммония нагреванием при 120 — 150° . В этих условиях образуются не гипотетический мономер $\text{Cl}_2\text{P} \equiv \text{N}$, а полимеры с общей формулой $(\text{Cl}_2\text{PN})_n$. Были выделены индивидуальные химические соединения с $n = 3, 4, \dots, 7$, характеризующиеся четкими температурами плавления и кипения и другими свойствами. При более длительном нагревании этих соединений при температуре 350° образуется поли(дихлоридфосфорнитрид) (в котором n имеет большое и точно не установленное значение) — вещество со свойствами натурального каучука (эластичность, механическая прочность, способность пропитываться растворителями и т. д.). Определенная рентгеновским методом структура соответствует нитевидным макромолекулам:



Поли(дихлоридфосфорнитрид) $(\text{Cl}_2\text{PN})_n$



Три(дихлоридфосфорнитрид)

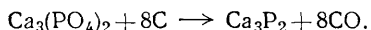


Триметафосфимовая кислота

Дихлоридфосфорнитриды с $n = 3, 4, \dots, 7$ имеют циклическое строение. При гидролизе они переходят в *метафосфимовые кислоты* типа приведенных выше.

Фосфи́ды металлов. Соединения фосфора с металлами получают прямым взаимодействием элементов, реже восстановлением фосфатов. Например,

последним методом получают фосфид кальция из фосфата кальция и угля в электрической печи:



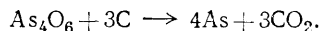
Различают две группы фосфидов металлов: легко и трудно гидролизующиеся. К первой группе относятся фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они состоят из ионов металлов и ионов P^{3-} , которые, как и ионы N^{3-} , существуют только в твердом состоянии (стр. 399). При гидролизе, помимо гидроксидов металла, образуется фосфористый водород (стр. 430). Негидролизующимися являются фосфиды переходных металлов, которые по своему виду и свойствам больше похожи на сплавы, чем на ионные соединения. Поэтому в этих соединениях допускается существование металлических связей. Это предположение подтверждается и тем, что в их эмпирических формулах не всегда соблюдаются стехиометрические соотношения, соответствующие валентностям элементов, как это можно видеть из составов фосфидов меди: Cu_3P , Cu_5P_2 , Cu_2P , Cu_3P_2 , CuP , CuP_2 . В кристаллах этих фосфидов атомы фосфора внедрены в пустоты решетки между атомами металла, которые находятся на таком же расстоянии, как и в металле. Например, в Cu_3P_2 , так же как и в металлической меди, они находятся на расстоянии 2,56 Å (соединения внедрения).

Фосфиды внедрения переходных металлов имеют практическое значение. В то время как при небольшом содержании фосфида иногда значительно улучшаются механические свойства металла (например, у меди это так называемая *фосфорная бронза*), в случае других металлов, например железа, незначительное содержание фосфора неблагоприятно сказывается на механических свойствах. Поэтому необходимо тщательно удалять фосфор в процессе производства стали (см. раздел «Металлургия железа», стр. 659).

МЫШЬЯК As

Распространенность в природе. Мышьяк сравнительно мало распространен в природе. Иногда он встречается в свободном состоянии в виде компактных темно-серых кусков, имеющих причудливую форму чугуновых обломков. Основными минералами мышьяка являются два сульфида — *реальгар* As_4S_4 и *аурипигмент* As_2S_3 — и некоторые арсениды металлов — *лёллингит* FeAs_2 , *миспикель* (или *арсенипирит*) FeAsS , *смальтин* CoAs_2 , *кобальтин* CoAsS , *никелин* Ni_2As_2 , *хлоантит* NiAs_2 и *прустит* Ag_3AsS_3 (тиоарсенид серебра, см. пираргирит, стр. 450). Сульфиды мышьяка часто сопутствуют цинковой обманке и пириту.

Получение. Мышьяк легко получают из окиси мышьяка(III) при восстановлении углеродом:

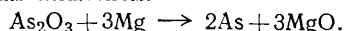


Опыты. а) Стекланную трубку диаметром 3—5 мм запаивают с одного конца, суживая ее при этом. В эту суженную часть вводят немного окиси мышьяка(III), а сверху помещают порошок древесного угля. Сначала нагревают в пламени уголь таким образом, чтобы пары окиси мышьяка(III) прошли через слой теплого угля, в котором они восстанавливаются. В холодной части трубки осаждается блестящее черно-бурое зеркало мышьяка.

б) Нагревают с помощью паяльной трубки какое-либо соединение мышьяка на куске древесного угля (способ, применяемый в предварительном качественном сухом анализе). Чувствуется запах чеснока, очень характерный для паров элементарного мышьяка (реакция обнаружения). В условиях этого опыта нельзя отделить металлический мышьяк, поскольку он сразу же окисляется, образуя окись мышьяка(III), которая частично улетучивается, а частично образует на угле белый налет вокруг нагретого участка.

Легко окисляющиеся металлы также восстанавливают окись мышьяка(III).

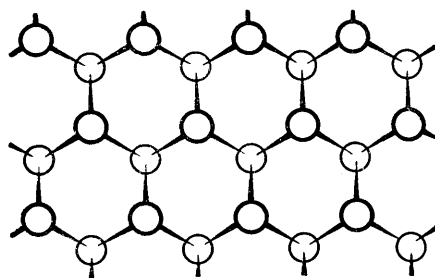
в) Смесь 10 г окиси мышьяка(III) и 4 г магниевых порошка, подожженная пламенем, быстро горит с ослепительным пламенем:



В условиях этого опыта образовавшийся мышьяк, естественно, сразу же сгорает, превращаясь снова в окись мышьяка(III).

Аллотропические формы и физические свойства. Как и в случае фосфора, различают две аллотропические формы в монотропном соотношении: *металлический мышьяк*, устойчивый в твердом состоянии при любой температуре, и неустойчивый *желтый мышьяк*. Металлический мышьяк представляет собой блестящие, серебристо-белые, легко растирающиеся в ступке гексагональные кристаллы без запаха, с плотностью 5,7, нерастворимые в сероуглероде и других растворителях.

Металлический мышьяк кристаллизуется в слоистой решетке (рис. 131). Каждый слой состоит из атомов, расположенных в двух параллельных плоскостях, так что каждый атом образует три пирамидальные (ковалентные) связи с тремя наиболее близкими атомами (2,51 Å) из параллельной плоскости



Р и с. 131. Двойной слой атомов в решетке металлического мышьяка.

этого же слоя. У каждого атома имеются и три более отдаленных атома (3,15 Å) в плоскости соседнего слоя. Электропроводность мышьяка меньше, чем у истинных металлов (4% электропроводности серебра).

При нагревании при атмосферном давлении и в отсутствие кислорода металлический мышьяк возгоняется без плавления, причем при 633° давление его паров достигает 1 *атм*. При нагревании в закрытых сосудах, а следовательно, под давлением он плавится при 817°. Пары мышьяка окрашены в желтый цвет и состоят из молекул As_4 тетраэдрической структуры, как и молекулы фосфора, с межатомным расстоянием 2,44 Å. При 1325° As_4 начинает диссоциировать на молекулы As_2 ; при 1700° диссоциация является полной.

При резком охлаждении паров, лучше всего жидким воздухом, получают желтый мышьяк. Его раствор в сероуглероде содержит молекулы As_4 . При упаривании или охлаждении раствора образуются кристаллы желтого мышьяка кубической системы, мягкие, как воск, с плотностью 1,97 (при 18°) и не проводящие электрический ток. Сходство желтого мышьяка с белым фосфором проявляется и в сильном чесночном запахе, который испускает желтый мышьяк. Однако желтый мышьяк очень неустойчив. При действии рассеянного света приблизительно за 1 *мин* он превращается в серый мышьяк, а такое превращение, как и многие фотохимические реакции, происходит независимо от температуры. Его раствор в сероуглероде более устойчив, но и из него выпадают хлопья бурого мышьяка при рассеянном дневном свете.

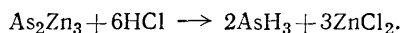
Известны две другие модификации мышьяка: *черный*, или *серый*, который образуется при возгонке металлического мышьяка, и *бурый* аморфный, в виде которого образуется элементарный мышьяк в растворе, например при восстановлении кислого раствора хлорида мышьяка хлоридом олова(II). Экспериментальным путем удалось установить, что черный и бурый мышьяк представляют собой не аллотропические формы, а различные дисперсные состояния металлического мышьяка.

Химические свойства. Мышьяк — реакционноспособный элемент. Как уже было указано, при нагревании в кислороде или на воздухе он горит синим пламенем, образуя окись мышьяка(III). На воздухе при температуре около 200° мышьяк самоокисляется с люминесценцией и даже при комнатной температуре покрывается тонкой окисной пленкой, из-за чего его блеск со временем исчезает.

Порошок мышьяка, брошенный в сосуд с хлором, горит с пламенем, образуя AsCl_3 . Непосредственно он реагирует также с серой.

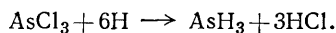
Мышьяк взаимодействует с многими металлами. Арсениды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионную структуру, тогда как арсениды более тяжелых металлов представляют собой скорее интерметаллические соединения. Их решетки сходны с решетками сульфидов, селенидов и теллуридов (например, NiAs имеет такую же решетку, как и FeS ; PtAs_2 имеет решетку пирита, а FeAs_2 — решетку марказита). Группа S_2 в этих последних минералах может быть замещена на AsS , как в миспикеле и кобальтине (см. выше).

Мышьяковистый водород (арсин) AsH_3 получают в чистом виде из арсенидов металлов и кислот, например

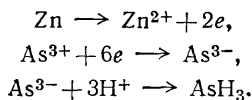


Однако мышьяковистый водород с примесью водорода легче получить путем обработки раствора окиси мышьяка(III) в соляной кислоте (содержащего, таким образом, AsCl_3) цинком.

Долгое время считалось, что в этой реакции собственно восстановителем является водород, который выделяется при взаимодействии металла с кислотой. Поскольку молекулярный водород H_2 не восстанавливает хлорид мышьяка(III) и не соединяется с металлическим мышьяком, было сделано предположение, что в этой реакции (и во многих подобных реакциях) участвуют свободные атомы водорода, которые не успели еще соединиться в молекулы и поэтому являются гораздо более реакционноспособными. Как говорили, восстановление осуществляется «водородом в момент выделения»:



Механизмы многих подобных реакций и, несомненно, приведенной выше реакции являются иными: от поверхности металла отрываются атомы цинка, переходят в раствор в виде ионов и отдают свои электроны ионам мышьяка, находящимся в растворе, поскольку мышьяк имеет более отрицательный потенциал, чем цинк. Таким образом, ионы мышьяка As^{3+} переходят в ионы As^{3-} , которые неустойчивы в водном растворе [так же как и ионы N^{3-} и P^{3-} (см. стр. 399)] и соединяются с ионами водорода в кислом растворе. В растворе протекают следующие реакции:



Мышьяковистый водород — бесцветный газ со слабым неприятным запахом, сжижающийся при $-58,5^\circ$. Для мышьяковистого водорода характерно легкое расщепление на элементы, так как он является сильно эндотермичным соединением:



При $300\text{--}400^\circ$ мышьяковистый водород очень быстро разлагается по реакции, протекающей на стенках. Мышьяк отлагается в виде черного зеркала на стенках сосуда или трубки, в которой находится газ. С помощью капсюля с гремучей ртутью можно вызвать даже взрыв мышьяковистого водорода.

Термическое разложение мышьяковистого водорода используется для аналитического обнаружения мышьяка (например, при судебной экспертизе). Материал, в котором ищут мышьяк, сначала обрабатывают соляной кислотой и хлоратом калия, чтобы разрушить органическое вещество и превратить мышьяк в хлорид мышьяка. Затем добавляют цинк и соляную кислоту и выделяющийся газ пропускают через трубку, нагреваемую пламенем в определенном месте. В холодной части трубки (за нагретым местом) отлагается мышьяковое зеркало (*проба Марша*). Обычно применяют стеклянную трубку, суженную в месте отложения зеркала, которое охлаждается мокрыми хлопчатобумажными нитками. Таким образом можно обнаружить очень малые количества мышьяка.

О п ы т. Описанная выше реакция может быть осуществлена проще. В пробирку вводят кусочек цинка, мышьякосодежащее вещество [немного окиси мышьяка(III)] и соляную кислоту. Затем ее закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная трубка

с оттянутым в пламени концом, и поджигают газ на конце трубки. Мышьяковистый водород горит синим пламенем; при этом образуются окись мышьяка(III) и вода. Если в пламя поместить холодный предмет, например блестящую фарфоровую чашку, то на ней отлагается металлический мышьяк в виде отчетливого черного пятна. Явление подобно выделению сажи из пламени; возможно, что мышьяковистый водород разлагается в пламени водорода на элементы еще до начала горения (см. также о неполном сгорании сероводорода, стр. 369).

Мышьяковистый водород обладает сильными восстановительными свойствами. В концентрированном растворе нитрата серебра он образует желтый осадок неизвестного состава, который через некоторое время разлагается, образуя черное металлическое серебро. *Проба Гутцейта*, основанная на этой реакции, состоит в том, что отверстие пробирки, из которой выделяется AsH_3 , накрывают фильтровальной бумагой, на которую помещают кристалл нитрата серебра. Этот кристалл сначала желтеет, а при нагревании чернеет. Подобную реакцию дает сурьма (см. стр. 451).

Мышьяковистый водород очень токсичен. Поскольку обычный продажный цинк почти всегда содержит небольшие количества мышьяка, опасно вдыхать водород, выделяющийся при действии кислот на такой цинк.

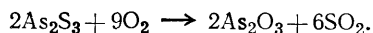
Соединения мышьяка с галогенами. Галогениды мышьяка(III) получают прямым взаимодействием элементов (реакция, которая, например, в случае $As + Cl_2$ протекает очень энергично) или из окиси мышьяка(III) и галогеноводородов.

| | AsF_3 | $AsCl_3$ | $AsBr_3$ | AsI_3 |
|-------------|---------|----------|----------|---------|
| Т. пл., °C | —8 | —16 | +33 | +142 |
| Т. кип., °C | +63 | +130 | +221 | +400 |

Как показывают приведенные выше температуры плавления и кипения, фторид и хлорид мышьяка представляют собой при комнатной температуре жидкие, а бромид и иодид — твердые легкоплавкие вещества. Эти константы указывают на ковалентный, неассоциированный характер соединений. Три более легких галогенида бесцветны. Иодид образует красные (гексагональные) кристаллы, дымящие на воздухе из-за легкости их гидролиза. Эта реакция будет рассмотрена ниже.

Фторид мышьяка AsF_3 , полученный из элементов, представляет собой газ с температурой кипения -53° и температурой плавления -80° , который сильно дымит на воздухе и разъедает стекло. *Хлорид мышьяка* $AsCl_3$ образуется из хлорида мышьяка(III) и хлора при -78° (твердая CO_2). Около -30° это соединение разлагается на хлор и $AsCl_3$. Бромид и иодид мышьяка(V) не существуют.

Окись мышьяка(III) и мышьяковистая кислота. Наиболее известным соединением мышьяка является *окись мышьяка(III)*, называемая также *белым мышьяком*. Ее получают при обжиге сульфида мышьяка(III) и других мышьяк-содержащих минералов на воздухе:



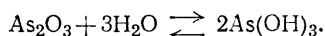
При обжиге мышьяк-содержащих пиритов на сернокислотных заводах летучая окись мышьяка(III) выделяется одновременно с окисью серы(II) и конденсируется при охлаждении в виде дыма, который лишь с трудом оседает в виде порошка в пылеуловительных камерах или в других подобных устройствах (см. стр. 381). Из этого порошка путем сублимации получают чистую окись мышьяка(III).

Полученная из паров окись мышьяка(III) представляет собой белый порошок, состоящий из кубических кристаллов (правильные октаэдры) ($d = 3,87$). Подобные кристаллы могут быть получены также из водного раствора; в при-

роде они встречаются в виде минерала (арсенолит). В других условиях из растворов образуются моноклинные кристаллы, которые встречаются и в природе (минерал клаудетит). Кубическая форма устойчива при обыкновенной температуре, а моноклинная — при температуре выше 250°. При медленном охлаждении паров окиси мышьяка(III) на теплой поверхности образуется аморфная, имеющая вид прозрачного стекла модификация ($d = 3,71$). При более длительном хранении эта модификация мутнеет, принимая вид фарфора. Такое превращение, которому благоприятствуют следы влаги воздуха, обусловлено кристаллизацией, приводящей к образованию агрегатов кристаллов кубической формы, устойчивых при комнатной температуре. При этом выделяется 5,3 ккал на 1 моль As_4O_6 .

При нагревании окись мышьяка(III) легко улетучивается без плавления. До 800° плотность паров соответствует молекулам As_4O_6 . Они имеют такую же структуру, как и молекулы P_4O_6 , что было установлено методом дифракции электронов. Молекулы As_4O_6 встречаются также в кристаллах кубической формы (стр. 120). При более высокой температуре эти молекулы распадаются на молекулы As_2O_3 ; диссоциация является полной при 1800°. Как и в случае окиси фосфора(III), часто используют эмпирическую формулу As_2O_3 и название «окись мышьяка(III)».

Окись мышьяка(III) мало растворима в воде (приблизительно 16 г/л при 15°). Водный раствор очень слабо окрашивает синюю лакмусовую бумагу. Следовательно, содержащаяся в нем мышьяковистая кислота является слабой кислотой:

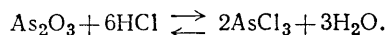


Возможно, в растворе содержатся и молекулы метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$. Эти кислоты не могут быть выделены; при упаривании раствора осаждается лишь окись мышьяка(III).

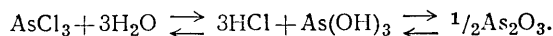
С гидроокисями щелочных металлов окись мышьяка(III) образует трехзамещенные арсениты (например, K_3AsO_3) и гидроарсениты. Эти арсениты легко растворяются и, естественно, в водных растворах гидролизуются, так как являются солями слабой кислоты и сильного основания (см. стр. 256).

Тяжелые металлы образуют трехзамещенные труднорастворимые арсениты, например Ag_3AsO_3 (желтый) и $Pb_3(AsO_3)_2$ (белый). Парижская или швейнфуртская зелень состоит из смешанных кристаллов арсенита и ацетата меди $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(OOCC_2H_3)_2$. Несмотря на красивый цвет, их уже не применяют в качестве пигмента в масляных красках из-за токсичности, но они используются как инсектициды в цветоводстве.

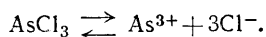
Окись мышьяка(III) может действовать и как основание. Она растворяется в концентрированной соляной кислоте, образуя хлорид мышьяка(III):



Таким путем легко получить хлорид мышьяка(III), если действовать на окись мышьяка(III) большим избытком соляной кислоты. Из этой смеси перегонкой можно получить жидкий хлорид мышьяка(III), мало растворимый в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты. Хлорид мышьяка(III) растворим в небольшом количестве воды; при разбавлении этого раствора происходит гидролиз и осаждается окись мышьяка(III) (которая, конечно, растворяется в большом количестве воды):

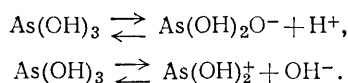


Раствор $AsCl_3$ в небольшом количестве воды наряду с ионами Cl^- содержит ионы As^{3+} (гидратированные), образовавшиеся в результате диссоциации:



Равновесие сильно смещено влево, но ион As^{3+} может быть обнаружен по его специфическим реакциям (например, с H_2S , см. ниже). В этом проявляется металлический характер мышьяка, более резко выраженный, чем у азота и фосфора.

Об амфолитах. Из вышеизложенного следует, что мышьяковистая кислота [гидратированная окись мышьяка $\text{As}(\text{OH})_3$] может вести себя в водном растворе и как кислота и как основание. Она может диссоциировать (в области вблизи нейтральной точки) двумя различными путями:



Подобное вещество называется *амфотерным электролитом*, или *амфолитом*. Соотношение двух видов ионов зависит от концентрации ионов водорода в растворе. В кислом растворе при $\text{pH} < 4$ преобладают катионы $\text{As}(\text{OH})_2^+$; в щелочном растворе при $\text{pH} > 5$ содержатся почти только анионы $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$. В промежуточной области наблюдается определенная величина pH , при которой концентрация положительных ионов равна концентрации отрицательных ионов. Это так называемая *изоэлектрическая точка* соответствующего амфолита (Л. Михаэлис, 1910). В случае раствора $\text{As}(\text{OH})_3$ изоэлектрическая точка соответствует pH 4,6.

Изоэлектрическая точка может быть вычислена из констант диссоциации (стр. 248), полученных из приведенных выше химических уравнений:

$$K_{\text{K}} = \frac{[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{As}(\text{OH})_3]} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{K}}[\text{As}(\text{OH})_3]}{[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-]}, \quad (1)$$

$$K_{\text{O}} = \frac{[\text{As}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{As}(\text{OH})_3]} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{O}}[\text{As}(\text{OH})_3]}{[\text{As}(\text{OH})_2^+]}. \quad (2)$$

С другой стороны, известно (см. стр. 251), что в любом водном растворе

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{B}}}{[\text{H}^+]}. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{B}}[\text{As}(\text{OH})_2^+]}{K_{\text{O}}[\text{As}(\text{OH})_3]}. \quad (4)$$

Умножая выражение (1) на (4) и учитывая, что, согласно определению, в изоэлектрической точке концентрация катиона равна концентрации аниона, т. е. $[\text{As}(\text{OH})_2^+] = [\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-]$, для концентрации ионов водорода в изоэлектрической точке получаем выражение

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{K}}}{K_{\text{O}}} K_{\text{B}} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{K}}}{K_{\text{O}}}} K_{\text{B}}.$$

Логарифмирование приводит к уравнению

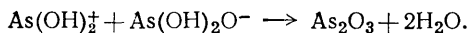
$$\text{pH} = -1/2(\log K_{\text{B}} + \log K_{\text{K}} - \log K_{\text{O}}).$$

Это уравнение справедливо для любого амфолита. В случае окиси мышьяка(III) $K_{\text{K}} = 6 \cdot 10^{-10}$, а $K_{\text{O}} \approx 1 \cdot 10^{-14}$; отсюда pH равно 4,61.

Изоэлектрическую точку амфолита можно определить экспериментально двумя путями.

1. Раствор амфолита подвергают электролизу при различных pH . При меньших значениях pH , чем изоэлектрическая точка (т. е. в более кислых растворах), амфолит мигрирует к катоду; при больших значениях pH , чем изоэлектрическая точка (в более щелочных растворах), он мигрирует к аноду. При изоэлектрической точке электролитической миграции не происходит и электропроводность раствора имеет наименьшее значение.

2. Растворимость амфолита в изоэлектрической точке минимальна. В кислой среде амфолит растворим в виде катиона, в щелочной среде — в виде аниона. В изоэлектрической точке амфолит находится обычно в недиссоциированном состоянии, менее растворимом, чем любой из этих двух ионов. В рассматриваемом случае оба иона соединяются, образуя труднорастворимую окись мышьяка(III):



На практике растворимость амфолита определяется в слабокислом растворе при различных значениях pH, а также в слабощелочном растворе. Точка пересечения обеих кривых растворимости, показывающая наименьшую растворимость, является изоэлектрической точкой.

Окись мышьяка(V) и мышьяковая кислота. Окись мышьяка(V) нельзя получить, как окись фосфора(V), при сжигании мышьяка или окиси мышьяка(III). Ее получают только путем дегидратации мышьяковой кислоты. Окись мышьяка(V) представляет собой гигроскопичную аморфную массу, которая при реакции с водой снова превращается в мышьяковую кислоту. Окись мышьяка(V) отличается от окиси фосфора(V) еще и тем, что не возгоняется при нагревании, поскольку при высокой температуре она разлагается на As_2O_3 и кислород. Таким образом, у кислородных соединений мышьяка не наблюдается повышенной устойчивости пятивалентного состояния по сравнению с трехвалентным, как в случае аналогичных соединений фосфора.

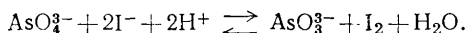
Мышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают окислением окиси мышьяка(III) азотной кислотой или хлорной водой. При упаривании растворов получают мышьяковую кислоту в виде сиропа, из которого можно осадить также кристаллы чистой кислоты.

Мышьяковая кислота легко растворима в воде. Она значительно сильнее мышьяковистой кислоты и лишь немного слабее фосфорной кислоты. Мышьяковая кислота проявляет удивительное сходство с фосфорной кислотой. Их соли имеют аналогичные формулы и одинаковую растворимость, равное число молекул кристаллизационной воды и одну и ту же форму кристаллов (у арсенатов и фосфатов Митчерлихом был обнаружен изоморфизм, см. стр. 49 и 129). С ионами магния в аммиачном растворе и с молибдатом аммония в азотнокислом растворе арсенат-ион образует такой же осадок, как фосфат-ион (стр. 437). Этот факт в данном случае используется для идентификации и определения. Мышьяковая кислота образует с ионом Ag^+ труднорастворимый арсенат Ag_3AsO_4 , но его цвет (коричневый) значительно темнее, чем у фосфата.

Путем нагревания при 500° мышьяковую кислоту можно полностью дегидратировать; при этом образуется окись мышьяка(V). Однако это невозможно осуществить с фосфорной кислотой. При нагревании дигидроарсената натрия получают соли *пиромышьяковой*, а также *полимышьяковых* и *полиметамышьяковых кислот*, которые аналогичны соответствующим соединениям фосфора, но менее устойчивы. В водном растворе эти соли быстро гидролизуются, образуя исходные дигидроарсенаты.

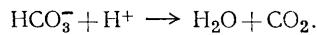
Другим важным свойством, которым мышьяковая кислота отличается от фосфорной кислоты, является ее окислительное действие. Мышьяковая кислота окисляет сернистую кислоту до серной, восстанавливаясь при этом до мышьяковистой кислоты. Она вытесняет также хлор из соляной кислоты, но эта реакция обратима, поскольку, как было указано выше, окись мышьяка(III) окисляется хлорной водой.

Реакция с ионами иода (иодид калия в кислом растворе), при которой образуется иод, также обратима:

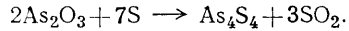


Реакция идет до конца слева направо только в присутствии избытка сильной минеральной кислоты (ионы H^+). Наоборот, в нейтральном растворе реакция протекает коли-

чественно справа налево. На этой реакции основан важный иодометрический метод определения мышьяковистой кислоты. При определении мышьяковистую кислоту титруют раствором иода в присутствии избытка бикарбоната натрия, который нейтрализует ионы водорода по мере их образования:

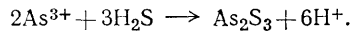


Сульфиды мышьяка. Реальгар As_4S_4 встречается в природе в виде красно-оранжевых моноклинных кристаллов, которые можно получить также синтетическим путем при сплавлении смеси указанных двух компонентов, взятых в соответствующем соотношении, или при сплавлении окиси мышьяка(III) с серой:



Реальгар возгоняется при температуре выше 450° без разложения. Пары до 600° состоят из молекул As_4S_4 , которые при 800° диссоциируют на As_2S_2 . Смесь реальгара и селитры, горящая белым светом, используется в пиротехнике.

Сульфид мышьяка As_2S_3 получают сплавлением мышьяка с серой или мокрым путем при пропускании тока сероводорода в раствор соединения трехвалентного мышьяка, в котором, как было указано выше, существуют ионы As^{3+} . Следовательно, в этой реакции мышьяк ведет себя как металл (см. стр. 371):

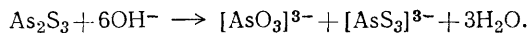


Если сероводород пропускают в нейтральный раствор, то сульфид мышьяка(III) не выпадает, а образуется очень устойчивый коллоидный раствор (см. стр. 547). Из сильноокислых растворов (в HCl) сульфид мышьяка(III) выпадает в виде желтого аморфного осадка. Эту реакцию в аналитической химии используют для качественного и количественного определения мышьяка. При более высокой температуре этот желтый сульфид превращается в моноклинную кристаллическую модификацию, идентичную природному аурипигменту. Сульфид мышьяка(III) плавится при 310° и кипит без разложения при 707° (естественно, в отсутствие воздуха, поскольку на воздухе он горит). Пары состоят из молекул As_4S_6 , структура которых, определенная методом дифракции электронов, полностью аналогична структурам молекул As_4O_6 и P_4O_6 .

Сульфид мышьяка(III) совершенно нерастворим в воде и кислотах, даже в концентрированной соляной кислоте. Поэтому он нетоксичен. Как видно из самой реакции образования, водой он не гидролизуется.

Сульфид мышьяка As_2S_5 выпадает в виде желтого аморфного осадка при пропускании тока сероводорода только в слабокислый раствор (в HCl) мышьяковой кислоты. В сильноокислом растворе мышьяковая кислота восстанавливается сероводородом в мышьяковистую кислоту и выпадает в виде $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$. При нагревании сульфид мышьяка(V) разлагается на сульфид As (III) и серу.

Сульфиды мышьяка легко растворяются в сульфидах щелочных металлов и аммония, образуя *тиоарсениды* и соответственно *тиоарсенаты*, свойства которых были описаны на стр. 372. Основания (гидроокиси щелочных металлов, аммиак и карбонат аммония) также растворяют сульфиды мышьяка, образуя соли кислородных кислот и соответствующие тиосоли:



Биохимия мышьяка. Мышьяк встречается почти во всех животных и растительных тканях. Моча здорового человека содержит $0,01 \text{ мг As}$ в 1 л . Роль этого элемента в живых тканях еще не выяснена.

В больших дозах мышьяк и многие его соединения токсичны. Смертельная доза для взрослого человека равна приблизительно $0,1\text{—}0,3 \text{ г}$ мышьяка.

Оксид мышьяка(III) имеет сладковатый и в то же время неприятный металлический привкус. Она вызывает в первую очередь местные раздражения (рвота) и разъедание (катар кишечника, понос), сопровождающиеся сильными болями. Попадая в организм, она вызывает раны в почках (кровь и сахар в моче), в печени (жировые отложения), а также в кровеносных сосудах, глазах, сердце, мозгу и т. д. При острых отравлениях смерть наступает примерно через 70 час.

Организм может привыкнуть к окиси мышьяка(III), если его вводить, постепенно увеличивая дозы. Так, при ежедневном приеме можно выдержать дозу до 0,4 г. Принимаемая таким образом окись мышьяка(III) вызывает приятное ощущение силы и здоровья, и внезапное прекращение приема яда приводит к подавленному состоянию, как и в случае наркотиков.

Помимо отравлений с целью преступления, установлением которых занимаются судебная медицина и химия, возможны также хронические отравления мышьяком в некоторых отраслях промышленности, которые необходимо предотвращать с помощью специальных мер, предусматриваемых техникой безопасности. Например, во многих странах запрещено использовать мышьяковую кислоту в качестве окислителя в производстве некоторых красителей (фуксин). Запрещается также применять и некоторые красители (парижскую зелень).

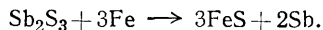
В отличие от фосфора, который токсичен только в трехвалентном состоянии, мышьяк токсичен и в пятивалентном состоянии, поскольку соединения пятивалентного мышьяка в организме человека легко восстанавливаются до соединений трехвалентного мышьяка.

Некоторые органические производные мышьяка со сложной структурой, из которых наиболее известен *сальварсан* (Пауль Эрлих, 1910), используются как лекарственные средства. Арсенат кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и парижская зелень нашли применение как инсектициды в садоводстве.

СУРЬМА Sb

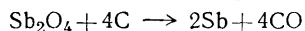
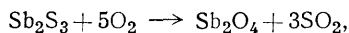
Распространенность в природе и получение. Основным минералом сурьмы является *стибнит* (антимонит) Sb_2S_3 , призматические кристаллы которого имеют форму коричневатых заостренных блестящих игл длиной 15—20 см. Часто образуются агрегаты, похожие на иглы ежа. Большие месторождения этого минерала находятся в КНР и в СРР. В природе металлическая сурьма встречается также вместе с мышьяком в виде смешанных гексагональных кристаллов в минерале *аллемонтит* (Франция, остров Калимантан). В виде смешанного сульфида сурьма находится в минералах *пираргирит* Ag_3SbS_3 , *тетраэдрит* примерного состава Cu_3SbS_3 , содержащего и другие металлы, *бурнонит* CuPbSbS_3 и др.

Металлическую сурьму получают сплавлением с железом стибнита, в результате которого образуется сульфид железа(II):



Более легкоплавкая сурьма может быть отделена от сульфида железа(II).

Другой метод состоит в прокаливании стибнита на воздухе для перевода в окись с последующим восстановлением углеродом:



Восстановлением на угле с помощью паяльной трубки [опыт (б), стр. 442] из стибнита или окиси сурьмы(IV) можно легко получить шарик блестящей металлической сурьмы (в отличие от мышьяка).

Сплав сурьмы со свинцом (так называемый твердый свинец) используется для изготовления водопроводных и канализационных труб, со свинцом и оло-

вом — для изготовления типографских знаков, а с оловом, свинцом и медью — как металл для подшипников (баббит).

Аллотропические модификации и свойства. Сурьма, полученная описанным выше методом, обладает внешним видом и блеском металла серебристо-белого цвета с голубоватым оттенком и макроскопической кристаллической структурой (гексагональные кристаллы, изоморфные кристаллам мышьяка) ($d = 6,7$). В слоистой решетке сурьмы, подобной решетке мышьяка, каждый атом имеет три ближайших соседних атома (на расстоянии $2,87 \text{ \AA}$) и три более удаленных атома (на расстоянии $3,37 \text{ \AA}$).

Сурьма настолько хрупка, что ее можно растереть в ступке. Так же как и мышьяк, она плохо проводит электрический ток (стр. 443). Плавится сурьма при 630° и кипит при 1645° .

Известна также *желтая аллотропическая* неметаллическая форма, аналогичная желтому мышьяку, но еще более неустойчивая. Желтая сурьма образуется при окислении жидкого сурьмянистого водорода при -90° кислородом, содержащим озон. Эта форма даже при низких температурах быстро превращается в металлическую сурьму.

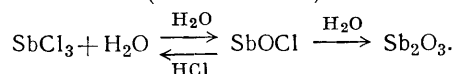
В присутствии воздуха сурьма горит при 800° , образуя белый дым окиси сурьмы(III). В порошкообразном виде она воспламеняется при соприкосновении с газообразным хлором, образуя при этом хлорид сурьмы(V). Соляная и серная кислоты не действуют на сурьму. Азотная кислота в зависимости от концентрации окисляет сурьму до окиси Sb(III) или окиси Sb(V) и соответственно до гидроокисей.

Сурьмянистый водород (стибин) SbH_3 получают таким же путем, как и мышьяковистый водород. Эти соединения очень сходны, но SbH_3 еще менее устойчив (теплота образования $\Delta H = +82 \text{ ккал/моль}$). При комнатной температуре сурьмянистый водород представляет собой газ (т. пл. $-88,5^\circ$, т. кип. -17°) с неприятным запахом. Он разлагается даже при комнатной температуре, причем особенно быстро тогда, когда стенки сосуда, в котором он содержится, шероховаты или покрыты сурьмяным зеркалом, образовавшимся в предыдущем опыте. При нагревании до 200° чистый сурьмянистый водород взрывается.

Пятно или черное зеркало сурьмы отличается от пятна мышьяка, полученного в тех же условиях (см. опыт на стр. 445), тем, что оно нерастворимо в гипохлорите натрия, в то время как пятно мышьяка легко растворяется.

Галогениды сурьмы. Хлорид сурьмы SbCl_3 легче всего получить из сульфида сурьмы (стибнита) растворением в соляной кислоте при кипении. При этом происходит выделение сероводорода. Очищают его путем перегонки (т. кип. 223°). Дистиллат кристаллизуется (т. пл. 73°) в виде прозрачной мягкой массы, похожей на сливочное масло (откуда произошло старое название «сурьмяное масло») ($d = 3,0$) и растворимой в таких органических растворителях, как сероуглерод и эфир.

Хлорид сурьмы(III) растворяется в небольшом количестве воды. При разбавлении раствора происходит гидролиз, но в отличие от хлорида мышьяка(III), когда гидролиз еще не закончился, выпадает труднорастворимый оксихлорид — *хлорид стибила (антимонила)*:



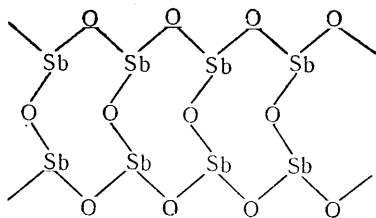
Этот характерный осадок при добавлении соляной кислоты снова растворяется. При растворении хлорида сурьмы(III) в растворах хлоридов щелочных металлов образуются кристаллические соединения, например Na_3SbCl_6 . Они представляют собой соли не выделенной в свободном состоянии кислоты H_3SbCl_6 , которая, вероятно, образуется также в растворах SbCl_3 в HCl .

Известны галогениды SbX_3 и с другими галогенами, а с фтором и хлором образуются также галогениды SbX_5 .

Хлорид сурьмы $SbCl_5$, полученный при насыщении хлорида сурьмы(III) хлором, в чистом состоянии представляет собой бесцветную жидкость. Обычно она имеет желтоватую окраску (т. пл. 4° , $d = 2,35$). При кипении (т. кип. 140°) $SbCl_5$ частично разлагается на хлорид сурьмы(III) и хлор, поэтому перегонку ведут в вакууме. При гидролизе хлорида сурьмы(V) водой образуется гидроокись сурьмы(V).

В концентрированной соляной кислоте хлорид сурьмы(V) дает комплексную *гексахлоросурьмяную кислоту* $H[SbCl_6]$, соли которой, например $K[SbCl_6] \cdot H_2O$, образуют красивые кристаллы. Известна также комплексная кислота $H[SbBr_6]$, хотя бромид сурьмы $SbBr_5$ нельзя получить. Следовательно, образование комплекса, как и в других случаях, оказывает стабилизирующее действие.

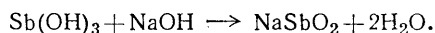
Окиси и гидроокиси сурьмы. *Окись сурьмы* с эмпирической формулой Sb_2O_3 образуется при горении сурьмы на воздухе или дегидратации гидроокиси. Как и окись мышьяка(III), Sb_2O_3 может существовать в двух кристаллических формах. Кубическая форма (минерал сенармонтит) состоит из молекул Sb_4O_6 со структурой, аналогичной структурам молекул P_4O_6 и As_4O_6 (рис. 130, стр. 433), от которых отличается только межатомными расстояниями и валентными углами. Ромбическая модификация (валентинит) содержит бесконечные двойные цепи (см. приведенную ниже формулу). Межатомное расстояние $Sb - O$ равно $2,00 \text{ \AA}$, углы между связями кислорода составляют 116 и 132° , а между связями сурьмы — 81 , 93 и 99° .



При нагревании окись сурьмы(III) становится желтой, а при охлаждении снова белеет. Плавится она при 656° и кипит при немного более высокой температуре, образуя пары, плотность которых соответствует молекулам Sb_4O_6 .

При подкислении минеральной кислотой (HCl или H_2SO_4) при низкой температуре (0°) раствора комплексного тартрата калия и сурьмы (рвотного камня) образуется объемистый осадок, обладающий свойствами геля. При осторожном высушивании содержание воды можно снизить до достижения приблизительного состава *гидроокиси сурьмы* $Sb(OH)_3$. Однако вещество легко теряет большее количество воды и в конце концов превращается в окись сурьмы(III). Этот факт заставляет сомневаться в том, что гидроокись сурьмы(III) представляет собой химическое соединение.

Окись сурьмы(III) ведет себя как кислота и как основание, т. е. имеет амфотерный характер (стр. 447). В гидроокисях щелочных металлов она растворяется, образуя стибиты (антимониты). Сتيبиты — это производные метасурьмянистой кислоты $HSbO_2$, которая не может быть выделена в свободном состоянии:



При растворении окиси сурьмы(III) в теплой серной кислоте образуется кристаллический сульфат $Sb_2(SO_4)_3$. Точно так же из раствора в азотной кислоте при упаривании выпадает нитрат $Sb(NO_3)_3$. Эти соли очень легко гидролизуются. С малым количеством воды они превращаются в основные соли, содер-

жащие одновалентный ион стибила $[\text{SbO}]^+$, например $[\text{SbO}]\text{NO}_3$. Хотя они и нерастворимы в воде, соли стибила в большом количестве воды гидролизуются дальше, образуя Sb_2O_3 .

Двойной тартрат калия и стибила $\text{K}[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, обычно называемый рвотным камнем, получают растворением окиси сурьмы(III) в кислом тартрате калия (винный камень) при кипении*. Рвотный камень образует красивые кристаллы и имеет значительно меньшую склонность гидролизываться в растворе, чем остальные соли сурьмы, что обусловлено образованием внутреннего комплекса с винной кислотой.

Окись сурьмы Sb_2O_5 образуется при окислении сурьмы азотной кислотой. В чистом виде вещество очень трудно получить, так как при высушивании гидрата, который вначале образуется в упомянутой выше реакции, происходит частичная потеря кислорода, ведущая к образованию Sb_2O_4 . Окись сурьмы(V) отличается от окисей мышьяка(V) и фосфора(V) малым сродством к воде, в которой она очень трудно растворима. Однако она окрашивает влажную лакмусовую бумагу в красный цвет, что доказывает присутствие в гидратированной окиси $\text{Sb}(\text{V})$ кислоты, вероятно $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Многочисленные попытки получить стибаты (антимонаты) с формулой M_3SbO_4 (где M — одновалентный металл), аналогичные фосфатам и арсенатам, оказались безуспешными. Полученные соединения долгое время считали дигидропиростибатами, например $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поскольку при их нагревании вода не выделялась, эта вода является не кристаллизационной, а конституционной. Позднее, при рентгеноструктурном исследовании кристаллов, было установлено, что стибат натрия имеет формулу $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и, следовательно, является производным одноосновной *гексагидрокосурьмяной кислоты* $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, в которой атом сурьмы окружен октаэдром из шести OH-групп. Можно предположить, что ион гексагидрокостибата $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ образуется из гипотетической гидроокиси $\text{Sb}(\text{OH})_5$ при присоединении иона OH^- , так же как ион хлоростибата SbCl_6^- образуется из SbCl_5 и Cl^- . Очевидно, что сурьма(V) имеет координационное число шесть по отношению к кислороду, в то время как фосфор(V) и мышьяк(V) имеют координационные числа, равные четырем.

Стибат натрия — единственная известная в настоящее время трудно-растворимая соль натрия, поэтому ее используют для определения ионов Na^+ . Она осаждается из растворов, содержащих ионы Na^+ , при добавлении раствора более растворимой соли — стибата калия. В кислом растворе соединения пятивалентной сурьмы проявляют резко выраженную склонность превращаться в соединения трехвалентной сурьмы. Поэтому они обладают окислительными свойствами, например выделяют иод из иодида калия.

Окись сурьмы Sb_2O_4 получают как из окиси $\text{Sb}(\text{V})$, так и из окиси $\text{Sb}(\text{III})$ путем продолжительного прокаливании при 900° (на воздухе). Образуется белый, почти нерастворимый в воде порошок, который при нагревании желтеет, а при охлаждении снова белеет. Рентгеноструктурные исследования показали, что эту окись можно рассматривать как соединение трехвалентной и пятивалентной сурьмы $\text{Sb}(\text{III})\text{Sb}(\text{V})\text{O}_4$.

Сульфиды сурьмы. *Сульфид сурьмы* Sb_2S_3 образуется при сплавлении обоих элементов в определенном соотношении или при осаждении соединений трехвалентной сурьмы сероводородом в кислом растворе.

Сульфид сурьмы Sb_2S_3 , осажденный из раствора, имеет красивый оранжевый цвет и служит для определения сурьмы. При нагревании в отсутствие воздуха он превращается в более устойчивую коричнево-черную модификацию, аналогичную минералу стибниту. В отсутствие воздуха Sb_2S_3 плавится при 500° , а при прокаливании на воздухе превращается в окись сурьмы Sb_2O_4 .

Сульфид сурьмы Sb_2S_5 получают так же, как и Sb_2S_3 .

* Рентгеноструктурное исследование показало, что рвотный камень содержит димерный анион $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{2-}$, где атом сурьмы имеет координационное число четыре и связан с двумя атомами кислорода двух различных молекул винной кислоты.—
Прим. ред.

Сульфиды сурьмы растворимы в сульфидах щелочных металлов и аммония, с которыми они образуют тиостибиты (тиоантимониты) и тиостибаты (тиоантимонаты), содержащие соответственно ионы SbS_3^- и SbS_4^- . Как было указано (стр. 372), при подкислении этих растворов опять образуются сульфиды сурьмы. В отличие от сульфидов мышьяка сульфиды сурьмы растворимы в соляной кислоте и нерастворимы в карбонате аммония. Однако в гидроокисях щелочных металлов они растворяются так же, как и сульфиды мышьяка.

Биохимия сурьмы. При попадании в организм через пищеварительный тракт, например в виде сурьмянистого водорода, сурьма оказывается почти такой же токсичной, как мышьяк. Слабая токсичность соединений сурьмы при приеме внутрь обусловлена очень малой растворимостью продуктов гидролиза (солей стибила), вследствие чего они не могут поглощаться стенками пищеварительного тракта. Соединения сурьмы вызывают раздражение нервов желудка, сопровождающееся рвотой.

Бенедиктинский монах XV в. Базиль Валентин в своем труде «Триумфальная колесница антимония» сообщает о том, что соединения этого металла широко применялись в медицине в эпоху ятрохимии и позже. Из них в современной фармакопее сохранился только рвотный камень, используемый в качестве рвотного средства. Однако лечение приводит к осложнениям. Современные попытки использовать соединения сурьмы вместо соединений мышьяка как лекарственные препараты и для борьбы с некоторыми тропическими паразитами оказались безуспешными.

ВИСМУТ Bi

Висмут — относительно мало распространенный элемент. Основным минералом, содержащим висмут, является сульфид висмута *висмутин* Bi_2S_3 , который в наибольших количествах встречается в Боливии и Тасмании.

Как и сурьму, висмут легко получить из его окиси путем восстановления углем. Сначала сульфид висмута прокаливанием на воздухе превращают в окись. Соединения висмута, восстанавливаемые на угле с помощью паяльной трубки, образуют белую металлическую горошину и налет желтой окиси.

Висмут (свойства см. на стр. 397) — блестящий металл белого цвета с красноватым оттенком ($d = 9,80$). Он хрупок и поэтому легко измельчается. Висмут имеет такую же кристаллическую решетку, как сурьма и мышьяк, которым он изоморфен (каждый атом решетки имеет три ближайших соседних атома на расстоянии 3,10 Å и три более удаленных соседних атома на расстоянии 3,47 Å). Он проводит электрический ток, но хуже, чем истинные металлы (1,4% по отношению к электропроводности серебра). При комнатной температуре висмут не реагирует с кислородом воздуха. При температуре красного каления горит, образуя окись Bi_2O_3 . В тонкоизмельченном состоянии висмут взаимодействует с хлором, как сурьма и мышьяк, — накаливается добела и образует хлорид BiCl_3 . При нагревании он реагирует также с бромом, иодом и серой. Висмут не растворяется в разбавленных соляной, бромистоводородной и серной кислотах (так же как и сурьма), поскольку имеет более низкий, чем водород, окислительный потенциал (см. стр. 229). При растворении в концентрированной серной кислоте он окисляется; при этом происходит образование SO_2 .

Сплавы висмута представляют интерес благодаря очень низким температурам плавления. Сплав Вуда, состоящий из 7—8 частей Bi , 4 частей Pb , 2 частей Sn и 1—2 частей Cd , плавится при 70° , т. е. ниже температуры кипения воды.

Висмутистый водород (висмутин) BiH_3 представляет собой гораздо менее устойчивый газ, чем сурьмянистый водород. В смеси с большим количеством

водорода его получают при растворении сплава Bi с Mg в соляной кислоте. При нагревании он образует черное зеркало, как мышьяковистый водород и сурьмянистый водород. От мышьякового зеркала оно отличается своей нерастворимостью в растворе гипохлорита натрия, а от сурьмяного зеркала — нерастворимостью в растворе желтого сульфида аммония.

Хлорид висмута BiCl_3 получают растворением окиси висмута(III) в соляной кислоте или металлического висмута в царской водке. Очищается он лучше всего перегонкой (т. кип. 447° ; т. пл. 262°). Образует гигроскопичные белоснежные кристаллы. Водой хлорид висмута гидролизуетсся с образованием *хлорида висмутила* BiOCl . Хлорид висмутила аналогичен хлориду стибила и так же, как и он, очень трудно растворяется. Подобными свойствами обладают также *бромид висмута* BiBr_3 и *йодид висмута* BiI_3 . Последний труднорастворим.

Галогениды висмута обладают способностью образовывать с галогенидами щелочных металлов и галогенидами аммония комплексы, например *хлоровисмутат натрия* $\text{Na}[\text{BiCl}_4]$. *Тетраиодовисмутовая кислота* $\text{H}[\text{BiI}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует нерастворимые осадки (соли) с многими алкалоидами (азотсодержащие органические соединения растительного происхождения, имеющие основной характер, например хинин, бруцин и морфин). Эти соли используются при анализе алкалоидов и в фармакопее.

Окись висмута Bi_2O_3 образуется при сгорании металлического висмута или его сульфида и при прокаливании нитрата висмута. Она представляет собой желтый порошок, который при нагревании становится коричневым, а при охлаждении снова желтеет (т. пл. 817°). Псевдокубические квадратные кристаллы имеют ионную решетку, похожую на решетки окисей металлов, в которых не различаются молекулы. В минеральных кислотах окись висмута(III) растворяется с образованием солей. В основаниях она нерастворима.

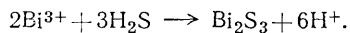
Гидроокись висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ осаждается гидроксильными ионами из растворов солей висмута в виде хлопьевидного коллоидного осадка белого цвета, который легко удерживает анионы из раствора, и поэтому очищается с трудом. При нагревании до 100° она теряет воду, приобретая приблизительный состав $\text{BiO}(\text{OH})$. Как и окись, гидроокись висмута(III) растворима в кислотах, но нерастворима в основаниях. Отсутствие кислотного характера, чем это вещество отличается от гидроокиси сурьмы, указывает на то, что висмут обладает более металлическими свойствами.

Пятивалентный висмут. При энергичном окислении гидроокиси висмута, суспензированной в растворе едкого кали, хлором или электролитическим путем получают нерастворимую аморфную соль коричневого цвета, которая образуется, вероятно, из какой-либо кислоты пятивалентного висмута. *Окись висмута* Bi_2O_5 (т. пл. 150°) при нагревании легко разлагается на Bi_2O_3 и O_2 .

Соли висмута. Высокая основность гидроокиси висмута по сравнению с гидроокисью сурьмы определяет более высокую устойчивость его солей с кислородными кислотами. Эти соли с небольшим количеством воды образуют красиво кристаллизующиеся гидраты (так же ведет себя хлорид висмута, образующий гидрат $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). С большим количеством воды соли висмута вследствие гидролиза переходят в очень труднорастворимые основные соли, содержащие *ион висмутила* $[\text{BiO}]^+$. Характерным является нитрат висмута(III), который получают растворением висмута в азотной кислоте. При упаривании раствора выпадают бесцветные белые кристаллы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которые растворяются только в воде, сильно подкисленной азотной кислотой. При разбавлении раствора выпадает *нитрат висмутила* BiONO_3 в виде блестящего белого порошка, который используется в медицине (*bismutum subnitricum*). Кроме того, из него получают другие соединения висмута. С винной кислотой висмут образует комплекс, растворимый даже в концентрированном растворе едкого натра. Этот раствор с таким восстановителем, как глюкоза, образует

черный осадок металлического висмута. Эта реакция используется в аналитической химии для определения сахаров.

Сульфид висмута Bi_2S_3 выпадает в виде аморфного нерастворимого осадка темно-коричневого цвета при пропускании тока сероводорода через кислый раствор соли висмута:



В отличие от сульфидов мышьяка(III) и сурьмы(III) сульфид висмута(III) не растворяется в сульфидах щелочных металлов. Этот аморфный сульфид со временем (при нагревании быстрее) переходит в коричнево-черную кристаллическую модификацию, идентичную природному минералу висмутину. Удлиненные призматические кристаллы встречаются в природе в виде агрегатов, похожих на стибнит, с которым они изоморфны.

Биохимия висмута. При введении внутрь организма, например при инъекции, соединения висмута очень токсичны. Для собаки смертельная доза составляет 6 мг на 1 кг веса. Однако при попадании в пищеварительный тракт соединения висмута безвредны даже в больших количествах, так как они нерастворимы и поэтому не усваиваются. Этим обусловлено применение в настоящее время основного нитрата и основного карбоната висмута в качестве кишечных дезинфектантов. Основную соль галловой кислоты (дерматол) используют как внешний дезинфектант.

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Как и в других группах периодической таблицы (VII и VI), электроотрицательность элементов V группы уменьшается с увеличением атомного номера. Первые два элемента V группы — азот N и фосфор P — типичные неметаллы, мышьяк As и сурьма Sb имеют промежуточный характер, а висмут Bi — резко выраженный металлический характер.

Свободные атомы элементов V группы имеют пять валентных электронов, два из которых занимают (см. атом азота на рис. 24, стр. 83) одну *s*-орбиталь, а остальные три — каждый по одной *p*-орбитали. Следовательно, элементы V группы могут давать два различных типа соединений: а) соединения, в которых каждая *p*-орбиталь заполняется одним электроном с образованием октета соответствующего валентного уровня; б) соединения, в которых в образовании ковалентной связи участвуют также *d*-орбитали валентного уровня и в которых имеется более восьми электронов. В первых из этих соединений элементы в соответствии с классическими представлениями называются *трехвалентными*, во вторых они считаются *пятивалентными*, но это может быть принято только условно.

Азот может давать только соединения первого типа, поскольку (как и элементы второго периода фтор, кислород, углерод и бор) в его соединениях в образовании связей могут участвовать только орбитали *L*-уровня, $2s$ - и $2p$ -орбитали (см. стр. 98). Поэтому соединения типа NX_5 не могут существовать. Ни в одном из своих соединений азот не является пятиковалентным.

Азот отличается от остальных элементов V группы также своей способностью образовывать двойные и тройные связи, используя для этого *p*-орбитали (π -связи, стр. 98), в то время как у высших гомологов азота эта возможность отсутствует. Эти высшие гомологи с O, N и S могут образовывать двойные связи, но лишь при использовании одной *d*-орбитали и только в сопряженных системах, например кислородных кислотах и дихлоридфосфорнитридах.

Отсутствие у гомологов азота способности к образованию двойных связей обусловлено, вероятно, стерическими причинами. Из-за слишком большого атомного радиуса *p*-орбитали этих атомов (например, в гипотетической структуре P — P) не могут перекрываться или перекрываются очень слабо для образования устойчивой π -связи (ср. с рис. 30, стр. 98).

Строение элементов. Только азот способен образовывать двухатомные молекулы с $\text{:N} \equiv \text{N}$: тройной связью. Их большая устойчивость доказывает наличие очень большого взаимного перекрывания обеих p -орбиталей, участвующих в образовании связей. В случае фосфора, мышьяка и сурьмы известны как молекулы тетраэдрической структуры (P_4 , As_4 и Sb_4) с постепенно уменьшающейся устойчивостью, так и металлические структуры. Висмут существует только в металлическом состоянии. Во всех этих структурах каждый атом соединен тремя простыми связями (σ -связи) с тремя идентичными атомами (см. рис. 128 и 129, стр. 427). Металлические мышьяк, сурьма и висмут изоморфны и образуют бесконечные слоистые решетки, в которых каждый атом имеет трех ближайших соседей (с которыми он связан ковалентно) и трех более удаленных соседей (см. рис. 131, стр. 443). Различие между этими двумя типами соседних атомов уменьшается от As к Bi, т. е. по мере усиления металлического характера элементов (см. стр. 451 и 454).

При высокой температуре гомологи азота образуют двухатомные молекулы P_2 , As_2 и Sb_2 . Их структура неизвестна.

Одноатомные ионы. Склонность к заполнению октета путем присоединения электронов и образованию отрицательных ионов, резко выраженная у элементов VII группы и в меньшей степени — у элементов VI группы, в данном случае еще менее характерна. Ионы N^{3-} , P^{3-} и As^{3-} существуют только в твердом состоянии в некоторых нитридах, фосфидах и арсенидах металлов. Эти соединения легко гидролизуются, образуя гидриды соответствующих элементов и окиси металлов. Неустойчивость этих ионов объясняется тем, что они обладают слишком большим избытком отрицательных зарядов (три электрона) по отношению к положительным зарядам ядер. Как уже было показано, мышьяк, сурьма и висмут проявляют все возрастающую склонность к образованию положительных ионов в растворе.

Термодинамическая устойчивость гидридов и окисей. Гидриды элементов V группы имеют следующие теплоты образования:

| | NH_3 | PH_3 | AsH_3 | SbH_3 | BiH_3 |
|------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| ΔH , ккал/моль | —11 | +6 | +43 | +35 | — |

Очевидно, что только NH_3 является экзотермичным соединением по отношению к входящим в его состав элементам, в то время как PH_3 , AsH_3 и SbH_3 (и, безусловно, в большой степени и BiH_3) эндотермичны. Следовательно, устойчивость гидридов уменьшается с ростом электроположительности элемента.

Обратная картина наблюдается у окисей, как это видно из их теплот образования ΔH (ккал/г-атом элемента):

| NO | N_2O_3 | N_2O_5 | P_2O_5 | As_2O_3 | As_2O_5 | Sb_2O_3 | Sb_2O_5 | Bi_2O_3 |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| +21,6 | +8 | +0,6* | —180 | —74 | —109 | —82 | —115 | —67 |

Поведение по отношению к кислороду, с одной стороны, азота и, с другой стороны, фосфора, мышьяка и сурьмы весьма различно. Реакции азота с кислородом являются эндотермическими, в то время как горение фосфора — одна из наиболее экзотермических реакций, известных в химии. Экзотермическими являются также реакции окисления мышьяка, сурьмы и висмута.

Эти различия объясняются, с одной стороны, большой устойчивостью молекулы N_2 по сравнению с устойчивостью остальных элементов V группы и, с другой стороны, высокой электроотрицательностью азота по отношению к этим элементам. Соединения между элементами с высокой электроотрицательностью эндотермичны (например, кислород + фтор или хлор, азот + хлор), но они экзотермичны, когда разность электроотрицательностей более резко выражена (например, кислород + иод, азот + фтор).

* Относится, как и у других окисей азота, к газообразному веществу; для твердого вещества $\Delta H = -7,4$ ккал.

Центральный атом гидридов элементов V группы имеет неподеленную пару электронов, например $:\text{NH}_3$ и $:\text{PH}_3$. Эти соединения могут присоединять протон, отщепляемый кислотой, образуя ионы *ония*, например ионы аммония NH_4^+ и фосфония PH_4^+ . Способность присоединять протон (основность) значительно уменьшается от NH_3 к PH_3 , а у AsH_3 она исключительно мала (ион арсония AsH_4^+ был обнаружен только с помощью ИК-спектров). Ион стибония, вероятно, не существует. Очевидно, что основность уменьшается одновременно с электроотрицательностью элемента.

Гидриды имеют также слабокислый характер, так как они способны образовывать соли, например NaNH_2 и NaPH_2 .

Соединения с галогенами. В таких галогенидах, как PCl_3 , AsF_3 и др., молекулы имеют форму треугольных пирамид с элементом V группы в вершине. Эти структуры легко можно представить также как тетраэдры с атомом P, As или Sb в центре и с тремя атомами галогенов в трех вершинах и с четвертой вершиной, занятой орбиталью, которая содержит неподеленную пару электронов.

В галогенидах PF_5 , PCl_5 , AsF_5 и SbCl_5 в образовании связи принимает участие и одна *d*-орбиталь (*3d*, *4d* или *5d*). [Этот факт установлен и для соединений с органическими радикалами, например $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$.] Расположение пяти атомов галогена вокруг одного центрального атома ведет к необычным молекулярным структурам (тригональным бипирамидам). Неустойчивость этих структур проявляется при переходе в твердое состояние в образовании более симметричных структур (тетраэдрических и октаэдрических), осуществляемых при необычной ионизации (стр. 431).

Окиси и кислородные кислоты. Ни в одной из своих окисей и ни в одной из кислородных кислот азот не связывает больше трех атомов кислорода. Следовательно, максимальное координационное число азота по отношению к кислороду (как и по отношению к галогенам) равно трем. По отношению к водороду (как и по отношению к радикалам, например в солях аммония NH_4^+ и $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, координационное число азота равно *четырем*. Координационное число азота по отношению к кислороду, равное трем, обусловлено резко выраженной способностью азота к образованию двойных связей $\text{N}=\text{O}$, которые стабилизируют за счет резонанса соответствующие структуры, придавая им плоскую форму. Образование подобных двойных связей (при участии *p*-орбитали) невозможно для P, As, Sb и Bi. Поэтому окиси этих элементов имеют структуры, значительно отличающиеся от структур окисей азота.

Фосфор и мышьяк в своих кислородных кислотах и их анионах имеют координационное число *четыре*, поскольку атомы кислорода расположены вокруг центрального атома тетраэдрически. Иначе ведет себя сурьма, которая проявляет по отношению к кислороду координационное число, равное *шести*, и атомы кислорода располагаются октаэдрически. Очевидно, строение этих кислородных кислот и их анионов определяется прежде всего координационным числом по отношению к кислороду и соответствующим атомам, а затем электронной конфигурацией (или их валентностью).

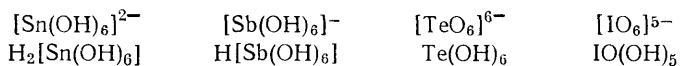
С другой стороны, координационные числа этих соединений определяются соотношением между атомными радиусами элемента и кислорода. Хотя анионы PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, безусловно, не являются ионными соединениями, приближенно их можно считать такими соединениями и применить к ним проверенные принципы типичных ионных соединений. Таким образом, соотношение радиусов ионов $\text{As}^{5+}/\text{O}^{2-}$ (стр. 122) равно 0,33, а соотношение радиусов $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ — 0,44. Первое соответствует координационному числу 4, а второе — координационному числу 6 (см. стр. 128). Строение соответствующих анионов подчиняется условию, налагаемому координационным числом: в случае ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} все четыре атома кислорода становятся эквивалентными благодаря участию *3d*- и соответственно *4d*-орбитали и делокализации электронов (см. стр. 100), в то время как в ионе $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ все шесть OH-групп связаны гибридованными $5sp^3d^2$ -орбиталями. В периодической таблице (главные подгруппы) элементы с координационными числами по отношению к кислороду, равными 3, 4 и 6, разделяются на отдельные области, как это видно из табл. 65.

Таблица 65

МАКСИМАЛЬНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕМЕНТОВ
ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ПО ОТНОШЕНИЮ К КИСЛОРОДУ

| | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|--------|
| Be | B | C | N | | | КЧ = 3 |
| Mg | Al | Si | P | S | Cl | КЧ = 4 |
| Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | |
| Cd | In | Sn | Sb | Te | I | КЧ = 6 |

Интересно сопоставить стибат-ион и сурьмяную кислоту с соответствующими анионами и кислородными кислотами элементов того же периода, что и сурьма (в максимальной степени окисления).



Только теллуровая кислота имеет формулу ортокислоты в классическом представлении (стр. 341). Йодная кислота содержит на одну молекулу воды меньше, чем гипотетическая гидроокись $\text{I}(\text{OH})_7$, а сурьмяная и оловянная кислоты содержат соответственно на одну и две молекулы больше, чем гидроокиси $\text{Sb}(\text{OH})_5$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Таким образом, все эти соединения стремятся к такой структуре, чтобы координационное число по отношению к кислороду было равно шести. Следовательно, в этих случаях координационное число определяет структуру молекул.

Координационные числа элементов V группы по отношению к галогенам иногда отличаются от их координационных чисел по отношению к кислороду. Обычно они больше в случае фтора, иногда и в случае хлора, как это видно из следующих примеров: $\text{K}[\text{PF}_6]$; $\text{K}[\text{AsF}_6]$; $\text{Na}_3[\text{AsCl}_6]$, аналогичные $\text{Na}[\text{SbF}_6]$; $\text{Na}[\text{SbBr}_6]$.

7. IV ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 66

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 6 | Углерод | C | 12,01115 | ~3500 | 3467 | IV |
| 14 | Кремний | Si | 28,086 | 1410 | 2630 | IV |
| 32 | Германий | Ge | 72,59 | 958 | 2700 | IV, II |
| 50 | Олово | Sn | 118,69 | 231,8 | 2270 | IV, II |
| 82 | Свинец | Pb | 207,19 | 327,5 | 1620 | IV, II |

УГЛЕРОД C

Распространенность в природе. Свободный углерод встречается в природе в кристаллическом состоянии в виде *алмаза* и *графита*.

Основными районами, где добывают алмазы, являются Индия (единственный источник до XVIII в., уже почти истощенный), Бразилия и Южная Африка (Конго, Берег Слоновой Кости и Южно-Африканская Республика). В Индии и Бразилии алмазы появляются в наносах некоторых рек; в Южной Африке, в районе Кимберли, они находятся в первичных месторождениях, в вулканических породах — составной части жил расплавленной магмы, просочившейся вертикально через земную кору, затем затвердевшую под очень большим давлением. Основной составной частью этих пород, названной *blue ground* из-за сине-серого цвета, является серпентин, продукт разложения оливина (ортосиликата магния) Mg_2SiO_4 под действием воды. Содержание в нем алмазов невелико: 0,1—0,5 г на 1 т. Алмазы обычно появляются в виде мелких кристаллов. Самый крупный из найденных до сих пор в Южной Африке алмазов (кулинан) весит 3024 карат*.

Обычно встречаются гораздо более мелкие алмазы. Только около 5% извлеченных алмазов достаточно чисты и могут быть использованы как украшения. Эти алмазы бесцветны, прозрачны или имеют слегка красноватый (благодаря присутствию некоторых примесей), синеватый (что очень ценно) или желтоватый (менее ценный) оттенок. Большинство южноафриканских алмазов мутны, имеют свинцовый оттенок (борт). В Бразилии встречаются также черные алмазы, содержащие некоторое количество графита (карбонадос). Они применяются для технических целей.

Графит встречается в природе в гораздо больших количествах, чем алмаз, в основном на Цейлоне, а также на Мадагаскаре, в Новой Зеландии, США и СССР. Как и алмаз, графит находится в виде включений в месторождениях силикатов (пегматиты). Природный графит иногда содержит минеральные примеси (до 20% золы).

Количества свободного углерода в породах магматического происхождения незначительны по сравнению со связанным углеродом, встречающимся в виде соединений. Углерод находится в воздухе в виде двуокиси углерода (стр. 398) и в некоторых осадочных породах земной коры, например в карбонатах — *известняке* и *мраморе* $CaCO_3$, *магнезите* $MgCO_3$, *доломите* $MgCa(CO_3)_2$ и *железном шпате* $FeCO_3$. В природе встречаются также значительные количества карбонатов органического происхождения, например *мел*, состоящий из микроскопических раковин фораминиферов, и коралловые рифы. В вулканических районах из земли выделяется двуокись углерода. Вероятно, этот газ образуется в более теплых частях земной коры в результате термического

* Единица веса, применяемая для драгоценных камней (1 карат = 0,2 г).

разложения карбонатов. Источники, содержащие CO_2 и бикарбонаты, описаны на стр. 327.

Хотя содержание углерода в земной коре (литосфера, гидросфера и атмосфера) очень невелико (0,09%, см. стр. 27), этот элемент больше других благодаря важной роли, которую он играет в живых организмах, способствовал созданию современного вида поверхности нашей планеты. Соединения углерода, входящие в состав организмов животных и растений, образовали богатые углеродом месторождения ископаемых. Они образовались в течение ряда геологических периодов из некоторых растений (возможно, и из животных) и сохранились в земной коре в отсутствие атмосферного кислорода. Различают два типа таких ископаемых: каменный уголь и асфальт. Оба исключительно важны из-за своего практического применения: они служат источником энергии (топливом) и сырьем для получения других соединений углерода.

Ископаемый, или каменный, уголь состоит не из чистого углерода, а из органических соединений сложного переменного состава, содержащих также водород, кислород, азот и серу. Уголь образовался из первичных растений в результате медленных превращений в течение очень длительных периодов вначале под действием ряда микроорганизмов (в анаэробной среде, поскольку обычное гниение в аэробных условиях приводит лишь к газообразным соединениям CO_2 , H_2O , NH_3 и H_2S), затем в результате химических реакций при высоких температурах и давлениях в земной коре. В результате таких превращений выделялся кислород (в виде H_2O и частично CO_2). Этот медленный процесс называется *обугливанием*. Так объясняется, почему уголь более древних геологических пластов богаче углеродом.

Различают три основных типа углей: каменный уголь, бурый уголь и торф. Каменный уголь — черный и блестящий; при трении на пористом фарфоре он оставляет черный след. Из многочисленных разновидностей каменных углей упомянем только антрацит с раковистым изломом и бурый уголь с обычной слоистой структурой. Бурый уголь представляет собой матовую черно-бурю массу, оставляющую на фарфоре бурый след. Торф — рыхлый коричневатый материал, содержащий большое количество воды. Известно также много промежуточных разновидностей. Лигнит — бурый уголь со слоистой структурой, встречающийся в относительно больших количествах в Карпатах. Чем моложе угли, тем больше их состав зависит от природы первичных растений: одни богаты только клетчаткой и лигнином, другие имеют большее или меньшее содержание жиров (в простейших растениях), восков или смол. Последние два компонента, химически более устойчивые, при промышленной разработке находят иногда почти неизменными (например, горный воск, извлекаемый из некоторых бурых углей). По найденным следам удалось установить виды растений, из которых образовались различные виды углей. Так, залежи антрацита и бурого угля возникли из сосудистых тайнобрачных, особенно из Equisetales (*Calamites*) и Lycoperdiales (*Lepidodendron*, *Sigilaria*). В антраците, наиболее древнем из углей, происходило более глубокое обугливание. В этих высококачественных углях с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружены кристаллы графита. Бурый уголь происходит из хвойных и пальмовых пород, а наиболее молодой — из лиственных пород. Текстура древесины хорошо видна на лигните. Торф образуется еще и в настоящее время в некоторых болотах из мха (*Sphagnum*) и других водяных растений (*Erica*, *Calluna*, *Carex*).

В табл. 67 указан приблизительный средний состав некоторых типов углей и древесины.

Таблица 67

| | Геологический период образования осадка | Содержание, % | | Элементарный состав, ^a % | | |
|----------------|---|---------------|------|-------------------------------------|-------|-------|
| | | вода | зола | С | Н | О |
| Древесина | — | 30—50 | 0,5 | 50 | 6 | 44 |
| Торф | Настоящий | 75—80 | 0,5 | 55—60 | 6 | 35—40 |
| Лигнит | Третичный | 40 | 5—15 | 50—60 | 4—5 | 25—30 |
| Бурый уголь | » | 30—60 | 3—8 | 65—70 | 5,5—6 | 20—25 |
| Каменный уголь | Угленосный | 2—4 | 2—20 | 80—90 | 4—5,5 | 4—15 |
| Антрацит | » | 2 | 2 | 95 | 2—3 | 2—3 |

^a Для сухого беззольного угля.

О содержании серы и азота в углях см. на стр. 377 и 401.

Залежи углей широко распространены, особенно в северном полушарии. Важнейшие из них находятся в СССР, США, Англии, ФРГ и КНР. В 1960 г. мировая добыча составила 3,5 млрд. тонн. Запасы до глубины 2000 м оцениваются примерно в 500 млрд. тонн.

Асфальты представляют собой смеси органических веществ в земной коре, обычно черного цвета и с характерным запахом. Они могут быть твердыми, полутвердыми и жидкими, пропитывающими неорганические породы (асфальтовые сланцы, асфальтовые глины). К числу асфальтов относится также нефть. Существуют веские доказательства, что в большинстве случаев асфальты имеют растительное происхождение. Они происходят из простейших растений (планктон), осаждавшихся на дно внутренних морей, где они претерпевали вначале превращения под действием некоторых биологических факторов в анаэробных условиях (стр. 368), а затем химические превращения. Хотя асфальты очень распространены, многие из них не представляют практического интереса, поскольку содержатся в слишком малых количествах в смеси с неорганическими веществами (меньше 50 и даже 20%), от которых они могут быть отделены лишь с трудом. Тем более важна *нефть*. Эта смесь состоит из различных углеводов — от простейших до углеводов с большими и сложными молекулами. Эти соединения изучаются в органической химии. *Асфальт* образуется из нефти путем окислительной полимеризации. В 1960 г. мировая добыча нефти составила около 1 млрд. тонн. По приближенной оценке, запасы нефти намного меньше, чем запасы углей.

Еще более редки *природные горючие газы*, содержащиеся под высокими давлениями в земной коре. Различают природные газы, состоящие из смеси метана, этана, пропана и бутана («мокрые» газы) и почти из чистого метана (99,8%) («сухие» газы). Первые сопутствуют нефти; происхождение последних до сих пор неизвестно. Крупные промышленные месторождения метана находятся лишь в США, СССР и СРР. Некоторые количества метана выделяются также в угольных шахтах.

Аллотропические модификации и свойства. Углерод существует в двух аллотропических модификациях — в виде *алмаза* и *графита*, значительно отличающихся друг от друга. Алмаз — бесцветный и прозрачный в чистом состоянии, кристаллизуется в кубической системе (правильные октаэдры, редко тетраэдры). Графит — серый и темный, кристаллизуется в гексагональной системе. Искусственно из органических соединений путем термического разложения получают различные формы черного угля. Они не имеют кристаллического вида, и долгое время их называли аморфным углем. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что угли имеют кристаллическую решетку такого же типа, как и графит, хотя по свойствам они иногда сильно отличаются от него.

Алмаз. Плотность алмаза равна 3,51. Показатель преломления имеет необычно высокое значение, что определяет сильный блеск алмаза. Показатель преломления для красного света (линия *B* спектра по Фраунгоферу) $n = 2,407$, а для фиолетового света (линия *H*) $n = 2,465$. Вследствие сильного преломления света этот драгоценный камень как бы искрится, сверкает. Алмаз — плохой проводник электрического тока и тепла.

Алмаз — самое твердое из всех известных веществ *. Поэтому в промышленности алмазы (особенно черные) применяют для резания, сверления и полирования особо твердых материалов. Алмаз можно полировать лишь собственным порошком. С другой стороны, алмаз хрупкий и его можно растереть в порошок в стальной ступке.

Кристаллическая структура алмаза была установлена одной из первых с помощью рентгеноструктурного метода Брэггом (1913). Как уже было сказано (стр. 118 и рис. 46), в решетке алмаза каждый атом углерода окружен тетраэдрически, на равных расстояниях, четырьмя другими атомами. Такое распо-

* В минералогии твердость металлов оценивается по шкале Мооса:

- | | | | | |
|----------|------------|-----------------|----------|-----------|
| 1. Тальк | 3. Кальцит | 5. Апатит | 7. Кварц | 9. Корунд |
| 2. Гипс | 4. Флюорит | 6. Полевой шпат | 8. Топаз | 10. Алмаз |

Минерал, который царапается апатитом, но царапает флюорит, имеет твердость $4\frac{1}{2}$. Минералы с твердостью 1—2 царапаются ногтем. Обыкновенное стекло имеет твердость 5. Минералы, искрящие при ударе о кусок стали, имеют твердость больше 6.

ложение атомов составляет рыхлую структуру, поскольку пространство заполнено атомами только на 34% (по сравнению с 74% в плотной упаковке шаров одинакового размера). Однако силы притяжения между атомами исключительно велики. Расстояние между двумя соседними атомами в решетке равно 1,54 Å, т. е. расстоянию между атомами углерода, связанными простой ковалентной связью. Следовательно, связи, соединяющие атомы углерода в кристалле алмаза, имеют ту же природу, что и связи в простых соединениях углерода. Атом углерода имеет четыре валентных электрона, каждый из которых образует ковалентную связь с электроном соседнего атома. Таким образом, все атомы в кристалле связаны между собой ковалентными связями. С одной стороны, этим объясняется большая твердость алмаза, а с другой — высокие температуры плавления и кипения, а также нерастворимость в любом растворителе. Действительно, для удаления одного атома углерода с поверхности решетки должны разрываться ковалентные связи.

Эта структура особого типа обусловлена также тем, что четыре валентности углерода (или точнее четыре орбитали, на которых находятся валентные электроны) имеют тетраэдрическую ориентацию. Они образуют между собой углы $109^{\circ}28'$. Вследствие такой пространственной ориентации не могут существовать простые молекулы углерода со всеми насыщенными валентностями, какими являются молекулы трехвалентных элементов, например N_2 и P_4 (об очень неустойчивых молекулах C_2 см. на стр. 496). При высокой температуре (около 4000°), когда алмаз (и графит) превращается в пары, углерод образует одноатомный газ. Равномерная ориентация всех четырех валентностей в пространстве объясняет кубическую сингонию и изотропность кристаллов алмаза (в кристалле отсутствует предпочтительное направление по отношению к другим направлениям).

Наконец, особой структурой решетки алмаза объясняется необычно малая атомная теплоемкость этого вещества ($C_p = 1,25$ вместо 6,4, как требует правило Дюлонга и Пти; см. стр. 48). Атомная теплоемкость алмаза приближается к нормальной величине только при 1000° ($C_p = 5,5$). При -186° $C_p = 0,03$, а при -227° она равна нулю. Следовательно, алмаз можно «нагревать» от -273 до -227° , не сообщая ему при этом никакой энергии. Здесь, таким образом, подтверждается при более высокой температуре теорема Нернста (стр. 190), согласно которой теплосодержание веществ становится равным нулю при $0^{\circ}K$. Как было показано на стр. 48, теплосодержание твердых веществ обусловлено движением атомов вблизи равновесных положений решетки. Атомы алмаза благодаря тесным связям друг с другом могут поглощать энергию только при высоком потенциале, т. е. при повышенной температуре.

Из двух форм углерода графит наиболее устойчив (состояние монотропии). При нагревании до высокой температуры в отсутствие воздуха алмаз превращается в графит. В процессе этого превращения выделяется 0,2 ккал/г-атом (теплота сгорания графита на 0,2 ккал меньше, чем у алмаза).

Для получения алмазов искусственным путем Муассан (1897), используя наблюдения, что расплавленное железо образует с углеродом соединение (см. раздел «Железо»), которое разлагается при охлаждении, выделил углерод в виде графита. Поскольку графит имеет намного меньшую плотность, чем алмаз (как было установлено позднее, некоторые межатомные расстояния в графите намного больше, чем в алмазе), согласно принципу Ле Шателье, можно предположить, что при очень высоком давлении углерод должен выделиться из расплава в виде алмаза. Для создания такого давления расплавленное железо, насыщенное углеродом, резко охлаждали, чтобы середина массы подвергалась сжатую затвердевшей коры. Так, после растворения железа в кислотах были получены кристаллы алмаза, величина которых не превышала нескольких десятых миллиметра. Замена железа силикатом магнезия для воспроизведения условий образования алмаза в природе не привела к лучшим результатам.

Начиная с 1955 г. алмазы получают в промышленности путем длительного нагревания графита при температуре около 3000° под давлением $100\ 000$ кг/см². Так получают алмазы черного цвета весом не больше 0,05 г, которые применяются в промышленных целях.

Алмаз имеет низкую реакционную способность. Он горит в кислороде только при 800° , превращаясь в двуокись углерода с сильным выделением света (Лавуазье). Кислоты, основания и галогены не реагируют с алмазом, но он окисляется при сплавлении с нитратом калия или содой в присутствии воздуха. Раствор гипохлорита кальция тоже его окисляет.

Природный графит имеет вид землистой или слоистой темно-серой массы с металлическим блеском, холодной и жирной на ощупь. В природе встречаются и хорошо образованные кристаллы графита в виде гексагональных листов-

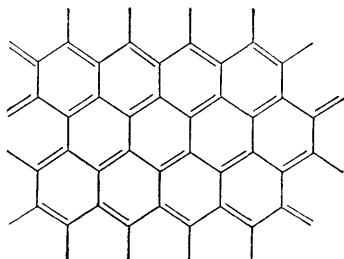
ков, легко расслаивающихся параллельно основанию. Листочки графита тонкие и гибкие и имеют очень небольшую твердость (1 по шкале Мооса). На бумаге графит оставляет серый блестящий след, поэтому его применяют для изготовления грифелей. Плотность чистого графита равна 2,25. Его температура плавления очень высокая и не может быть измерена, поскольку еще до расплавления графит возгоняется при атмосферном давлении.

В отличие от алмаза графит является хорошим проводником тепла и электрического тока, сравнимым с металлами. Коэффициент теплопроводности графита параллельно плоскости основания кристалла почти такой же, как у меди (0,85 кал/см·сек·град). Монокристаллы графита имеют электропроводность, вдвое превышающую электропроводность ртути.

Структура графита была установлена методом дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом порошке (Дебай и Шеррер, 1917) (стр. 112). Как было показано раньше (стр. 121), в кристалле графита атомы расположены в параллельных бесконечных плоскостях. Атомы углерода в каждой плоскости занимают вершины правильных шестиугольников. Каждый атом имеет в качестве ближайших соседей три атома, расположенные в той же плоскости и симметрично по отношению к нему на расстоянии 1,42 Å. Атомы одной плоскости связаны друг с другом ковалентными связями. Плоскости расположены так, что каждый атом в плоскости совмещается с центрами шестиугольников двух соседних плоскостей. Расстояние между двумя параллельными плоскостями равно 3,4 Å. Таким образом, две кристаллографически идентичные плоскости находятся друг от друга на расстоянии 6,8 Å, представляющем период идентичности в направлении оси *c* кристалла (перпендикулярно плоскости основания).

Большое расстояние между двумя атомными плоскостями кристалла показывает, что эти плоскости связаны лишь очень слабыми силами притяжения (вандерваальсовыми силами). С одной стороны, этим объясняется легкость расщепления кристаллов параллельно основанию, а с другой стороны — их небольшая твердость; при нажиме плоскости сначала скользят друг по другу, а затем рвутся одна за другой. Если было бы возможно исследовать кристаллы графита в направлении, параллельном оси *c*, то их твердость, вероятно, была бы сравнима с твердостью алмаза. Смазывающие свойства графита обусловлены легкостью скольжения атомных плоскостей по отношению друг к другу.

Как было сказано выше, все атомы одной плоскости связаны между собой ковалентно. Поскольку каждый атом имеет лишь трех соседей, четыре электрона каждого атома образуют с электронами соседних атомов две простые связи и одну двойную связь. Часть атомной плоскости в кристалле графита может быть изображена следующим образом:

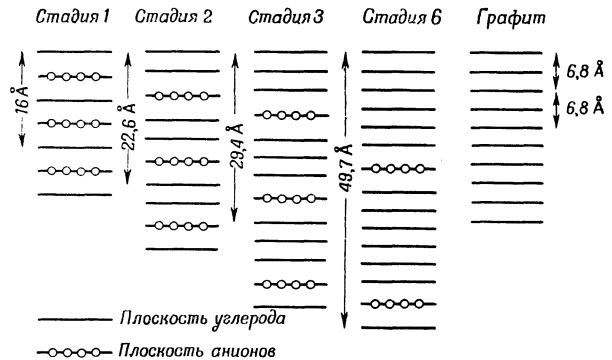


(здесь указаны лишь связи; атомы должны располагаться в вершинах шестиугольников). Как известно, двойная связь состоит из комбинации двух типов связей — σ и π . В подобной структуре электроны, образующие π -связь, могут смещаться, так что каждая простая связь становится двойной, и наоборот. Другими словами, приведенная формула — лишь одна из возможных предельных структур. Кроме нее может существовать и много других, в которых двойные связи меняются местами с некоторыми из простых связей. Другими словами, в такой плоскости атомов происходит резонанс, в результате которого связи между атомами становятся тождественными и каждая связь на $1/3$ приобретает характер двойной связи (стр. 99). Эта теория получает сильное подтверждение тем, что все меж-

атомные расстояния в плоскости равны и имеют промежуточное значение между значениями для простой связи (1,54 Å) и двойной связи (1,33 Å) (стр. 125); измеренное расстояние, равное 1,42 Å, соответствует длине связи на $\frac{1}{3}$ двойной между двумя атомами углерода (Л. Полинг).

Тот факт, что резонанс происходит между большим числом предельных структур, обуславливает исключительно большую подвижность π -электронов, во много раз превышающую подвижность в обычных сопряженных молекулах. Эти электроны почти не локализованы у определенных атомов углерода, а становятся общими для всех атомов в плоскости, образуя «электронный газ», точно так же, как в металлической решетке. Различие состоит лишь в том, что металлическая решетка трехмерна, а решетка графита двухмерна. Этим объясняются как высокая электропроводность, так и непрозрачность графита.

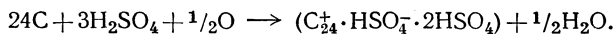
Применение графита во многих случаях основано на его электропроводности (коллекторы для динамомашин, электроды, проводящие порошки для



Р и с. 132. Структура кислого сульфата графита («синего графита»).

гальванопластики) и очень высокой температуре плавления (графитовые тигли, изготовленные с небольшой добавкой глины). Реакционная способность графита больше, чем у алмаза (например, температура воспламенения в кислороде равна примерно 700°), но меньше, чем у черного угля.

Интерстициальные соединения (соединения включения) графита образуются при включении атомов или ионов между слоями раздвигающейся решетки. Например, если графит обрабатывать сильным окислителем (HNO_3 , CrO_3 , KMnO_4 и др.) в концентрированной серной кислоте, то получают продукт темно-синего цвета состава «кислого сульфата графита». Эту реакцию можно представить следующим уравнением, в котором подразумевается, что атомы углерода все время остаются в твердой фазе при таком же расположении, что и в исходной решетке (*топохимическая реакция*):



Следовательно, окислитель вырывает электроны из решетки графита. При этом атомные плоскости превращаются в двухмерные многовалентные бесконечные катионы, у которых положительные заряды расположены по возможности наиболее регулярно. Анионы HSO_4^- (сопровождаемые молекулами неионизированной серной кислоты) распределяются равномерно и проникают между плоскостями, обеспечивая электронейтральность. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что это соединение содержит один слой анионов между каждым бесконечным слоем атомов углерода. При этом период идентичности графита увеличивается от 6,8 (см. выше) до 16 Å (стадия 1 на рис. 132). Кислый сульфат графита, называемый синим графитом, легко гидролизуется, выделяя серную кислоту и снова превращаясь в графит. Гидролиз может происходить в несколько стадий. На стадии 2 (рис. 132) выделяется половина слоев анионов, а на стадии 3 — две трети. Интересен факт, что при переходе со стадии 2 в стадию 3 анионы меняются местами между слоями атомов углерода решетки графита, что указывает на большую подвижность электронов в графите. Это следует также из того факта, что кусок синего графита (стадия 1) можно восстановить до стадии 2, создавая электрический контакт между этим куском и куском графита, погруженным в концентрированную H_2SO_4 , в то же время кусок графита переходит в стадию 2. Итак, кусок графита переносит электроны к синему графиту.

При обработке сульфата графита дымящей азотной кислотой ионы HSO_4^- замещаются ионами NO_3^- и образуется нитрат графита. Аналогично при обработке 70%-ной хлорной кислотой образуется перхлорат графита. Путем взаимодействия графита с фтором при 400° получен *фторид графита (фторид углерода)* состава $(\text{CF})_n$, в котором, как удалось доказать, плоскости атомов углерода остаются неизменными и между ними внедряются атомы фтора. Аналогичную структуру имеет окись графита состава $(\text{C}_3\text{O})_n$, которая образуется при окислении графита суспензией хлората калия KClO_3 в смеси серной

и азотной кислот. При нагревании эти соединения разрушаются, частично восстанавливая решетку графита и частично переходя в молекулярные фториды (например, CF_4) или в окислы углерода. Следует отметить, что графит может интерстициально поглощать при 400° и атомы сильно электроположительных металлов (Na, K, Rb и Cs). Были идентифицированы красноватое (C_8K) и синевато-черное (C_{16}K) соединения. Следовательно, углеродные слои графита могут фиксировать электроны и выполнять функцию анионов.

Черный уголь. Искусственным путем при разложении многих органических веществ при высокой температуре (обугливание) получают различные типы углей, используя при этом разные исходные вещества и методы получения. Эти угли содержат большие или меньшие количества примесей, сильно влияющих на их свойства. Будут рассмотрены основные типы черного угля, имеющие техническое значение.

Древесный уголь получают термическим разложением древесины при относительно низкой температуре в отсутствие воздуха. Древесный уголь — рыхлый материал (плотность 1,45—1,55), в котором еще сохранилась волокнистая структура древесины. Он имеет относительно высокую реакционную способность. Температура зажигания равна примерно 300° . Зажженный древесный уголь горит без пламени. Содержание золы в нем небольшое — около 1%. Древесный уголь (без золы) содержит 94% C, 0,7% H, остальное — O и N.

Кокс — твердый продукт, остающийся после прокаливания каменного угля при 1000 — 1200° в отсутствие воздуха. При коксовании, как и при сухой перегонке древесины, из исходного материала выделяется большая часть водорода, кислорода и азота (см. стр. 461). В среднем кокс (без золы) содержит 95% C, 1% H, 3% O и 0,5—1% N. Его плотность достигает 2. Кокс (металлургический) — более плотный и твердый и менее реакционноспособный, чем древесный уголь; горит он также с большим трудом (температура зажигания 700°).

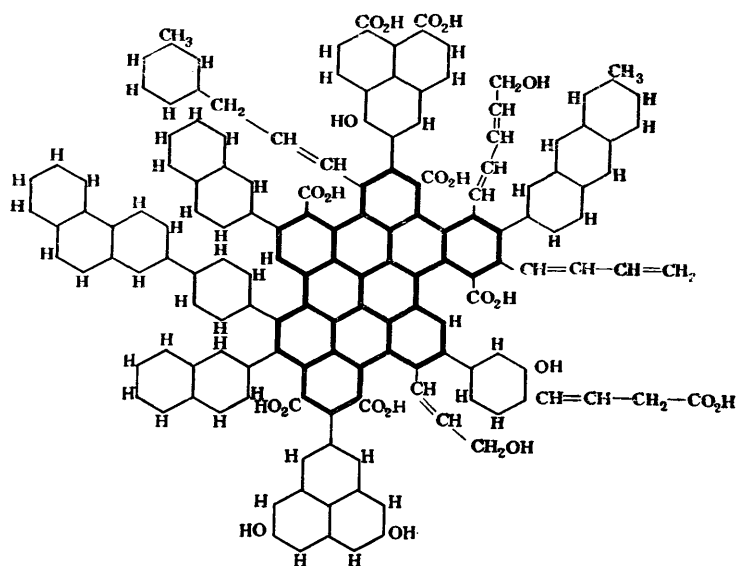
Сажу получают при термическом разложении в газовой фазе некоторых летучих органических веществ, обычно при горении с недостаточным количеством воздуха. Сажа образуется при неполном сгорании дегтя, нафталина и некоторых продуктов перегонки нефти (дизельного топлива) или ацетилена. Однако сажу самого лучшего качества получают из метана. Сажа оседает в трубах, через которые проходят топочные газы. Наиболее тонкая сажа оседает в каналах, более отдаленных от топки. Сажу применяют для приготовления типографских красок, в качестве наполнителя для автомобильных покрышек и камер (содержащих до 30% этого продукта). Сажа не является чистым углеродом; она содержит летучие вещества, адсорбированные частицами угля или химически связанные с ними. Этим объясняется повышение температуры зажигания после нагревания в отсутствие воздуха от 370 — 475 до 900° .

Ретортный уголь оседает на очень горячей поверхности реторт, в которых перегоняют уголь в производстве светильного газа, и образуется при термическом разложении ряда летучих органических соединений (ароматические углеводороды из дегтя). Этот плотный и твердый уголь ($d = 1,9$ — $2,0$) почти не содержит летучих компонентов и хорошо проводит электрический ток. Поэтому раньше его применяли для изготовления электродов.

Угольные электроды, широко применяемые в химической промышленности (при получении хлора, соды, карбида кальция), металлургии (в производстве алюминия, ферросилиция и в металлургических печах) и в электротехнике (электрические цепи, дуговые лампы), изготавливают из углей, бедных золой и летучими веществами (нефтяной кокс, некоторые антрациты). Тонкоизмельченный уголь смешивают с органическим связующим (деготь, нефтяная смола), образовавшуюся массу загружают в формы и затем нагревают в течение нескольких суток при 1400 — 1600° в печах с газовым обогревом. Так получают плотный материал, хорошо проводящий электрический ток. Для некоторых целей такой материал опять нагревают, пропуская через него сильный электрический ток; при этом он в той или иной степени превращается в графит.

Черный уголь можно превратить в *искусственный графит* (*электрографит* или *графит Ачесона*), используя для этого промышленный способ, разработанный в Ниагаре (1896). Этот способ основан на нагревании смеси угля и окиси кремния(IV) в электрической печи. При восстановлении окиси кремния(IV) сначала образуется кремний, который с углеродом дает карбид кремния SiC. При высокой температуре электрической дуги (выше 2250°) карбид кремния диссоциирует на графит и летучий кремний, который опять может соединяться с углеродом в более холодных частях печи. Таким путем небольшое количество кремния может превратить много угля в графит. Следовательно, этот способ является перекристаллизацией угля в твердой фазе, катализируемой кремнием.

Структура черных углей. Интерференционные спектры рентгеновских лучей для всех видов черных углей идентичны соответствующим спектрам графита. Таким образом, во всех этих веществах существует ряд плоскостей атомов углерода, расположенных параллельно, как в графите.



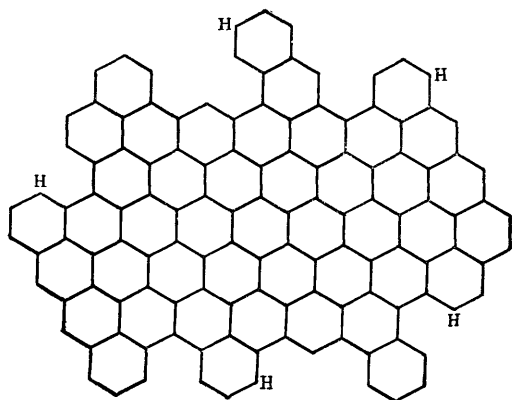
Р и с. 133. Схематическое изображение одной плоскости в кристаллите черного угля, полученном при 400°.

Однако на основании рентгеновских спектров можно заключить, что эти кристаллы графита исключительно малы: их размеры не превышают 20—40 Å. Этим объясняется, почему при исследовании всех видов черного угля обычными методами (не считая рентгеноструктурного анализа) не обнаруживается кристаллическая структура. Кроме того, мельчайшие кристаллы или кристаллиты черного угля ориентированы случайно по отношению друг к другу и образуют нерегулярные агрегаты.

В результате рентгеноструктурных исследований (Г. Л. Райли, 1937) были уточнены структуры черных углей. Изучалось много типов углей, полученных из одного того же сырья (клетчатка) при различных температурах — от 400 до 1300°. Было установлено, что во всех образцах угля число параллельных плоскостей в кристаллитах одинаково (в среднем 4—5), но размеры плоскостей увеличиваются с температурой. При 400° число атомов углерода в одной плоскости в среднем равно 38, а число шестиугольников — 11; при 600° плоскости в среднем содержат 72 атома углерода и 24 шестиугольника, а при 700° — 88 атомов углерода и 30 шестиугольников. В углях, полученных при температуре выше 700°, диаметр плоскостей увеличивается уже медленнее; при 1300° уголь содержит в одной плоскости в среднем 122 атома углерода и 44 шестиугольника. Кристаллиты растут за счет присоединения атомов углерода сбоку к плоскостям составляющих их атомов. Это объясняется наблюдением, что в углях, полученных при температуре ниже 700°, кристаллиты окружены большим числом атомов С, Н и О, которые расположены в решетке не регулярно, а образуют углеводородные и кислотные группы, связанные ковалентно концевыми атомами каждой плоскости атомов. Подобная плоскость атомов в кристаллите черного угля, полученном при 400°, схематично показана на рис. 133 (шестиугольники самого кристалла,

принадлежащие параллельным плоскостям, изображены жирнее). Когда повышают температуру, концевые неупорядоченные группы частично отщепляются в виде CO_2 , H_2 , метана, бензола, нафталина и других соединений, находящихся в дегте, а частично претерпевают перегруппировки, в результате которых атомы углерода присоединяются к атомным плоскостям кристаллитов, увеличивая их диаметр. Так продолжается до тех пор, пока не установится конечное состояние, изображенное на рис. 134. Мы видим, что лишь немногие из концевых атомов плоскостей связаны с посторонними атомами (H), причем большинство этих концевых атомов остается со свободными валентностями. После исчезновения неупорядоченных атомов, разделяющих кристаллиты, кристаллиты соприкасаются и соединяются ковалентными связями. Так объясняется тот факт, что кокс, полученный при температуре выше 700° , становится электропроводным и одновременно резко возрастает его механическое сопротивление сжатию по сравнению с коксом, полученным при более низких температурах. При еще более высоких температурах (1500°) кристаллиты начинают ориентироваться так, что их плоскости становятся параллельными. Этот процесс завершается только выше 2000° , когда уголь полностью превращается в графит.

Активированный уголь. Уже давно (Шееле, 1777) было известно свойство древесного угля поглощать большие количества газа. Позднее для обесцвечивания растворов стали



Р и с. 134. Кристаллит черного угля, полученный при 1300° .

использовать угли, полученные при прокаливании костей или крови в отсутствие воздуха, иногда в присутствии соды (животный уголь). В настоящее время в качестве сырья применяют только древесину. Особенно хороший уголь для поглощения газов получается из твердой скорлупы плодовых косточек и в особенности кокосовых орехов, но хорошие активированные угли удалось получить также из обычной древесины. Старый способ состоял в пропитке древесины раствором хлорида цинка (водоотнимающее средство) и ее обугливания. Более новый способ «активирования газами» основан на взаимодействии угля (обычно в другой части той же печи, в которой происходит обугливание) при $800\text{--}1200^\circ$ с газообразными веществами, реагирующими с углеродом (например, O_2 , CO_2 и чаще всего H_2O). Они, с одной стороны, удаляют все неориентированные группы атомов вокруг кристаллитов (см. выше) и, с другой стороны, создают в частицах угля узкие каналы или глубокие поры. Полученный таким образом уголь приобретает огромную внутреннюю поверхность ($300\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ угля). Эта большая поверхность определяет способность активированного угля *адсорбировать* на своей поверхности газы или вещества из растворов.

Опыты. а) При пропускании тока воздуха через промытую склянку, заполненную бензолом, воздух увлекает пары бензола. Ток воздуха пропускают через стеклянную трубку диаметром около 2 см, в которой находится слой активированного угля высотой около 10 см (уголь крупнозернистый, но с узкими порами, подходящий для адсорбции газов). Через уголь проходит лишь воздух, а бензол удерживается. После насыщения угля бензолом, что обнаруживается по появлению запаха, эту трубку соединяют с концом холодильника и через уголь пропускают пары воды. Пары увлекают бензол, который вместе с водой конденсируется в холодильнике. Уголь после высушивания в сушильном шкафу при 120° можно использовать снова.

б) Повторяют описанный выше опыт, заменив воздух током водорода, который поджигают на конце оттянутой трубки. Вначале пламя водорода не светится; в момент насыщения угля, когда бензол достигает пламени, оно становится светящимся.

в) Красное вино энергично встряхивают с небольшим количеством обесцвечивающего угля (порошок активированного угля, но с более широкими порами) и затем фильтруют через бумагу. Получается бесцветный, как вода, фильтрат.

Если некоторое количество активированного угля внести в сосуд, наполненный газом, то часть газа адсорбируется на угле до установления равновесия.

1. Количество адсорбированного газа тем больше, чем ниже температура.

2. При постоянной температуре количество газа, удерживаемое углем (или другим твердым адсорбентом), тем больше, чем выше давление. Равновесие подчиняется эмпирическому уравнению (изотерма Фрейндлиха)

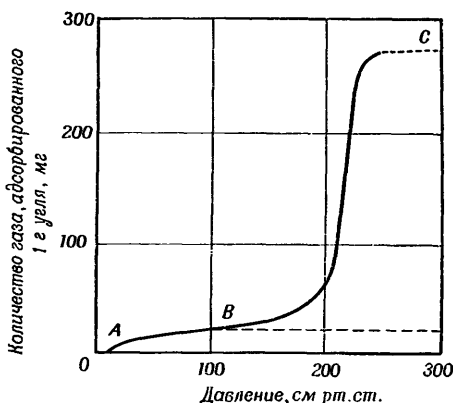
$$\frac{x}{m} = ar^b,$$

где x — вес газа, адсорбированного m граммами твердого вещества при давлении r ; a — константа, характерная для твердого адсорбента; b — константа (меньше единицы), характерная для поглощенного газа. Так, при адсорбции газов углем b равна 0,44 для NH_3 , 0,39 для CO_2 и 0,12 для CHCl_3 .

Уравнение будет справедливо также для растворов, если в него вместо r ввести равновесную концентрацию c поглощенного вещества.

3. Приведенное выше уравнение применимо только для небольших давлений (участок АВ кривой рис. 135). В этих условиях происходит истинная адсорбция, т. е. поверхность угля покрывается мономолекулярным слоем молекул адсорбированного вещества.

Р и с. 135. Адсорбция и капиллярная конденсация на активированном угле.



При повышении давления количество вещества, связанного углем (участок ВС кривой), резко увеличивается. Это происходит лишь в том случае, если вещество может превращаться в жидкость при соответствующей температуре, т. е. когда его критическая температура выше рабочей температуры. Превращение вещества в жидкость происходит в порах угля (капиллярная конденсация).

| Газ | Количество газа, адсорбированного 1 г угля при 15°, см ³ | Критическая температура газа, °С | Температура кипения, °С |
|-------------------|---|----------------------------------|-------------------------|
| Азот | 8,0 | —147 | —195 |
| Кислород | 8,2 | —118 | —182 |
| Окись углерода | 9,3 | —140 | —190 |
| Двуокись углерода | 47 | +31 | —78 |
| Хлор | 234 | +144 | —34 |
| Фосген | 440 | +183 | +8 |

Первые три газа, указанные в этой таблице, удерживаются углем при комнатной температуре только вследствие адсорбции, последние три удерживаются и за счет капиллярной конденсации. Как мы видим, количество удерживаемого вещества тем больше, чем выше молекулярный вес, температура кипения и критическая температура газа. При температуре жидкого воздуха вследствие капиллярной конденсации уголь удерживает и постоянные газы, например N_2 , O_2 и CO . Это явление используют для создания высокого вакуума. Соответствующий сосуд, частично эвакуированный с помощью насоса, соединяют с трубкой с активированным углем, охлажденным жидким воздухом, чтобы адсорбировать газы, которые не мог отсосать насос. Из смеси газов и паров активированный уголь удерживает значительные количества газа с более высоким молекулярным весом, как было показано в описанном выше опыте на примере смеси воздуха и паров бензола. Уголь, применяемый в противогазах, не задерживает окись углерода, молекулярный вес и критическая температура которой того же порядка, что и у газов, содержащихся в воздухе, но он удерживает вещества с более высоким молекулярным весом.

Помимо применения в противогазах, активированный уголь используют также для отделения газов с высоким молекулярным весом от газов с меньшим молекулярным весом; например, пропан, бутаны и пентаны (газолин) отделяют от метана и этана, в смеси с которыми они находятся в нефтяных газах (см. стр. 462). Кроме того, активированный уголь применяют для обесцвечивания массы в сахарном производстве, растительных масел и многих растворов в лаборатории. Наконец, благодаря своей развитой поверхности активированный уголь может служить как неспецифический катализатор в реакциях между газами (см. примеры на стр. 350, 387 и 493).

УГЛЕВОДОРОДЫ

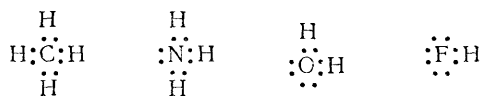
Соединения углерода с водородом сильно отличаются от гидридов элементов VII, VI и V групп, описанных выше, как по строению, так и своим химическим поведением. Химический характер углеводородов можно определить коротко по сравнению с характером гидридов следующим образом:

1. Углеводороды являются ковалентными соединениями. Углерод имеет резко выраженную способность образовывать ковалентные связи. Углерод имеет четыре электрона в своей валентной оболочке (оболочка L). Например, они образуют четыре ковалентные связи с четырьмя атомами водорода. В результате образуется простейший углеводород метан CH_4 . Углерод четырехвалентен в большинстве своих соединений и с другими элементами (Кекуле, 1858). Все четыре валентности углерода равноценны (sp^3 -гибридизация; см. стр. 96) и симметрично направлены в пространстве. Следовательно, молекула метана имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — атомы водорода. Углы между двумя валентными связями равны $109^\circ 28'$, как и в кристалле алмаза. Благодаря симметричной форме молекулы электрический дипольный момент метана равен нулю (стр. 105).

Ион C^{4+} (который имеет электронную конфигурацию гелия) не существует; атом углерода не может терять четыре электрона, так как для этого необходима слишком большая энергия.

Ион C^{4-} с октетом неона существует только в твердом состоянии (он похож на ион N^{3-} ; стр. 399). Оба эти иона при гидролизе (реакции с ионами H^+ воды) дают соответствующие гидриды CH_4 и NH_3 . Однако ион C^{4-} появляется намного реже, чем N^{3-} (в действительности лишь в карбидах двух металлов — бериллия и алюминия; стр. 501). Ион O^{2-} , который также существует только в твердом состоянии, дает при гидролизе ион OH^- (стр. 340). В ряду C^{4-} , N^{3-} , O^{2-} , F^- только ион F^- устойчив в водном растворе.

2. Углеводороды (типа метана, называемые насыщенными углеводородами) не имеют кислотного характера; другими словами, они не способны отдавать протоны подходящим акцепторам. Рассматривая ряд гидридов элементов второго периода периодической таблицы



видим, что фтористый водород легко отдает один протон молекуле воды, образуя ионы F^- (и H_3O^+). Молекулы воды имеют значительно меньшую склонность отдавать один протон другим молекулам воды, образуя ионы OH^- (и H_3O^+). Константа равновесия этой реакции очень мала (см. стр. 250). Аммиак и метан не отдают протонов в водном растворе. Однако в аммиаке путем взаимодействия с металлическим натрием один протон может быть замещен ионом Na^+ ; при этом образуется амид натрия NaNH_2 (стр. 404). Такая реакция невозможна в случае метана. Сила кислоты оценивается также по гидролизу его солей: чем слабее кислота, тем в большей степени гидролизуются ее соли. Так, найдено, что ионы F^- и OH^- устойчивы в водном растворе, ион NH_2^- немедленно соединяется с ионом H^+ воды, образуя NH_3 , но он может существовать в растворе в жидком аммиаке (NaNH_2 растворяется и ионизи-

руется в NH_3), в то время как ион CH_3^- весьма неустойчив. Органическое соединение метилнатрий CH_3Na взаимодействует с водой и с аммиаком со взрывом, отбирая один протон и образуя наряду с NaOH и соответственно NaNH_2 метан CH_4 .

Большое изменение кислотности в ряду CH_4 , NH_3 , H_2O , HF обусловлено увеличением положительного заряда ядра центрального атома от шести (углерод) до девяти (фтор; см. стр. 84—85). Все эти четыре гидрида содержат одинаковое число электронов в своих молекулах (10), т. е. они изоэлектронны. Центральный атом тем сильнее притягивает электроны вокруг себя и тем больше отталкивает протоны, чем выше его положительный заряд. С другой стороны, чем сильнее электроны притягиваются к центральному атому, тем слабее они притягивают связанные с ними протоны, и те могут легче отрываться.

3. Углеводороды не имеют также основного характера. Основные свойства аммиака и воды обусловлены неподеленными парами электронов соответствующих молекул (стр. 94 и 245). Ни метан, ни другие углеводороды не имеют неподеленных пар электронов, способных образовывать координационные связи.

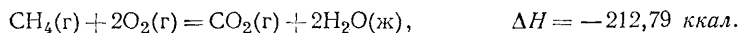
Нейтральный характер, т. е. отсутствие способности образовывать положительные или отрицательные ионы, соответствует положению углерода в середине периодической таблицы — между электроположительными элементами, расположенными в левой части, и электроотрицательными элементами, расположенными в правой части этой таблицы.

4. Нейтральный характер вместе со способностью образовывать ковалентные связи определяет *исключительное свойство атомов углерода — их возможность соединяться друг с другом* практически в бесконечном числе, образуя самые разнообразные цепи из атомов углерода (основные типы цепей описаны ниже).

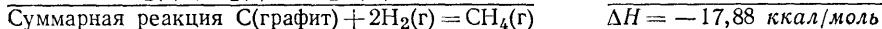
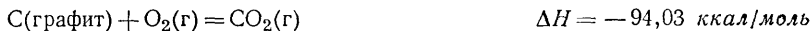
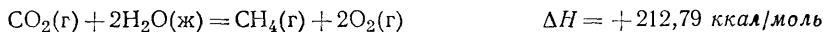
Элементы VII, VI и V групп периодической таблицы обладают этим свойством лишь в ограниченной степени. Кроме молекул неметаллов, известны лишь следующие соединения, содержащие связанные между собой атомы одинакового вида: H_2O_2 , H_2S_2 , полиотионовые кислоты, N_2H_4 , HN_3 и P_2H_4 , а также гидриды кремния, германия и бора. Большинство этих соединений неустойчиво (некоторые эндотермичны). Они имеют высокую химическую реакционную способность (являются сильными окислителями или сильными восстановителями) и способны превращаться в более простые гидриды, вещества или окиси. Можно видеть, что число одинаковых атомов, которые могут соединяться друг с другом, в этих соединениях невелико. Наоборот, известны углеводороды, которые содержат тысячи атомов углерода, соединенных между собой в молекуле ковалентными связями.

5. Очень большая *устойчивость* и невысокая *реакционная способность* углеводородов по сравнению с гидридами других элементов обусловлены главным образом исключительной *инертностью* ковалентных связей углерода, а не высокими энергиями образования. Вместе с электронейтральностью это определяет те химические свойства углеводородов и других органических соединений, которыми они значительно отличаются от неорганических соединений.

Теплоты образования углеводородов (и других органических соединений) определяются теплотами сгорания (поскольку все органические соединения горят, входящий в их состав углерод превращается в CO_2 , а водород — в H_2O). В качестве примера проведем подобный расчет для метана:



Применяя закон Гесса (стр. 183), получаем



Таким образом, метан — экзотермичное соединение; этан C_2H_6 тоже экзотермичен ($\Delta H = -20,2$ ккал/моль). Ненасыщенные углеводороды эндотермичны, например этилен $CH_2 = CH_2$, бензол C_6H_6 и ацетилен $HC \equiv CH$ (ΔH равна 12,6; 20,0 и 55,6 ккал/моль соответственно). Тем не менее этан и бензол не способны диссоциировать на элементы и лишь ацетилен в определенных условиях разлагается на элементы со взрывом.

Большая инертность связей углерода проявляется также в отсутствии реакционной способности углеводородов по отношению к различным элементам и соединениям. Например, они весьма устойчивы к действию кислорода, с которым большинство углеводородов реагирует лишь при высокой температуре, чем сильно отличается от других гидридов (PH_3 , SiH_4 и т. д.).

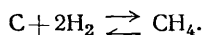
Как было указано на стр. 266, инертность этих связей обусловлена высокой энергией активации, необходимой для их разрыва. Благодаря этой инертности могут существовать и устойчивы до относительно высоких температур некоторые органические молекулы сложного строения, не сравнимые в этом отношении с соединениями других элементов.

Из-за инертности связей возможны также многочисленные реакции углеводородов (и других органических соединений), чем они отличаются от неорганических соединений.

Метан. Простейший углеводород — метан CH_4 , как уже отмечалось

| | |
|-------------------------------|--------|
| Т. пл., °C | —182 |
| Т. кип., °C | —161 |
| d (0°, 760 мм рт. ст.), г/л | 0,7168 |
| $T_{крит}$, °C | —82,5 |
| $P_{крит}$, атм | 45,7 |

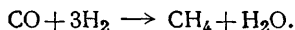
(стр. 462), встречается в природе в больших количествах. Метан можно синтезировать путем прямого взаимодействия элементов:



Эта реакция гетерогенного катализа протекает на поверхности металлического железа или никеля, покрытой тонким слоем углерода или тщательно смешанной с углем. Образование метана из элементов — экзотермическая реакция, и равновесие смещается тем больше вправо, чем ниже температура (принцип Ле Шателье). Равновесная смесь содержит при различных температурах следующие количества метана и водорода:

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t , °C | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 800 |
| CH_4 , % | 66 | 53 | 41 | 30 | 21 | 15 | 7 |
| H_2 , % | 34 | 47 | 59 | 70 | 79 | 85 | 93 |

Метан образуется также при гидролизе некоторых карбидов металлов (стр. 502) и при пропускании смеси окиси углерода и водорода над пирофорным металлическим никелевым катализатором, полученным при восстановлении окиси никеля водородом (Сабатье *, Сандеран):



Двуокись углерода можно восстановить аналогичным образом, но при более высокой температуре. Другие методы получения метана из органических веществ описаны в учебниках органической химии. Представляет интерес биохимическое образование метана из различных органических веществ (например, из клетчатки) при действии некоторых анаэробных микроорганизмов, например в болотах (Алессандро Вольта, 1776).

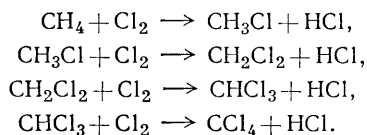
* Поль Сабатье (1854—1941), родился в Каркассоне. Был препаратором у Берто в Коллеж де Франс в 1877 г., доцентом в Университете Бордо, затем профессором Тулузского университета (1884). Открытое им каталитическое гидрирование с восстановленным никелевым катализатором (1899) стало одним из важнейших методов органической химии. Лауреат Нобелевской премии 1912 г.

Метан — газ легче воздуха (см. выше таблицу с физическими константами). Его молекулы не ассоциированы. В воде метан почти нерастворим.

При повышенном давлении метан образует с водой кристаллический гидрат состава $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стр. 336). При быстром нагревании в гомогенной газовой фазе метан не претерпевает изменения вплоть до температуры около 1000° . Выше этой температуры он разлагается на ацетилен и водород. Однако при более низкой температуре на стенках сосуда или трубки происходит его диссоциация на углерод и водород, приводящая к указанному выше равновесию.

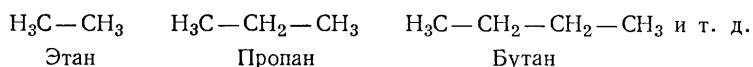
Температура воспламенения метана на воздухе очень высокая (выше 600°) и мало изменяется в зависимости от условий. Смеси метана с воздухом, содержащие от 5 до 15 об. % метана, взрываются. Особенно велика опасность взрывов метана в угольных шахтах.

Метан не реагирует с кислотами и основаниями и вообще имеет очень низкую реакционную способность. Метан соединяется с хлором в результате фотохимической реакции, протекающей по цепному механизму (стр. 291) с образованием хлорпроизводных:

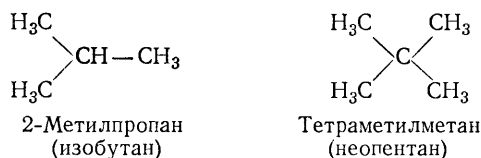


Реакции подобного типа называются *реакциями замещения*.

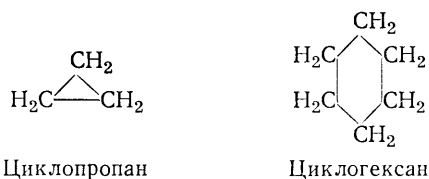
Углеводороды с многоатомными цепями. Атомы углерода способны соединяться друг с другом одной или двумя своими валентностями, соединяясь при этом другими валентностями с атомами водорода. При этом образуются углеводороды с *неразветвленными* (нормальными) *цепями*, например



Некоторые атомы углерода могут соединяться с другими атомами углерода тремя или всеми четырьмя валентностями. Так образуются углеводороды с *разветвленными цепями*, например



Соединения этого класса называются *насыщенными углеводородами*, *алканами* или *парафинами*. Последнее название характеризует их невысокую реакционную способность. С точки зрения химических свойств этим соединениям аналогичны *циклопарафины*, в которых цепи из трех или более атомов углерода соединяются своими концами, образуя кольца или циклы:



Благодаря тетраэдрической ориентации валентностей углерода нормальные цепи совсем не прямые, а имеют форму ломаной линии. Атомы углерода могут

вращаться вокруг ковалентных связей между ними, так что форма цепей углеводородов в жидком или твердом состоянии непрерывно изменяется при столкновениях с другими молекулами. В твердом состоянии углеводороды с нормальной цепью имеют зигзагообразную форму, как это было установлено для кристаллов парафинов методом рентгеноструктурного анализа. В случае циклических углеводородов, например у циклопропана, углы между валентными связями могут сильно отклоняться от тетраэдрического значения $109^{\circ}28'$. Расстояние между двумя атомами углерода, соединенными простой ковалентной связью, равно $1,54 \text{ \AA}$, т. е. такое же, как в кристалле алмаза.

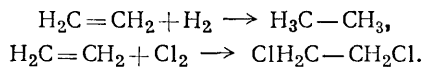
Два атома углерода могут соединяться и *двойной связью*, в образовании которой участвуют четыре электрона. Таким путем получают *ненасыщенные углеводороды*, *алкены* или *олефины*, из которых простейшим является *этилен* C_2H_4 .



Электронное строение двойной связи $C = C$ было описано выше (стр. 97).

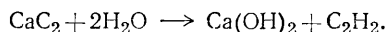
Благодаря тому что двойная связь в отличие от простой (ординарной) связи не допускает свободного вращения групп атомов, все шесть атомов, входящих в состав молекулы этилена, расположены в одной и той же плоскости. Расстояние между двумя атомами углерода, соединенными двойной связью, равно $1,33 \text{ \AA}$. Эта структура была установлена методом дифракции электронов в молекулах в газообразном состоянии, с помощью рефракции рентгеновских лучей в кристаллических веществах и химическими методами, изучаемыми в области органической химии, называемой *стереохимией*.

Соединения, содержащие двойные связи, вступают с многими веществами в реакции присоединения; при этом двойные связи превращаются в ординарные:



Два атома углерода могут соединяться друг с другом также шестью электронами, образуя *тройную связь*. Простейшим представителем этого класса углеводородов является *ацетилен* C_2H_2 .

Поскольку ацетилен — сильно эндотермичное соединение, он образуется при взаимодействии углерода с водородом при высокой температуре, например при возникновении электрической дуги между двумя угольными электродами в атмосфере водорода (Бертло, 1863) или при нагревании углеводорода (метана, этана, этилена и т. д.) при температурах выше примерно 1100° . Кроме того, ацетилен легко получить путем разложения карбида кальция водой (стр. 502):



Ацетилен разлагается на элементы с выделением большого количества энергии (взрыв: $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$). Он может взрываться самопроизвольно, чем напоминает сурьмянистый водород и азотистоводородную кислоту.

В молекуле ацетилена тройная связь образует с ординарными связями угол 180° ; четыре атома, образующих молекулу, расположены на одной прямой. Расстояние между атомами углерода тройной связи равно $1,20 \text{ \AA}$.



Углеводороды, содержащие тройные связи, как и углеводороды с двойной связью, вступают в реакции присоединения с различными веществами.

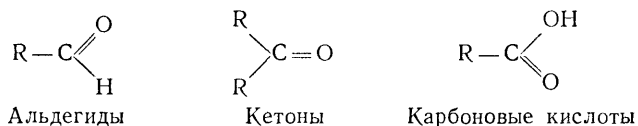
полученных таким путем, естественно, значительно больше, чем углеводородов. Большая инертность связей между атомами углерода распространяется и на связи углерода с другими элементами. Тем не менее другие атомы, входящие в молекулы углеводородов, обычно более реакционноспособны, чем атомы углерода и водорода, и определяют химическую природу или «химическую функцию» молекулы. Поэтому такие атомы называются *функциональными группами*. Таким образом, любое органическое соединение содержит остаток углеводорода, или радикал R, и одну или более функциональных групп, состоящих из других атомов (кроме углерода и водорода).

Наиболее часто встречающиеся функциональные группы содержат атомы галогенов, кислород, серу или азот, но известны и органические соединения всех других элементов.

Основными органическими соединениями с простыми функциональными группами являются следующие:

| | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------------|
| R—X | R—OH | R—O—R | R—SH | R—SO ₃ H |
| Галогенопроизводные | Спирты | Простые эфиры | Тиоспирты | Сульфокислоты |
| R—NO ₂ | R—NO | R—NH ₂ | | R ₃ N |
| Нитросоединения | Нитрозосоединения | Первичные амины | | Третичные амины |

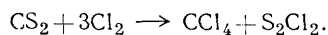
К сложным функциональным группам, состоящим из многовалентных атомов, связанных с атомом углерода углеводорода, относятся альдегидная, кетонная и карбоксильная группы:



Наконец, одна и та же молекула может содержать различные функциональные группы («соединения со смешанными функциями»). Благодаря этому и возможно образование практически беспредельного числа соединений, самые разнообразные свойства которых изучает *органическая химия*. Возможность существования всех этих соединений обусловлена исключительной способностью углерода образовывать ковалентные связи.

ГАЛОГЕНИДЫ УГЛЕРОДА

Из галогенов только фтор непосредственно взаимодействует с углеродом, образуя *тетрафторид углерода*. *Тетрахлорид углерода* можно получить хлорированием метана (стр. 473), но обычно в промышленности его получают из сероуглерода и хлора с использованием в качестве катализатора хлорида сурьмы или хлорида марганца(II):



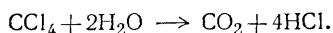
Тетрабромид и *тетраиодид углерода* получают из CCl₄ и соответствующего галогенида алюминия (AlBr₃ или AlI₃) при 100°.

Температуры плавления и температуры кипения этих соединений значительно изменяются в зависимости от природы галогена:

| | CF ₄ | CCl ₄ | CBr ₄ | CI ₄ |
|-------------|-----------------|------------------|------------------|----------------------|
| При 20° | Газ | Жидкость | Твердый | Твердый |
| Т. пл., °C | —184 | —23 | 90 | 171 (разл.) |
| Т. кип., °C | —128 | 77 | 189 | 90 (возг. в вакууме) |

Первые три тетрагалогенида бесцветны, а тетраиодид образует красные кристаллы. Все эти соединения практически нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях.

Тетрафторид углерода — соединение, устойчивое при нагревании и по отношению к химическим реагентам. Остальные галогениды более реакционно-способны. В отличие от галогенидов фосфора они гидролизуются с очень большим трудом. Гидролиз тетрахлорида углерода можно осуществить только при каталитическом действии нагретого металлического железа:



Даже при нагревании с щелочами тетрахлорид углерода реагирует лишь медленно. Тетрахлорид углерода используется как негорючий растворитель для жиров, масел и т. д., а также как жидкость в огнетушителях. Смешанный фторид-хлорид углерода CF_2Cl_2 (т. кип. -30°), называемый *фреоном*, применяется в холодильных машинах и установках. Преимуществом фреона по сравнению с обычно применяемыми газами-теплоносителями (SO_2 , NH_3 , CH_3Cl) являются нейтральная реакция, отсутствие запаха, нетоксичность и негорючесть.

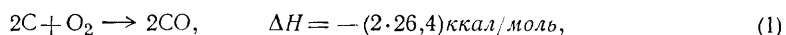
Известно огромное количество других галогенидов углерода, содержащих в своих молекулах кроме галогена водород. Эти соединения относятся к области органической химии.

ОКСИ И КИСЛОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ УГЛЕРОДА

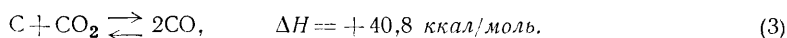
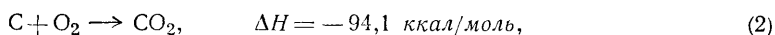
Углерод образует с кислородом три соединения: окись углерода CO , *двуокись углерода* CO_2 и *недоокись углерода* C_3O_2 (помимо некоторых соединений с циклическими молекулами, состоящими тоже только из атомов С и О, см. учебники органической химии). В то время как недоокись, соединение неустойчивое, является больше лабораторной редкостью, остальные две окиси имеют большое практическое значение. Двуокись углерода играет исключительно важную роль в природе благодаря ее участию в процессах синтеза и разложения веществ в организмах животных и в растениях, а также в образовании осадочных пород (карбонатов) в результате разложения вулканических пород (силикатов). Окись углерода не встречается в природе, но она играет важную роль в промышленности, так как является ценным топливом, сырьем для синтеза органических веществ и восстановителем во многих металлургических процессах, в которых получают металлы путем нагревания их окисей с углем.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА CO

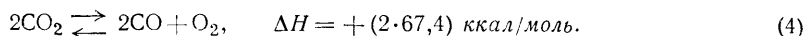
Получение. 1. *Генераторный газ.* Окись углерода образуется в процессе горения углерода при недостатке кислорода или воздуха:



например при пропускании кислорода или воздуха над раскаленным углем в установках, называемых газогенераторами. В этих условиях реакция протекает в две стадии:



Кроме этих трех реакций, которые протекают в системе $\text{C} + \text{O}_2$, возможна и четвертая — термическое разложение двуокиси углерода:



Реакции получения окиси углерода имеют большое практическое значение. Поэтому, чтобы установить направление реакций, ведущих к максимальному выходу CO , были изучены термодинамические условия этих реакций (Габер, Нернст). Как уже было отмечено (стр. 188), по теплоте реакции нельзя установить направление реакции. Для этого

необходимо найти свободную энергию и константу равновесия. Зная энтропии четырех веществ, участвующих в реакции

| | | | | |
|-----------------------------|-----|----------------|------|-----------------|
| | C | O ₂ | CO | CO ₂ |
| S_{293}^0 , кал/моль·град | 1,4 | 49,0 | 47,3 | 51,1 |

можно вычислить свободные энергии образования при 25° и 1 атм, как указано на стр. 193. Затем вычисляют свободные энергии при 1500°C (1773°K):

| | | | | |
|----------------------------|-----------|-------|-----|-----------|
| Реакция | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ΔG_{293}^0 , ккал | -(2·32,8) | -94,3 | +29 | +(2·61,5) |
| ΔG_{1773}^0 , ккал | -(2·61,5) | -91 | -35 | +(2·30,0) |

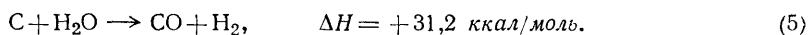
Из этих данных находим, что до температуры 1500°C равновесие в реакциях (1) и (2) практически полностью смещено вправо: реакции протекают необратимо слева направо (тем не менее из свободной энергии реакции (1) следует, что окись углерода в значительно большей степени образуется при высокой, чем при низкой температуре). Наоборот, равновесие в реакции (4) смещено влево; в этом интервале температур двуокись углерода не диссоциирует (см. стр. 483), а окись углерода горит, если присутствует кислород.

Следовательно, выход окиси углерода определяется равновесием (3). Из свободных энергий находим, что (в присутствии твердого углерода) при низкой температуре двуокись углерода устойчива, а при высокой температуре устойчивой является окись углерода. На основании свободных энергий для различных температур по уравнению (28) (стр. 196) можно вычислить константы равновесия при этих температурах. Из констант равновесия можно вычислить концентрации CO₂ в равновесных смесях. Так были найдены значения, точно совпадающие с экспериментальными данными (впервые полученными Будуаром в 1899 г. из плотности газа и другими методами, описанными на стр. 175):

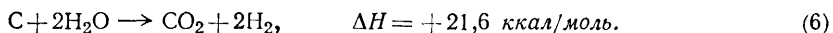
| | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|------|
| t, °C | 450 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 900 | 1000 |
| CO ₂ , % | 98 | 77 | 61,5 | 42,3 | 24,7 | 6,0 | 2,8 | 0,7 |
| CO, % | 2 | 23 | 38,5 | 57,7 | 75,3 | 94 | 97,2 | 99,3 |

Ниже 500° образуется практически только двуокись углерода, а выше 900° — только окись углерода. Приведенные выше соображения справедливы для атмосферного давления. При более низком давлении образуется больше CO, так как с увеличением объема равновесие (3) смещается слева направо. В газогенераторах применяется воздух, поэтому парциальное давление кислорода меньше, а содержание CO в равновесных смесях несколько больше (см. стр. 492).

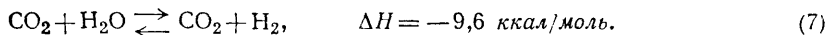
2. *Водяной газ.* При пропускании водяного пара над раскаленным углем образуется смесь окиси углерода и водорода:



По этому уравнению реакция протекает при температурах выше 1200°. Ниже 1000° реакция идет в другом направлении:



Между окисью углерода и парами воды устанавливается *равновесие водяного газа* (Будуар, 1893):

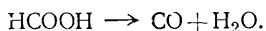


Это же уравнение мы получим, поменяв местами обе части уравнения (5) и сложив его с уравнением (6). Таким путем были вычислены свободные энергии этих реакций и константы равновесия при различных температурах:

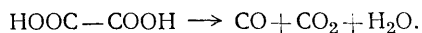
$$\left. \begin{array}{l} \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = K_p \\ K_p \end{array} \right\} t, \text{ }^\circ\text{C} \quad \begin{array}{cccc} 686 & 830 & 986 & 1500 \\ 1,9 & 1,0 & 0,62 & 0,25 \end{array}$$

Как мы видим, при 830° концентрации CO и CO₂ равны; при более высокой температуре увеличивается концентрация CO, а при более низкой температуре — концентрация CO₂. Эту реакцию применяют для получения водорода (см. о конверсии водяного газа на стр. 311). Из вышесказанного следует, что сдвиг равновесия в сторону образования водорода будет тем больше, чем ниже температура. Однако, как и в других аналогичных реакциях, температуру реакции нельзя понижать слишком сильно, так как из-за инертности молекул скорость реакции становится очень низкой. На практике при использовании катализаторов температуру можно снизить приблизительно до 500°.

3. В лаборатории оксид углерода легко получают, приливая по каплям муравьиную кислоту к концентрированной серной кислоте, которая служит дегидратирующим средством:



4. Аналогичным образом разлагается и щавелевая кислота при нагревании с серной кислотой:

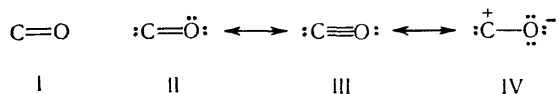


Полученную смесь окиси и двуокиси углерода разделяют, пропуская ее через раствор едкого кали, поглощающий только двуокись углерода.

Физические свойства и структура. Оксид углерода — бесцветный газ, не имеющий запаха. При комнатной температуре оксид углерода из-за низкой критической температуры не может быть превращена в жидкость только за счет повышения давления. В воде оксид углерода растворяется очень мало (2,3 об. % при 20°). Остальные физические константы окиси углерода представлены в приводимой ниже таблице. Можно видеть, что физические свойства очень близки к свойствам молекулярного азота. Это сходство объясняется тем, что оба вещества имеют одинаковый молекулярный вес и одинаковое число электронов в их молекулах, а именно 14 электронов (*изоэлектронные* молекулы, по Лэнгмюру).

| | СО | N ₂ |
|--|-------|----------------|
| Молекулярный вес | 28,0 | 28,0 |
| Температура плавления, °С | —207 | —210 |
| Температура кипения, °С | —190 | —195 |
| Плотность (г) (0°, 760 мм рт. ст.), г/л | 1,250 | 1,250 |
| Плотность (ж) (при т. кип.), г/см ³ | 0,793 | 0,808 |
| Критическая температура, °К | 134 | 127 |
| Критическое давление, атм | 34,6 | 33,5 |
| Удельная теплоемкость C _p | 0,250 | 0,250 |

По классической теории, в которой кислород постоянно считается двухвалентным, оксид углерода может быть представлена как производное двухвалентного углерода (формула I). В электронной теории формула СО имеет вид II. Однако, учитывая неподеленные пары электронов кислорода и предполагая, что два из них участвуют в образовании прочной связи углерода с кислородом, получаем формулу III, аналогичную формуле молекулы N₂:



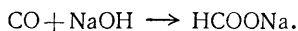
Поскольку электрический дипольный момент окиси углерода очень мал и почти равен нулю, между формулами II, III и IV допускается резонанс. Это представление подтверждается межатомными расстояниями. Из ковалентных радиусов (стр. 125) для формулы III вычислено расстояние 1,10 Å, для II — 1,24 Å и для IV — 1,43 Å. Последние два значения необходимо уточнить, вычитая 0,09 и соответственно 0,18 Å, чтобы учесть незаполненный слой электронов углерода. Итак, расстояние в структуре II равно 1,15 Å, а в структуре IV — 1,25 Å. Если бы вклад всех трех структур в реальное состояние молекулы был одинаков, то межатомное расстояние должно было быть средним арифметическим из этих трех расстояний, т. е. около 1,17 Å. В действительности экспериментально измеренное межатомное расстояние в молекуле СО равно 1,13 Å, что указывает на преобладание структуры III (Л. Полинг).

Структура :C ≡ O: подтверждается также спектром комбинационного рассеяния, в котором появляется частота при 2155 см⁻¹, характерная для тройной связи.

Сходство между структурами молекул СО и N₂ проявляется не только в физических, но и в химических свойствах. Молекула N₂ отличается большой химической инертностью

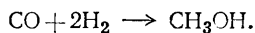
вследствие исключительно устойчивой электронной конфигурации. Однако можно ожидать, что эта инертность, а следовательно, и сходство с азотом не сохраняются при повышенной температуре, когда молекула CO может изменить свою электронную структуру, реагируя как предельная структура II или IV.

Химические свойства. 1. При низкой температуре окись углерода отличается низкой реакционной способностью по сравнению, например, с двуокисью углерода. Так, окись углерода не взаимодействует ни с водой, ни с едким натром (с которыми CO₂ легко реагирует). Однако при температуре 200° и давлении 15 атм окись углерода реагирует с едким натром, образуя формиат натрия:



Таким образом, окись углерода ведет себя в этом случае при высокой температуре как ангидрид муравьиной кислоты, из которой она и образуется при отщеплении молекулы воды, как было показано выше.

2. При более высокой температуре окись углерода взаимодействует с водородом; в зависимости от катализатора и условий реакции образуются различные конечные продукты. При температуре около 300° и атмосферном давлении в присутствии никеля образуется метан (стр. 472). С кобальтовым катализатором при тех же температуре и давлении получают смесь насыщенных углеводородов (способ Фишера — Тропша), используемую в производстве синтетического бензина (см. учебники органической химии). При 350° и 250 атм в присутствии катализатора окиси цинка, содержащей следы марганца (промотор, см. стр. 298), в промышленности получают метиловый спирт:



3. а) Окись углерода горит на воздухе синим пламенем, образуя двуокись углерода:

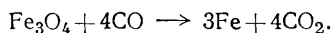


На этой реакции основано использование окиси углерода в качестве топлива. Температура воспламенения окиси углерода на воздухе равна примерно 700°. Реакция идет лишь в присутствии следов воды. Нижний предел взрыва смеси окиси углерода с воздухом равен 16 об. % CO, верхний предел — 75 об. % CO (см. стр. 295).

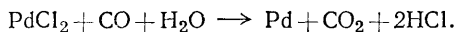
б) При низкой температуре окись углерода не реагирует с кислородом в гомогенной газовой фазе. Однако реакция может протекать на поверхности некоторых катализаторов, например смеси окиси марганца (IV) с небольшим количеством окисей меди(II), кобальта и серебра (*гопкалит*), используемой в специальных противогасах, защищающих от окиси углерода (этот отравляющий газ не задерживается активированным углем, см. стр. 468).

в) Кислород, озон и перекись водорода не окисляют окись углерода при комнатной температуре. Перманганат калия окисляет окись углерода очень медленно. Лишь окись иода(V) легко реагирует, восстанавливаясь до иода.

г) При высокой температуре окись углерода реагирует с некоторыми окисями металлов, восстанавливая их до металла. В доменной печи протекает следующая реакция (см. стр. 659):



д) Хлорид палладия(II) восстанавливается окисью углерода даже при комнатной температуре до металлического палладия:



Реакция используется для обнаружения следов окиси углерода в воздухе.

4. С хлором окись углерода реагирует с образованием фосгена (стр. 493), с серой дает сульфокись углерода (стр. 497).

5. Некоторые хлориды металлов взаимодействуют с окисью углерода, образуя комплексные соединения. Так, комплексное соединение $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое образуется при пропускании CO в солянокислый или аммиачный раствор хлорида меди(I), используется в газовом анализе для количественного определения окиси углерода.

Из летучих *карбониллов металлов*, которые окись углерода образует с переходными металлами VI, VII и VIII групп, наиболее известен *карбонил никеля* $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Биохимические свойства. Окись углерода очень токсична. Ее действие на организм состоит в том, что она соединяется с гемоглобином крови и лишает его возможности выполнять физиологическую функцию переноса кислорода от легких до капилляров различных органов. Насекомые могут существовать, поскольку они не имеют гемоглобина, в атмосфере окиси углерода, содержащей достаточное количество кислорода.

Как уже было сказано (стр. 321), между гемоглобином (Hb), кислородом и оксигемоглобином (HbO_2) устанавливается равновесие, которое смещается тем больше вправо, чем выше парциальное давление кислорода. Подобное равновесие устанавливается также между гемоглобином, окисью углерода и карбоксигемоглобином (HbCO):



Когда вдыхаемый воздух содержит окись углерода, происходит конкуренция между O_2 и CO за одно и то же количество гемоглобина. Если бы сродство гемоглобина к CO было так же велико, как и сродство к O_2 , а вдыхаемый воздух содержал равные концентрации O_2 и CO , то равновесие установилось бы, когда половина гемоглобина превратилась в HbO_2 , а половина — в HbCO . В действительности сродство гемоглобина к CO примерно в 300 раз больше, чем к O_2 [константа равновесия реакции (II) в 300 раз больше, чем для реакции (I)]. Поэтому при равновесии половина гемоглобина крови превращается в HbCO , когда вдыхаемый воздух содержит 0,07 об. % CO (т. е. концентрация CO в 300 раз меньше, чем концентрация O_2 в воздухе, равная 21 об. %).

Человек, находящийся в покое, вдыхает за 1 час примерно 500 л воздуха, причем около $\frac{1}{3}$ воздуха остается в мертвом пространстве дыхательных путей и $\frac{2}{3}$ (около 300 л) достигают легких. Таким образом, в 300 л воздуха с 0,07 об. % CO содержится 0,21 л CO . С другой стороны, весь гемоглобин крови может поглощать около 1 л O_2 и соответственно CO . Следовательно, воздух, содержащий 0,07 об. % CO , в 1 час превращает в HbCO около 21% гемоглобина. Первые признаки отравления (головная боль в области лба, усталость, обморок, раздражительность, потеря правильного суждения) появляются при превращении 20—30% Hb в HbCO . Когда превращение достигает 40—50%, пострадавший падает в обморок, а примерно при 80% наступает смерть. Таким образом, длительное вдыхание окиси углерода в концентрациях больше 0,1% опасно. Концентрация 1% смертельна при действии CO в течение нескольких минут.

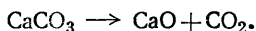
Наиболее надежно отравление окисью углерода можно установить с помощью видимого спектра поглощения крови. HbO_2 и HbCO имеют две характерные полосы в зеленой области. При добавлении восстановителя (сульфида аммония) полосы в первом случае исчезают, а во втором случае остаются. Лечение состоит в абсолютном покое и вдыхании кислорода для восстановления равновесия в сторону образования оксигемоглобина.

Случаи отравления окисью углерода довольно часты (неисправные печи, светильный газ, выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, газы, образующиеся при взрывах в закрытых помещениях). Наблюдаются также случаи хронического профессионального отравления. Опасность отравления исключительно велика, поскольку окись углерода нельзя обнаружить в воздухе по запаху.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА CO_2

Получение. 1. Двуокись углерода является продуктом полного сгорания углерода в кислороде или на воздухе [стр. 319 и уравнение (2), стр. 477].

2. Двуокись углерода образуется также при термическом разложении карбонатов, например



Эта реакция используется для получения окиси кальция (негашеная известь) из карбоната кальция (известняк). Если разложение происходит в закрытом пространстве, то

устанавливается равновесие между тремя компонентами, из которых два находятся в твердой фазе. Количество выделившейся двуокиси углерода или точнее давление двуокиси углерода в такой закрытой гетерогенной системе зависит лишь от температуры, как было указано на стр. 179. Если двуокись углерода удаляется из системы, то, естественно, карбонат будет разлагаться полностью, как, например, в печи для обжига извести.

Температура диссоциации карбоната изменяется в зависимости от природы катиона. Ниже приводятся температуры, при которых давление CO_2 становится равным атмосферному давлению, для ряда карбонатов ($^{\circ}\text{C}$):

| | | | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| MgCO_3 | CaCO_3 | SrCO_3 | BaCO_3 | Li_2CO_3 |
| 230 | 817 | 1130 | 1300 | 1270 |
| Ag_2CO_3 | PbCO_3 | MnCO_3 | FeCO_3 | |
| 275 | 347 | 327 | 405 | |

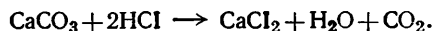
Карбонаты щелочных металлов более устойчивы. Давление диссоциации карбоната калия при 800° равно лишь 1 мм рт. ст., а при 1200° — 27 мм рт. ст. Можно видеть, что чем более электроположителен металл или чем более основной характер имеет его гидроксид, тем устойчивее карбонаты.

3. Бикарбонаты разлагаются при гораздо более низкой температуре, чем нормальные карбонаты:



При 100° давление диссоциации бикарбоната натрия равно 310 мм рт. ст. Двуокись углерода получают из газов, образующихся при сгорании кокса. Эти газы пропускают через башни, орошаемые раствором карбоната калия (поташа), который превращается при этом в бикарбонат калия (бикарбонат натрия имеет слишком плохую растворимость для этой цели). При кипячении этого раствора выделяется двуокись углерода, а бикарбонат превращается в нормальный карбонат, который возвращают в цикл.

4. Карбонаты растворяются в кислотах с шипением. Например, при обработке мрамора (природного карбоната кальция) соляной кислотой выделяется двуокись углерода:



Эту реакцию используют в лаборатории в аппарате Киппа для получения чистой двуокиси углерода.

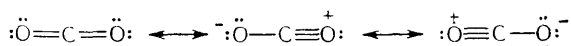
5. Большие количества двуокиси углерода выделяются при спиртовом брожении. Двуокись углерода, полученную в промышленном производстве пива и спирта, хранят в стальных баллонах под давлением в жидком состоянии.

Свойства и структура. Плотность газообразной двуокиси углерода соответствует молекулярному весу 44, т. е. газ состоит из неассоциированных молекул. Кристаллы двуокиси углерода тоже построены из отдельных молекул CO_2 . В этих молекулах три атома расположены на одной прямой: $\text{O} = \text{C} = \text{O}$.

| | |
|---|--------|
| Температура плавления (при 5 атм), $^{\circ}\text{C}$ | —56,7 |
| Температура кипения (при 1 атм), $^{\circ}\text{C}$ | —78,5 |
| Плотность (г) (при 0° и 1 атм), г/л | 1,9768 |
| Плотность (ж) (при 20°), г/см ³ | 0,766 |
| Критическая температура, $^{\circ}\text{C}$ | 31,3 |
| Критическое давление, атм | 72,9 |
| Давление пара (при 20°), атм | 56,5 |

Поэтому электрический дипольный момент молекулы равен нулю (стр. 105). Межатомное расстояние $\text{C} - \text{O}$ в молекуле двуокиси углерода равно 1,15 Å. Это расстояние меньше суммы ковалентных радиусов углерода и кислорода, соединенных двойной связью, откуда можно сделать вывод, что в молекуле двуокиси углерода происходит резонанс (стр. 100). Предельные структуры

отличаются друг от друга тем, что электроны образуют по-разному связи между атомами:



При атмосферном давлении двуокись углерода представляет собой бесцветный газ с кислотатым запахом и вкусом; она тяжелее воздуха (плотность 1,53, плотность воздуха 1). Поэтому прежде, чем смешаться с воздухом, двуокись углерода собирается на дне камер, куда ее вводят или в которых ее получают. Двуокись углерода не горит и не поддерживает горение. Это свойство служит для ее обнаружения, например, в погребах, где происходит брожение.

Опыты. а) Стекланный цилиндр заполняют CO_2 , вытесняя при этом воздух. Содержимое переливают в другой цилиндр, в котором горит свеча. Свеча гаснет.

б) С помощью резиновой трубки двуокись углерода сифонируют, подобно жидкости, в сосуд, расположенный на более низком уровне, в котором для ее обнаружения находится горящая свеча.

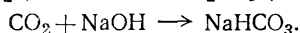
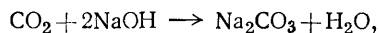
Двуокись углерода особенно легко получить в твердом состоянии (снег из двуокиси углерода или сухой лед), поскольку ее давление пара достигает 1 атм при более низкой температуре (температура кипения), чем температура плавления (стр. 142).

Как любое экзотермичное соединение, двуокись углерода при высокой температуре диссоциирует на окись углерода и кислород. При 1300° степень диссоциации (100%) равна 0,1%, при 1500° — 0,5%, а при 2000° — 7,5% (см. также стр. 478).

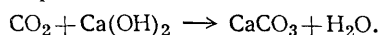
Двуокись углерода особенно устойчива по отношению к химическим реагентам (большие теплота образования и свободная энергия образования). Она может быть восстановлена только металлами (K, Mg, Zn), обладающими большим сродством к кислороду: $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C}$.

Опыт. Магниева проволока, зажженная на воздухе, продолжает гореть и в атмосфере CO_2 . На стенках сосуда вместе с окисью магния оседает сажа. Эта реакция протекает с очень сильной вспышкой, если к смеси сухого льда и магниевой стружки прикоснуться горячей магниевой проволокой.

Двуокись углерода очень быстро поглощается раствором гидроокиси щелочного металла; при этом образуется *нормальный карбонат*. При избытке двуокиси углерода образуется *бикарбонат*:



Таким путем двуокись углерода можно выделить из смеси с другими, не обладающими кислотными свойствами газами. При пропускании двуокиси углерода в раствор гидроокиси щелочноземельного металла выпадает объемистый осадок нерастворимого карбоната этого металла:



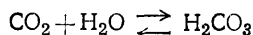
Эта реакция может быть использована для определения углекислого газа (например, в выдыхаемом воздухе), а также для получения карбоната кальция в виде тонкого порошка («саженный карбонат кальция»).

Двуокись углерода используется для газирования воды, в огнетушителях, для получения сухого льда и в химической промышленности (получение соды по способу Сольвэ, салициловой кислоты, сахара и т. д.).

Угольная кислота H_2CO_3 . Растворимость двуокиси углерода в воде относительно невелика. При атмосферном давлении и 0° в 1 л воды растворяется

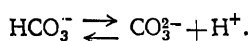
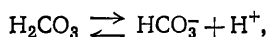
1,7 л CO_2 , а при 15° —1 л CO_2 . При более высоком давлении растворимость повышается (отклонение от закона Генри, см. стр. 153).

Раствор двуокиси углерода в воде ведет себя как слабая кислота; он слегка изменяет окраску лакмусовой бумаги. Следовательно, двуокись углерода является ангидридом угольной кислоты:



Угольная кислота не может быть выделена в чистом виде; при выпаривании раствора получают лишь CO_2 и H_2O (аналогичный случай представляет двуокись серы, см. стр. 376).

Угольная кислота представляет собой двухосновную кислоту. Ее молекула ионизируется последовательно:



Второй атом водорода отрывается только при очень большом разбавлении, после полного удаления первого атома водорода.

Угольная кислота является очень слабой; первая константа ионизации при 25° равна лишь $4,4 \cdot 10^{-7}$ (см. стр. 255). Это удивительно. Можно было ожидать, что угольная кислота—более сильная, чем муравьиная кислота ($K_{\text{K}} = 2 \cdot 10^{-4}$), которая, как и угольная кислота, содержит один атом углерода в молекуле. С атомом углерода в муравьиной кислоте соединены лишь два атома кислорода, и третий атом кислорода в угольной кислоте должен был бы привести к увеличению кислотности, как у кислородных кислот других элементов (см. кислородные кислоты хлора, серы и др.):



Муравьиная кислота Угольная кислота

В действительности же лишь небольшая часть растворенной в воде двуокиси углерода находится в растворе в виде H_2CO_3 . Большая часть образует раствор CO_2 . В уравнении закона действия масс в знаменателе содержится не истинная концентрация угольной кислоты, а сумма концентраций $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$:

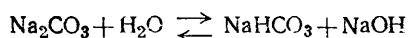
$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]} = K_{\text{K}} = 4,4 \cdot 10^{-7}.$$

Истинную константу ионизации угольной кислоты можно определить путем кондуктометрического измерения при повышенной разности потенциалов. Было найдено, что K_{K1} при 25° равна $1,3 \cdot 10^{-4}$. Из присутствующей двуокиси углерода (концентрация в водном растворе 0,15 моль/л) лишь 0,37% связано с водой в виде H_2CO_3 .

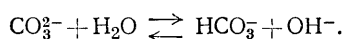
Карбонаты. 1. Как было показано выше, угольная кислота может образовывать *нормальные*, или *средние*, соли M_2CO_3 (в которых М — ион одновалентного металла) и *кислые*, или *однозамещенные*, соли MHCO_3 . Нормальные карбонаты содержат ион CO_3^{2-} . Рентгеноструктурным методом было установлено, что этот ион имеет плоскую и симметричную структуру, аналогичную структуре иона NO_3^- , с которым он изоэлектронен (стр. 117). Три связи С — О в карбонат-ионе равны между собой вследствие резонанса (1,31 А в кальците), а все углы равны 120° (стр. 100).

2. Карбонаты щелочных металлов — наиболее устойчивые при нагревании соли угольной кислоты (стр. 482). Они могут плавиться без разложения (Na_2CO_3 т. пл. 853° , K_2CO_3 т. пл. 894°). Карбонаты остальных металлов разлагаются при нагревании и поэтому известны лишь в твердом состоянии.

3. Только карбонаты щелочных металлов [а также аммония и таллия(I)] растворимы в воде. В водном растворе карбонаты гидролизуются:

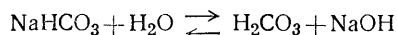


или

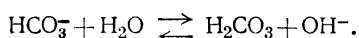


Поэтому растворы карбонатов имеют щелочную реакцию. В 0,1 н. растворе карбонат натрия гидролизован на 3,5%, а в 0,01 н. растворе — на 12% (при 18°).

Подобный гидролиз претерпевают не только нормальные карбонаты, но и «кислые». Раствор бикарбоната натрия при 20° слабо окрашивается фенолфталеином (этот индикатор краснеет в слабощелочном растворе; см. стр. 263). Однако гидролиз уменьшается при охлаждении раствора примерно до 0°, так что при этой температуре индикатор обесцвечивается.



или



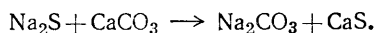
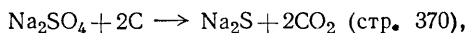
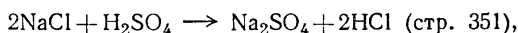
При кипячении раствора бикарбоната равновесие, наоборот, смещается вправо и угольная кислота разлагается с выделением CO_2 (стр. 481). Из раствора карбоната натрия при кипячении также выделяется двуокись углерода. Эта потеря в течение 24 час достигает примерно 13%. В момент, когда давление CO_2 смеси Na_2CO_3 и NaOH в растворе становится равным парциальному давлению двуокиси углерода в воздухе, выделение CO_2 прекращается.

4. При введении в раствор, содержащий карбонат-ионы, ионов водорода (сильной кислоты) ионы OH^- исчезают и образуется вода. При этом равновесие в приведенных выше реакциях гидролиза смещается вправо. Следовательно, вначале образуется большое количество ионов HCO_3^- , которые затем переходят в неионизированную H_2CO_3 . Как только концентрация неионизированной угольной кислоты превышает определенный предел, H_2CO_3 разлагается на CO_2 и H_2O . По этой причине карбонаты разлагаются кислотой.

Карбонат натрия, или сода, Na_2CO_3 — наиболее важный из карбонатов по своему промышленному применению.

В природе встречается в больших количествах смесь карбоната и бикарбоната натрия, растворенная в воде щелочных озер, не имеющих стока; в засушливых районах смесь солей отлагается в виде корки на их берегах. Из такого озера, расположенного в западном Египте, древние египтяне еще 4000 лет тому назад извлекали соду, которую использовали в стекольном производстве. Этот природный карбонат натрия образовался из силикатов алюминия и натрия под действием воды и двуокиси углерода воздуха. Начиная с XV по XIX в. для производства мыла и стекла использовалась зола морских растений, собранных у берегов Средиземного моря и сожженных после высушивания на солнце. Содержание карбоната натрия колебалось от 15 до 30%.

Первый промышленный способ получения соды из хлорида натрия был разработан Лебланом (1789). Три основные стадии этого способа можно представить следующими уравнениями реакций:



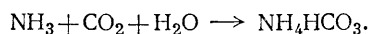
Последние две реакции происходят одновременно при нагревании смеси сульфата натрия, угля и известняка в печи при 950°. Смесь сульфида кальция и расплавленного карбоната натрия разделяют растворением последнего в воде. В качестве отходов остаются соляная кислота и сульфид кальция. Сульфид кальция не может быть использован, что является большим недостатком этого способа.

Первый завод по производству соды по Леблану был создан во Франции в 1806 г. Этот способ был внедрен в 1814 г. в Англии и в 1843 г. в Германии.

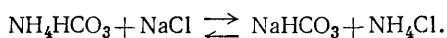
Сода Леблана стала основным сырьем для всей химической промышленности. Распространение способа Леблана вызвало необходимость роста до тех пор еще небольшого производства серной кислоты. Хлористый водород, который образуется в больших количествах как побочный продукт, нельзя выпускать в атмосферу из-за его вредного действия на растительность. Поэтому его превращали в хлор по способам Уэлдона и Дикона (стр. 344), а хлор использовали в производстве хлорной извести, хлоратов (стр. 357) и многочисленных органических соединений.

После 1900 г. способ Леблана должен был уступить место способу Сольвэ, по которому получали более дешевую соду. С другой стороны, хлор легче получать путем электролиза.

В способе получения соды *Сольвэ*, внедренном примерно в 1860 г. и применяемом в настоящее время в большом масштабе, исходят из раствора хлорида натрия в воде, в который пропускают аммиак, а затем двуокись углерода под давлением. В растворе образуется сначала бикарбонат аммония:



Между бикарбонатом аммония и хлоридом натрия устанавливается равновесие растворимости, определяемое тем, что осаждается бикарбонат натрия — наиболее трудно растворимая из четырех находящихся в растворе солей:



Реакция не идет до конца слева направо, так как бикарбонат натрия все же до некоторой степени растворим в этой смеси. Только при выборе строго определенных условий температуры и концентрации осуществляется далеко идущее смещение равновесия вправо.

Отфильтрованный бикарбонат натрия превращают при нагревании в безводный карбонат натрия («кальцинированную соду»). Двуокись углерода вновь возвращают в производство; это количество составляет половину количества, необходимого для процесса производства. Остальную половину получают из известняка путем прокаливания. Образующуюся при этом окись кальция используют с целью выделения аммиака из хлорида аммония (стр. 401), полученного на основной стадии этого способа. Аммиак также возвращают в производство с минимальными потерями. Следовательно, сырьем являются только поваренная соль и известняк, а единственным отходом — хлорид кальция.

Карбонат натрия образует крупные прозрачные моноклинные кристаллы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, легко растворимые в воде. Кристаллы устойчивы до $32,5^\circ$. Между этой температурой и $35,4^\circ$ устойчив гептагидрат, а выше $35,4^\circ$ — моногидрат. Растворимость гидратов, содержащих большее количество воды, повышается с температурой, а растворимость моногидрата падает. Наибольшая растворимость (примерно 48 г безводного карбоната в 100 г воды) достигается при $35,4^\circ$. При 0° растворимость составляет 7%, при 20° — 21%, при 25° — 35%. Декагидрат выветривается на воздухе.

Бикарбонат натрия NaHCO_3 находит применение благодаря слабощелочным свойствам. Кристаллы этого вещества построены из ионов Na^+ и HCO_3^- , между которыми образуются водородные связи, соединяющие эти ионы в бесконечные цепи. В кристалле эти параллельные цепи соединены за счет электростатического притяжения ионов (рис. 136).

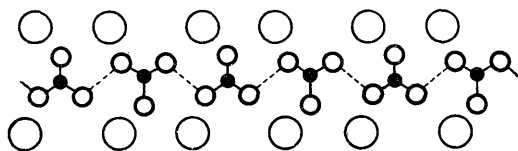
Бикарбонат натрия растворяется в 100 г воды в следующих количествах: при 0° 7 г, при 20° 10 г и при 40° 13 г.

Карбонат калия K_2CO_3 является составной частью золы наземных растений. Он образуется при прокаливании калиевых солей органических кислот, например гидротартрата калия $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$, который оседает из молодого вина. Этот способ был открыт арабскими алхимиками. Карбонат калия нельзя получить при реакциях, аналогичных реакциям способа Сольвэ, вследствие слишком большой растворимости бикарбоната калия, но его можно получать

по способу Леблана. Растворимость карбоната калия в воде очень большая: при 0° 105 г, при 50° 121 г и при 100° 156 г (в 100 г воды). Он кристаллизуется с одной и тремя молекулами воды; на воздухе распыляется.

Карбонат аммония описан на стр. 406.

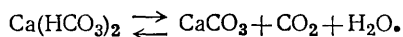
Карбонат кальция CaCO₃ широко распространен в природе. Он существует в двух кристаллических формах: тригонально-ромбоэдрический *кальцит* (стр. 116), изоморфный с NaNO₃, и ромбический *аррагонит* (стр. 109, 129), изоморфный с KNO₃. Особо чистая прозрачная модификация кальцита — *исландский шпат* — проявляет сильное двойное лучепреломление и поэтому используется для изготовления николей. Обе природные кристаллические формы карбоната кальция осаждаются из водного раствора. Когда осаждение происходит в теплом растворе (выше 29°), осаждается арагонит, на холоду (ниже 29°) осаждается



Р и с. 136. Структура кристаллов бикарбоната натрия.

○ ионы Na⁺; ○ атомы O; ● атомы C; — — — водородные связи; атомы H неразличимы в рентгеновском спектре; атомы кислорода соединены с атомами углерода ковалентными связями.

кальцит. Кристаллы кальцита и арагонита построены из ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻, однако отличаются их расположением (см. стр. 129). Карбонат кальция плохо растворим в воде: 0,014 г при 25° и 0,018 г при 100° в 1 л. В присутствии двуокиси углерода растворимость сильно повышается. Так, в 1 л воды, насыщенной CO₂ при атмосферном давлении, растворяется 0,9 г CaCO₃. Эти растворы содержат бикарбонат кальция, который, однако, нельзя получить в твердом состоянии. (Могут быть выделены лишь бикарбонаты щелочных металлов.) Как мы видим, бикарбонаты щелочноземельных металлов более растворимы, чем нормальные карбонаты. Этим щелочноземельные металлы отличаются от группы щелочных металлов. В соприкосновении с воздухом или при нагревании из растворов бикарбоната кальция после улетучивания двуокиси углерода осаждается карбонат кальция:



Растворение карбоната кальция в воде, содержащей двуокись углерода, и его повторное осаждение из растворов бикарбоната кальция играют важную роль в природе. Эти явления обуславливают образование пещер и долин в известняковых породах. Образование компактных форм известняка, известняковых конгломератов и т. д. в природе происходило на протяжении геологических эпох из порошкообразных форм карбоната кальция, груды камней, наносов, раковин морских животных и т. д. в результате частичного растворения и повторного осаждения. Таким образом, между частицами этих пород образовалось связывающее вещество, состоящее из агрегатов ультрамикроскопических кристаллов кальцита. Жесткость природной воды (стр. 327) отчасти обусловлена бикарбонатом кальция (временная жесткость), а отчасти — сульфатом кальция, сульфатом магния и хлоридом кальция (постоянная жесткость). При кипячении бикарбонат разлагается и в осадок выпадает нормальный карбонат; так может быть частично устранена жесткость. Щелочные вещества (гидроокись кальция, соду и лучше всего тринатрийфосфат) добавляют к воде, питающей паровые котлы. В этом случае карбонат кальция осаждается не в виде корки на стенках котла, а в виде менее вредного шлама. Карбонаты двухвалентных металлов (Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mn, Fe), имеющие среднюю основность, осаждаются из растворов, содержащих ионы этих металлов, при добавлении ряда растворимых карбонатов (натрия, аммония и т. д.), содержащих ионы CO₃²⁻. Те же реактивы осаждают карбонат серебра Ag₂CO₃ из растворов, содержащих ионы одновалентного серебра.

При действии растворимых карбонатов соли менее щелочных металлов (например, Mg, Zn, Ni, Co) осаждаются в виде *основных карбонатов* (белые — Mg и Zn, зеленый — Ni, красноватый — Co). Так, ионы магния осаждают «белую магнезию» примерного состава $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эти основные карбонаты при нагревании с раствором бикарбоната натрия превращаются в нормальные карбонаты. Соли меди(II) образуют с карбонатами щелочных металлов осадок основного карбоната состава $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Это же соединение представляет собой минерал *малахит*, обладающий красивой зеленой окраской. Если осаждение происходит под давлением двуокиси углерода, то образуется соединение, состав которого совпадает с составом минерала *азурита* $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ синего цвета. Кристаллы этих веществ, которые существуют только в твердом состоянии, содержат ионы Cu^{2+} , CO_3^{2-} и OH^- , образующие непрерывную ионную решетку, в которой возникают также водородные связи между ионами OH^- . Этот структурный принцип является общим для всех основных солей. Нормальный карбонат меди(II) неизвестен. Как уже было сказано, ионы свинца осаждаются карбонатами щелочных металлов в виде нормального карбоната PbCO_3 . Состав этого карбоната аналогичен составу минерала *церузита*, изоморфного арагониту. При очень медленном взаимодействии двуокиси углерода с ацетатом свинца образуется основной карбонат — *свинцовые белила* $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, используемые в качестве пигмента для масляных красок.

Карбонаты трехвалентных (Al, Cr, Fe) и четырехвалентных (Ti, Zr, Th) металлов не могут существовать, так же как не могут образоваться и другие соли слабых кислот и слабых оснований (стр. 257). Из солей этих металлов растворимые карбонаты осаждают только соответствующие гидроксиды.

Пероксокарбонаты. Пероксокарбонат натрия $\text{Na}_2[\text{O}_2\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{CO}_2]$ получают электролизом концентрированного раствора карбоната натрия. Эта реакция аналогична реакции, которая ведет к образованию пероксосульфата натрия (стр. 388). В воде пероксокарбонат натрия легко гидролизуеться, образуя бикарбонат натрия и H_2O_2 . Надугольная кислота, как и угольная, не существует в свободном состоянии.

Из биохимии двуокиси углерода. 1. Двуокись углерода — вещество, исключительно важное для всех живых организмов. В атмосфере двуокись углерода составляет огромный резерв углерода, из которого растения строят свое вещество и который одновременно с растительной пищей попадает в организм животных. С другой стороны, в процессах дыхания и гниения непрерывно происходит окислительное расщепление веществ, содержащихся в животных и растительных организмах, с образованием двуокиси углерода, которая возвращается в атмосферу. Так происходит непрерывный *круговорот углерода в природе*, тесно связанный с жизнью на планете.

Как уже было указано, содержание CO_2 в воздухе составляет 0,03 об.% или 0,047 вес.%. С другой стороны, зная вес воздуха (стр. 398), можно легко вычислить общий вес двуокиси углерода в нем ($2,5 \cdot 10^{15}$ кг). Это количество является небольшим по сравнению с количеством двуокиси углерода, ассимилированным наземными и морскими растениями. Хотя количество ассимилируемой двуокиси углерода не может быть определено точно, согласно некоторым приближенным оценкам, оно составляет не меньше $5 \cdot 10^{13}$ кг ежегодно. Таким образом, запаса двуокиси углерода в атмосфере хватило бы только на 50 лет, если бы он не возобновлялся. Каким бы приближенным ни был этот расчет, очевидно, что запас двуокиси углерода невелик. Следовательно, необходимо допустить, что баланс расхода и образования двуокиси углерода устанавливается за короткий срок, так как примерно 100 лет, на протяжении которых проводились более точные анализы воздуха, не наблюдалось заметных колебаний средней концентрации CO_2 в воздухе. Основным источником увеличения концентрации CO_2 в атмосфере является гниение растений, затем идет дыхательный процесс животных. В результате этих процессов почти весь углерод пищи превращается в CO_2 . Для того чтобы иметь представление об этих количествах, произведем расчет количества CO_2 , выделяемой человеком. Человек в состоянии покоя выдыхает примерно $4 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ на 1 кг веса в 1 мин; следовательно, человек, вес которого равен 70 кг, выдыхает примерно 800 г CO_2 в сутки, а $3 \cdot 10^9$ человек на Земле производят всего примерно $8,7 \cdot 10^{11}$ кг CO_2 в год. Это количество представляет около 1,7% указанного выше ежегодного расхода на ассимиляцию растениями. Менее важны количества CO_2 , выделяющейся при гниении мертвых животных.

Содержание CO_2 в минувшие геологические эпохи в земной атмосфере должно было быть значительно большим. Об этом свидетельствует мощная растительность, существовавшая во времена образования залежей ископаемых углей и асфальтов. Постепенное уменьшение содержания двуокиси углерода произошло, с одной стороны, при образовании этих залежей (этот процесс в настоящее время продолжается как процесс образования торфа) и, с другой стороны, при разложении силикатов земной коры под

влиянием воды и двуокиси углерода воздуха. В результате в природе образовались огромные отложения минеральных карбонатов кальция и магния.

Первый из этих процессов в небольшой степени компенсируется за счет добычи и сжигания угля и нефти. Годовая добыча угля и нефти составляет примерно $4,5 \cdot 10^{12}$ кг. В них содержится 85% ($3,8 \cdot 10^{12}$ кг) углерода, при горении которого образуется $1,4 \cdot 10^{13}$ кг CO_2 . Примерно 30% этого количества CO_2 ежегодно потребляется при ассимиляции растениями. Второй процесс необратимого исчезновения двуокиси углерода из атмосферы (минерализация) также компенсируется в небольшой степени за счет двуокиси углерода вулканического происхождения. Таким образом, баланс двуокиси углерода в природе дефицитен на долгий срок.

2. *Ассимиляция двуокиси углерода растениями.* Зеленые растения поглощают из воздуха двуокись углерода и выделяют кислород. На каждый моль поглощенной CO_2 выделяется 1 моль O_2 . Упрощенно реакцию можно представить следующим образом:



Продуктом реакции является не формальдегид CH_2O , а его полимер глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ [или $(\text{CH}_2\text{O})_6$] или точнее крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — макромолекулярное соединение, образовавшееся из глюкозы путем отщепления молекул воды. Прямо или косвенно все вещества, содержащиеся в растениях, образуются из ассимилированной двуокиси углерода.

В этих синтезах растения используют также воду, поглощенные из почвы соединения азота, фосфора и других элементов, которые претерпевают различные превращения при действии сложной системы ферментов. Из растений синтезированные вещества переходят в организмы животных как питательные вещества. Практически все органические вещества на Земле образуются из двуокиси углерода вследствие ее ассимиляции зелеными растениями.

Ассимиляция двуокиси углерода является эндотермической реакцией (точнее эндозгергической, см. рис. 76, стр. 195). На превращение 1 моля двуокиси углерода в эквивалентное количество глюкозы расходуется примерно 114 ккал. Источником необходимой энергии является солнечное излучение. Эта фотохимическая реакция происходит под влиянием *хлорофилла* — органического вещества зеленого цвета со сложной структурой, в состав которого входит магний. Хлорофилл является не катализатором, а фотохимическим сенсibiliзатором, который превращает поглощенную лучистую энергию в энергию, используемую в химической реакции. Квант света в спектральной области, в которой поглощает хлорофилл (желтой), обладает энергией 35—40 ккал (см. стр. 102). Для восстановления 1 моля CO_2 необходимо четыре кванта света. Энергия, отданная хлорофиллом, используется для разложения воды на свободные атомы кислорода и водорода. Атомы кислорода образуют молекулы кислорода, которые выделяются, тогда как атомы водорода участвуют в химических реакциях, восстанавливая определенные продукты реакции. В синтезах (известных благодаря работам М. Калвина, 1947—1955) важную роль играет фосфорная кислота, связанная с различными органическими веществами (см. учебники органической химии).

Органические вещества, синтезированные в растениях в результате эндотермических (эндозгергических) реакций, содержат большую часть поглощенной солнечной энергии. Эти вещества используются частично растениями и животными в окислительных процессах, которые происходят при их дыхании и в которых участвует (на последней стадии) также кислород воздуха, благодаря чему углерод, ассимилированный растениями, возвращается в виде CO_2 . В этих биологических процессах освобождается вся энергия, поглощенная при первоначальной ассимиляции двуокиси углерода. Часть этой энергии используется растениями и животными в их жизненных процессах. Следовательно, в природе происходят, с одной стороны, *биологический круговорот углерода*, начиная с неорганической формы (CO_2) через многочисленные органические формы (вещества, синтезированные растениями, и т. д.) снова к CO_2 , и, с другой

стороны, *биологический круговорот энергии*. Всякая жизнь на Земле в конечном счете является результатом солнечной энергии, поглощаемой растениями.

3. В животных организмах двуокись углерода непрерывно образуется в больших количествах в результате окислительных процессов, поставляющих энергию, необходимую для их жизни. (Аналогичные и некоторые другие процессы, идущие параллельно с ассимиляцией, происходят, как известно, и в растениях; их можно наблюдать в темноте.) Двуокись углерода, образовавшаяся в живых тканях, должна быстро переноситься от места синтеза к легким, где она выделяется. Эта двуокись углерода переносится кровью, которая, как известно, переносит также кислород, но в обратном направлении (стр. 321). В кровеносных сосудах тканей, где создается высокое парциальное давление двуокиси углерода, кровь растворяет CO_2 , которая затем выделяется в легких, где парциальное давление этого газа мало.

Двуокись углерода растворяется в крови главным образом в виде бикарбонат-ионов HCO_3^- . Поскольку кровь практически нейтральна (т. е. не содержит ионов OH^-), сначала происходит гидратация двуокиси углерода, в результате которой образуется угольная кислота. Обычно эта реакция протекает медленно; в крови она значительно ускоряется ферментом — *ангидразой угольной кислоты*. Затем угольная кислота H_2CO_3 отдает один ион H^+ белкам крови, способным его принимать («щелочной резерв крови»). В ходе этого процесса рН крови изменяется лишь незначительно. Это объясняется тем, что наряду с поглощением двуокиси углерода в капиллярах тканей происходит превращение более кислого оксигемоглобина артериальной крови в более щелочной гемоглобин венозной крови. В легких эти реакции протекают в обратном направлении. На чистом воздухе и под влиянием образующегося более кислого оксигемоглобина равновесие смещается в направлении $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Следовательно, гемоглобин является основным источником щелочного резерва крови.

4. Кровь растворяет около 50 об. % CO_2 . В нормальных условиях содержание CO_2 изменяется очень мало. Когда в результате мышечной деятельности повышается количество CO_2 и вследствие этого немного увеличивается рН крови, происходит возбуждение дыхательного нервного центра, который автоматически ускоряет работу дыхательных органов, и двуокись углерода начинает выделяться более интенсивно.

Двуокись углерода нетоксична. Однако если ее парциальное давление во вдыхаемом воздухе слишком велико, то, согласно закону действия масс, нормальное выделение углекислого газа из крови замедляется. Поэтому наблюдаются учащение дыхания (при концентрации 3—4%), затем головные боли, потеря сознания, сердцебиение (4—8%) и смерть (10%). Естественно, эти симптомы усиливаются при меньшем, чем обычно, содержании O_2 во вдыхаемом воздухе, например при вдыхании топочных газов. При отравлении двуокисью углерода необходимо делать искусственное дыхание на свежем воздухе. Наличие двуокиси углерода в помещении можно установить по затуханию свечи; это происходит, когда в воздухе содержится около 10% CO_2 .

Топлива. 1. Для всех промышленных процессов, а также транспортных средств требуется расход энергии. Важнейшим источником энергии, используемым человеком до сих пор для указанных выше целей, является химическая реакция между кислородом воздуха и топливом, т. е. веществом, способным соединиться с ним. Меньшие количества энергии получают при использовании гидроэнергии (в виде электрической энергии). В прошлом столетии рациональное использование этих двух источников энергии привело к беспрецедентному развитию техники. Недавнее открытие способов использования энергии ядерных реакций открывает перед техникой новые пути, которые в настоящее время еще трудно предвидеть.

Обычно используемое топливо состоит из более или менее чистого углерода и соединений этого элемента. Его значение определяется в первую очередь тем, что в природе встречаются большие количества ископаемых углей и нефти, в то время как большинство остальных элементов приходится получать из их соединений при затрате энергии. Далее, углерод обладает рядом таких химических свойств, которые делают его особенно пригодным для использования в качестве топлива. Ниже приведены теплоты сгорания некоторых легко окисляющихся элементов (ккал/кг):

| | | | | | |
|--------|------|--------|------|----------|--------|
| Цинк | 1300 | Сера | 2200 | Алюминий | 7200 |
| Железо | 1700 | Фосфор | 6000 | Кремний | 7400 |
| Натрий | 2200 | Магний | 6000 | Углерод | 7800 |
| | | | | Водород | 34 200 |

Как мы видим, теплота сгорания углерода выше, чем у большинства остальных элементов. Металлы и кремний не могли бы служить в качестве топлива еще и потому, что образующиеся на их поверхности твердые окиси препятствуют горению. Из горючих элементов лишь сера образует газообразную окись, которая, однако, оказывает вредное физиологическое действие. Единственный элемент, который во всех отношениях превосходит углерод, — это водород. Однако в чистом состоянии водород слишком дорог, чтобы служить топливом.

Теплотворной способностью называется количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива или 1 м³ газообразного топлива (при 0° и 1 атм). Жидкие и газообразные углеводородные топлива имеют более высокую теплотворную способность, чем чистый углерод. Так, при сгорании 1 кг метана выделяется 13 250 ккал, когда выделившаяся в реакции вода становится жидкой (высшая теплотворная способность), и 11 900 ккал, когда вода остается в виде паров (низшая теплотворная способность). Нефтепродукты (бензин, дизельное топливо) имеют теплотворную способность больше 10 000—11 000 ккал/кг.

2. Изучение топлива представляет важный раздел химической технологии. Для многих целей сжигают непосредственно *твердое топливо* — уголь. В ряде случаев, например в металлургии и при получении извести, уголь смешивают с веществами, подлежащими нагреванию (доменные печи). В других случаях уголь сжигают на решетке, и только топочные газы соприкасаются с нагреваемым веществом, предотвращая таким образом загрязнение продукта золой (обжиговые и гончарные печи). Наконец, в некоторых случаях топочными газами нагревают лишь сосуды, в которые помещены превращаемые вещества (муфельные печи, реторты для светильного газа и хлористого водорода, перегонные аппараты, химические реакторы, паровые котлы).

Для многих целей перед сжиганием уголь следует подвергать *облагораживанию*. Так, для металлургических целей его освобождают путем нагревания от летучих компонентов (обезгаживание), получая при этом *кокс*. Угольную пыль, которую нельзя сжигать непосредственно, прессуют в формах со связующим веществом или без него в брикеты, используемые чаще всего для отопления домов. Иногда угли обезгаживают лишь частично; при температуре примерно 500° получают полукокс, который затем брикетируют.

Жидкие топлива, хорошо смешивающиеся с воздухом при испарении или распылении, позволяют достигать высоких температур в ограниченном пространстве. Получение жидких топлив в большом масштабе (почти исключительно из нефти) сделало возможным развитие двигателей внутреннего сгорания, применяемых в самолетах и автомобилях.

Удобнее использовать *газообразные топлива*, но это возможно лишь на стационарных установках. Поскольку природные месторождения газов встречаются редко, были разработаны различные способы получения газообразного топлива из углей.

3. *Сухая перегонка углей*. а) Для получения *светильного газа*, используемого в настоящее время почти только для отопления в городах, уголь, богатый летучими компонентами, перегоняют в вертикальных, горизонтальных или наклонных ретортах из огнеупорной глины (шамот), нагреваемых генераторным газом при 1000—1200°. Из 1 т угля получают примерно 300 м³ газа с теплотворной способностью *, равной примерно 5000 ккал/м³. Этот газ имеет следующий примерный состав (об. %):

| | | | |
|----------------|-----|----------------------------|------|
| Водород | 50 | Двуокись углерода | 2,0 |
| Метан | 32 | Сероводород | 0,75 |
| Окись углерода | 9 | Азот | 1,25 |
| Этилен | 2,5 | Аммиак | 1,10 |
| Бензол | 1,2 | Цианистоводородная кислота | 0,15 |

* Высшая теплотворная способность природного газа (метана) равна 9500 ккал/м³, а низшая — 8500 ккал/м³.

Сероводород (который при сгорании дает SO_2), цианистоводородную кислоту (токсична), аммиак и бензол (ценные вещества) удаляют с помощью различных способов очистки газа. В качестве побочных продуктов остаются кокс и деготь. Во многих городах используется водяной газ (см. ниже), к которому добавляется газ, полученный путем термического разложения высших нефтяных фракций при $700\text{--}800^\circ$ («карбюрированный водяной газ»).

б) Перегонку каменных углей широко используют для получения *кокса*, пригодного для металлургических целей. В этом случае газ является лишь побочным продуктом. Обугливание производят в кирпичных камерах длиной $9\text{--}13$ м, высотой $2\text{--}5$ м и шириной $0,4\text{--}0,5$ м, обогреваемых с обеих сторон газом и соединенных в батареи для более полного использования тепла. Выход кокса составляет примерно 75%.

Коксовый газ. Газы коксования имеют почти такой же состав, что и светильный газ, и применяются для той же цели, так как их можно передавать по трубопроводам на большие расстояния.

Коксовый газ содержит небольшие количества бензола, который извлекается при промывании маслами. Деготь также содержит бензол и многие другие соединения (толуол, нафталин, антрацен, фенолы), которые выделяются и используются в качестве сырья в производстве красителей и фармацевтических препаратов. Этими вопросами занимается органическая химия.

О п ы т. Железную трубку длиной около 80 см и диаметром 3 см, закрытую с одного конца, заполняют кусками угля величиной с горошину. Открытый конец трубки соединяют сначала с пустой стеклянной колбой, которая в свою очередь соединена с промывной склянкой, содержащей небольшое количество воды, и, наконец, с помощью резиновой трубки с газовой горелкой. Железную трубку нагревают в газовой печи для элементарного органического анализа или на нескольких больших газовых горелках. В пустой колбе собирается деготь. После вытеснения воздуха из прибора зажигают газовую горелку, которая, таким образом, может работать долгое время.

4. *Промышленное газообразное топливо.* а) *Генераторный газ* получают, продувая воздух через слой угля высотой $1\text{--}3$ м при $1000\text{--}1200^\circ$. В нижней части генератора протекает реакция (2) (стр. 477) с выделением тепла, а в верхней части — реакция (3), при которой поглощается тепло. Если бы весь кислород воздуха превратился в окись углерода, то генераторный газ содержал бы 34,7 об. % CO и 65,3 об. % N_2 . В действительности он содержит только примерно 20 об. % CO, так как для превращения части угля в CO_2 требуется избыток воздуха. Теплотворная способность генераторного газа равна примерно 900 ккал/м³.

б) *Водяной газ* получают путем пропускания паров воды через слой угля при температуре не ниже 1200° . Поскольку протекает эндотермическая реакция [уравнение (5), стр. 478], слой угля быстро охлаждается, и поэтому после пропускания паров воды в течение нескольких минут и образования водяного газа снова продувают воздух, затем уголь опять нагревают (обычно сжигая до CO_2). Следовательно, способ включает две последовательные стадии. Состав водяного газа в зависимости от используемой аппаратуры изменяется в следующих пределах: 40—44 об. % CO, 48—50 об. % H_2 , остальное CO_2 , CH_4 и N_2 . Теплотворная способность равна $2500\text{--}2700$ ккал/м³.

в) На практике генераторный газ получают не по описанному выше способу, а при пропускании одновременно с воздухом паров воды через установку, похожую на водоструйный насос, где пары увлекают воздух. Таким непрерывным способом получают *смешанный газ* с теплотворной способностью $1200\text{--}1300$ ккал/м³, содержащий два горючих компонента — CO и H_2 .

Усовершенствованный способ получения водяного газа состоит в том, что вместо воздуха с парами воды продувают чистый кислород (генераторы Винклера). Так получают горючий газ без азота, содержащий примерно 38 об. % CO, 38 об. % H_2 и 22 об. % CO_2 . Подобный газ может быть использован либо для получения чистого водорода после конверсии окиси углерода (стр. 311) и удале-

ния двуокиси углерода, либо в виде «газа для синтеза» в производстве синтетического бензина или метилового спирта (стр. 480). В этом случае сначала регулируют соотношение паров воды и кислорода так, чтобы после конверсии окиси углерода получался газ состава $\text{CO} + 2\text{H}_2$.

5. *Пламена.* Пламя образуется, когда в ходе сильно экзотермических реакций соединяются газы, обычно при горении, т. е. при взаимодействии некоторых горючих газов с кислородом или воздухом. Однако пламена могут образоваться и с другими газами, кроме кислорода, например с хлором в водороде.

Только газы горят с пламенем. Твердые вещества, например металлы или уголь, раскаляются при некоторых экзотермических реакциях без образования пламени. Свеча и древесина горят с пламенем, так как вещества, входящие в их состав, под влиянием тепла частично или полностью превращаются в горючие газы.

Применяемые в лабораториях газовые горелки (бунзеновская горелка *, горелка Теклу ** и другие) состоят из металлической трубки, имеющей в нижней части регулируемые отверстия для входа воздуха и центральное отверстие, через которое входит газ под давлением, увлекая с собой воздух. Внутри горелки образуется смесь горючего газа и воздуха; пламя является стационарным взрывом (стр. 295). Пламя образуется и удерживается вблизи верхнего конца горелки, так как скорость истечения горючей смеси через горелку равна скорости распространения пламени в смеси. Когда по какой-либо причине скорость протекания газообразной смеси через горелку становится слишком малой, пламя проскакивает внутрь горелки; когда скорость смеси слишком высокая, происходит отрыв пламени.

В пламени горелки, работающей на светильном газе (или в пламени свечи), различаются три части: внутренняя зона, или ядро пламени, узкая и теплая внешняя зона, или мантия пламени, и промежуточная зона (которая в пламени свечи является наиболее яркой). В ядре пламени происходит разложение углеводородов, содержащихся в газе, и их частичное сгорание с образованием окиси углерода и водорода. С помощью тонкой трубки можно отобрать пробу газов из этой части пламени и доказать, что они горючи. Поэтому во внутреннем конусе бунзеновской горелки находятся восстанавливающие газы (см. стр. 440). Сгорание становится полным лишь во внешней зоне пламени, где развивается самая высокая температура и пламя является окислительным.

Температура пламени зависит от теплотворной способности газа, величины пламени и количества тепла, которое теряется вместе с продуктами сгорания и при излучении. Учитывая эти данные, можно вычислить, что пламя водорода в кислороде должно достигать 7000° ; однако в лучшем случае оно имеет температуру лишь около 3100° . Это объясняется диссоциацией молекул продуктов сгорания в пламени (см. стр. 175). Температура пламени бунзеновской горелки, работающей на светильном газе, равна примерно 2000° , а температура пламени ацетилено-кислородной горелки достигает 2700° .

Раскаленные газы испускают очень мало линий или светлых полос. Поэтому пламя чистых газов (CO , H_2) имеет слабое свечение. При низких температурах твердые тела излучают в инфракрасной области спектра. При температуре около 525° начинает испускаться излучение в видимой области. Сначала испускается серый свет, затем при повышении температуры он становится красным, желтым и, наконец, белым. Чем выше температура, тем больше максимум интенсивности испускаемого света смещается в сторону более коротких длин волн. Лишь при 5000° этот максимум располагается в середине видимого спектра, и глаз воспринимает ощущение белого дневного света.

Газовые пламена являются светящимися, когда содержат твердые частицы. К ним относятся пламена некоторых органических соединений (например, этилена, ацетилена и бензола), горящих в недостаточном количестве воздуха. В этих пламенах в результате термического разложения образуются мелкие твердые частицы угля, которые прежде, чем загораятся, испускают свет. При охлаждении таких пламен образуется сажа.

Производные угольной кислоты. Органические кислоты. При действии света на смесь хлора и окиси углерода (Дэви, 1812) или при пропускании этой смеси над активированным углем при температуре около 120° образуется *хлорид карбонила (фосген)*:



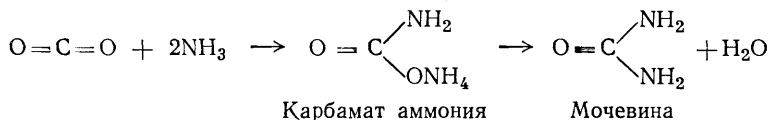
* Роберт Бунзен (1811—1899), был доцентом в Геттингене (1833) и профессором в Гейдельберге. Имеет оригинальные работы в различных областях: органические соединения мышьяка (какодил), фотохимия (реакция $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$), электрохимия (электрические цепи), спектральный и газовый анализы, а также химическая технология и геология.

** Николай Теклу (1839—1916), по происхождению румын, родился в Брашове; был химиком-экспертом в Вене (Австрия).

Фосген — бесцветный легко сжижаемый (т. кип. $+8^\circ$) газ со слабым характерным запахом влажного сена. Он очень токсичен (боевое отравляющее вещество). Фосген медленно гидролизуется водой с образованием двуокиси углерода и хлористого водорода.

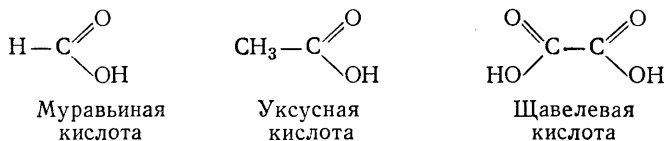
Фторид карбонила COF_2 (т. кип. -83°) получают путем пропускания окиси углерода над AgF_2 . Бромид карбонила COBr_2 [т. кип. $+65^\circ$ (разл.)] получают из брома и окиси углерода при действии света. Иодид карбонила нельзя получить таким путем, вероятно, потому, что два атома иода и один атом кислорода не могут соединяться одновременно с одним атомом углерода.

Двуокись углерода реагирует с аммиаком, образуя карбамат аммония:



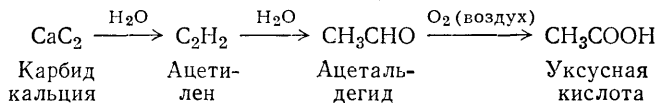
При гидролизе карбамата аммония водой образуется карбонат аммония (стр. 406). Нагретый при атмосферном давлении карбамат аммония диссоциирует на CO_2 и NH_3 . При нагревании до 130° в закрытых сосудах под давлением в результате отщепления одной молекулы воды образуется мочевина. Карбаминовая кислота, подобно угольной кислоте, не может существовать в свободном состоянии, так как она разлагается на CO_2 и NH_3 .

Органические кислоты являются соединениями, содержащими группу атомов COOH (карбоксыльную группу), например



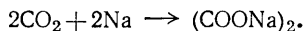
Как было указано выше (стр. 480), формиат натрия образуется при реакции окиси углерода с едким натром. При действии серной кислоты из формиата натрия образуется муравьиная кислота.

Уксусная кислота — один из продуктов сухой перегонки древесины. Уксусную кислоту в промышленности получают также из неорганического сырья:

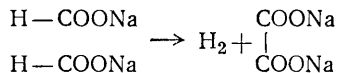


Ацетилен при низкой температуре и каталитическом действии сульфата ртути(II) присоединяет молекулу воды, образуя ацетальдегид*. Окисление ацетальдегида кислородом воздуха в уксусную кислоту катализируется ацетатом марганца.

Щавелевую кислоту также можно получить из простых неорганических соединений. Например, оксалат натрия образуется при пропускании двуокиси углерода над металлическим натрием при температуре около 350° :



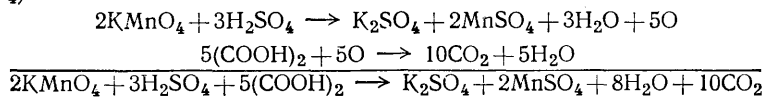
В промышленности оксалат натрия получают путем нагревания формиата натрия до 400° :



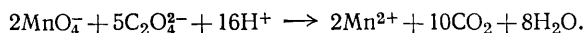
При действии серной кислоты из оксалата натрия образуется щавелевая кислота.

* Реакция Кучерова, открытая в 1881 г. — Прим. ред.

Щавелевая кислота проявляет восстановительное действие по отношению к таким сильным окислителям, как перманганат калия (в растворе, подкисленном H_2SO_4):



или



На этой количественной реакции основан важный метод объемного анализа — *перманганатометрия*. Таким путем устанавливают титр раствора перманганата калия, который затем используют для титрования других легко окисляющихся соединений. Реакция щавелевой кислоты с перманганатом катализируется ионами Mn^{2+} (аутокатализ). Для более полного ознакомления с карбоновыми кислотами следует обращаться к учебникам органической химии. Здесь будут описаны в общем виде лишь некоторые соли этих кислот, чаще используемые в аналитических химических лабораториях или в промышленности.

Соли уксусной кислоты легко растворимы в воде. *Ацетат натрия* $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующий бесцветные кристаллы, теряет воду при 120° и безводный плавится при 319° . Он слабо гидролизует в водном растворе (стр. 256). Ацетат натрия применяется в аналитической химии для удаления минеральной кислоты из раствора (буфер, стр. 261).

Ацетат алюминия $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ получают в водном растворе из сульфата алюминия и ацетата свинца (осаждается сульфат Pb) или растворением гидроокиси алюминия в уксусной кислоте. Сильно гидролизует в растворе, из которого выпадает основной ацетат, или при большом разбавлении раствора — гидроокись алюминия. При кипячении раствора уксусная кислота удаляется вместе с парами воды и образуются те же продукты гидролиза.

Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ получают растворением окиси свинца(II) в уксусной кислоте. Он кристаллизуется с тремя молекулами воды, которые теряет при нагревании. Безводная соль плавится при 280° , имеет сладкий вкус и является токсичной. Ацетат свинца используется в медицине (свинцовая вода) и химии для получения соединений свинца. Окись свинца(II) легко растворяется в растворе ацетата свинца, образуя основные ацетаты, например $(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})\text{Pb}$.

Щавелевая кислота образует два типа солей: нормальные оксалаты и кислые оксалаты. Все оксалаты, за исключением оксалатов щелочных металлов, труднорастворимы.

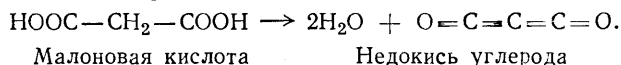
Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ выделяется из водного раствора в виде безводных негигроскопичных кристаллов. Обычно его используют вместо щавелевой кислоты для установления титра раствора перманганата, поскольку он получается в чистом виде легче, чем свободная кислота. Кроме того, оксалат натрия используют для установления титра растворов кислот, применяемых в ацидиметрии. Первоначальное количество оксалата натрия переводят количественно путем прокаливания в карбонат натрия, который получается при этом в очень чистом состоянии. Его применяют в качестве основания для титрования раствора кислоты.

Кроме *нормального оксалата калия* $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, известны красивые кристаллы — кислый оксалат $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и молекулярное соединение молекулы щавелевой кислоты с молекулой гидрооксалата $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — «*кисличная соль*».

Оксалаты щелочноземельных металлов, например труднорастворимый *оксалат кальция* $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осаждаются из нейтральных или аммиачных растворов, содержащих ионы этих металлов, при добавлении оксалата аммония. Эта реакция используется в аналитической химии. Оксалат кальция нерастворим в разбавленной уксусной кислоте, но растворяется в сильных минеральных кислотах.

Оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при нагревании довольно сильно взрывается, образуя Ag и CO_2 . *Оксалат железа(III)*, разлагающийся на свету, применяется в производстве синей светочувствительной бумаги для копирования чертежей.

Недоокись углерода C_3O_2 образуется из малоновой кислоты путем отщепления двух молекул воды при действии окиси фосфора(V) (О. Дильс):



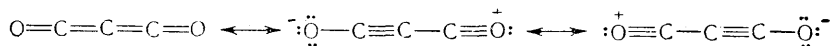
Малоновая кислота

Недоокись углерода

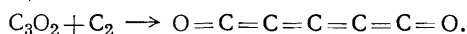
Недоокись углерода — бесцветный газ (т. пл. -107° ; т. кип. 7°) с удушливым запахом. Со временем она полимеризуется. Реакции недоокиси углерода

сходны с реакциями органических веществ из класса кетенов. С водой недоокись реагирует, образуя малоновую кислоту, с аммиаком дает амид этой кислоты $\text{H}_2\text{NOCCH}_2\text{CONH}_2$.

С помощью электронографии и при исследовании инфракрасных и ультрафиолетовых спектров, а также спектров комбинационного рассеяния было установлено, что пять атомов, входящих в состав молекулы, расположены линейно. Межатомные расстояния указывают на резонанс, аналогичный резонансу в случае двуокиси углерода (стр. 483).



При нагревании до 200° недоокись углерода разлагается на двуокись углерода и углерод. Особый интерес представляет то, что вначале при этой реакции образуются молекулы C_2 в газообразном состоянии ($\text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2$), которые были обнаружены по их характерному спектру. Вследствие полимеризации молекул углерода, превращающихся в графит, равновесие непрерывно смещается вправо. В смеси газов происходит также реакция, в результате которой образуется новая сравнительно устойчивая окись углерода C_5O_2 (т. кип. 105°) (А. Клеменк):



Устойчивость этой молекулы обусловлена таким же типом резонанса, как у окисей CO_2 и C_3O_2 . Подобный резонанс невозможен в окисях со сходной структурой и четным числом атомов углерода; вероятно, такие окиси не могут существовать.

СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С СЕРОЙ

Сероуглерод CS_2 . Углерод реагирует с серой по эндотермической реакции при $900-1000^\circ$:



В промышленности реакцию осуществляют, подавая в большие вертикальные чугунные реторты, нагреваемые газом, снизу серу, а сверху загружая древесный уголь.

Сероуглерод представляет собой летучую бесцветную жидкость (т. пл. -111° ; т. кип. $+46,2^\circ$), нерастворимую в воде и тяжелее ее ($d = 1,26$). В чистом виде он имеет ароматичный запах, а в неочищенном виде из-за присутствия некоторых примесей приобретает неприятный запах испорченной капусты. Сероуглерод является очень хорошим растворителем брома, иода, серы, фосфора, жиров, смол и т. д.

Как в газообразном, так и в жидком состоянии сероуглерод состоит из неассоциированных молекул CS_2 . Они имеют линейную форму и стабилизированы за счет резонанса так же, как двуокись углерода. Как эндотермичное соединение сероуглерод разлагается на элементы со взрывом, но только в том случае, когда разложение инициируется капсулом с гремучей ртутью. Свет тоже вызывает медленное разложение, в результате чего со временем сероуглерод желтеет.

Показатель преломления сероуглерода исключительно большой (1,628 для D-линии натрия при 20°).

Пары сероуглерода очень легко воспламеняются (температура воспламенения 250°). Так, они воспламеняются при соприкосновении с теплым предметом, например с пеплом зажженной папиросы или со слабо нагретой на пламени стеклянной палочкой. Горит CS_2 синим пламенем; в качестве продуктов сгорания образуются CO_2 и SO_2 .

Реакционная способность сероуглерода низкая. Вода гидролизует его на CO_2 и H_2S лишь выше 150° . С хлором он образует тетрахлорид углерода (стр. 476). Сероуглерод присоединяет один ион серы S^{2-} , образуя ион CS_3^{2-} , аналогичный карбонат-иону CO_3^{2-} . При встряхивании сероуглерода с раствором

сульфида щелочного металла образуется *тиокарбонат*, например Na_2CS_3 . Из таких солей сильные кислоты выделяют свободную тиоугольную кислоту H_2CS_3 в виде неустойчивого маслянистого вещества, легко разлагающегося на CS_2 и H_2S .

При длительном вдыхании пары сероуглерода токсичны. Это вещество ядовито также и для многих насекомых и поэтому используется как инсектицид (например, против горохового долгоносика). Сероуглерод применяют в производстве искусственного шелка из клетчатки древесины вискозным методом и в качестве сырья для некоторых органических веществ.

Известен также аналогичный недоокиси углерода *субсульфид углерода* C_3S_2 , который получают, пропуская электрический дуговой разряд между угольными электродами через атмосферу паров сероуглерода. C_3S_2 — жидкость красного цвета (т. пл. $-0,5^\circ$) с резким запахом. Она легко полимеризуется, образуя черное аморфное вещество неопределенного состава.

Сероокись углерода $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ в чистом виде представляет собой бесцветный газ, не имеющий запаха (т. кип. -50°). Она образуется при пропускании окиси углерода и паров серы через трубку, нагретую докрасна. Свойства сероокиси углерода являются промежуточными между свойствами сероуглерода и двуокиси углерода.

Диселенид углерода CSe_2 , полученный из CCl_4 и H_2Se при 500° , — жидкость темно-желтого цвета (т. кип. 124°), более эндотермичная ($\Delta H = +34$ ккал/моль), чем сероуглерод, и с большей склонностью к полимеризации. Менее устойчивый дителлурид углерода CTe_2 еще не синтезирован. Однако известны тоже неустойчивые CSSe (т. пл. -85° ; т. кип. $+84^\circ$) и CSTe — жидкость красного цвета (т. пл. -54°).

НЕКОТОРЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА С АЗОТОМ

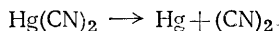
Известны многочисленные соединения с ковалентными связями между атомами углерода и атомами азота. Их изучением занимается органическая химия. Здесь мы ограничимся описанием нескольких соединений азота, имеющих некоторое отношение к неорганическим соединениям.

Циан (дициан, синерод) $(\text{CN})_2$ образуется при пропускании электрического дугового разряда между двумя графитовыми электродами в атмосфере азота:



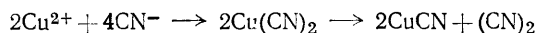
Этой сильно эндотермической реакцией объясняется образование и устойчивость циана при высокой температуре. Если при протекании приведенной выше реакции присутствует свободный или связанный водород (например, в виде NH_3), то образуется цианистоводородная кислота HCN . Оба производных циана содержатся в светильном газе и в газах доменных печей.

Кроме того, циан образуется при нагревании цианида ртути(II) при температуре около 400° (Гей-Люссак, 1815):

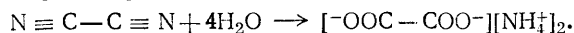


При добавлении хлорида ртути(II) понижается температура реакции и получается более высокий выход циана. При этом вместо металлической ртути образуется хлорид ртути(I).

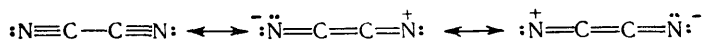
Легче всего получить циан при смешивании растворов сульфата меди(II) и цианида натрия. Образующийся цианид меди(II) неустойчив и разлагается на цианид меди(I) и циан:



Труднорастворимый цианид меди(I) выпадает в осадок. Циан представляет собой газ (т. пл. $-34,4^\circ$; т. кип. $-20,7^\circ$) с резким запахом горького миндаля. Он очень токсичен. Плотность паров соответствует молекуле C_2N_2 . Структуру этой молекулы можно установить на основании того, что при длительном хранении в водном растворе циан превращается в щавелевую кислоту:

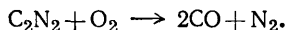


Отсюда следует, что два атома углерода соединены ковалентными связями. Эта структура была подтверждена методом электронографии. Молекула является линейной. Межатомное расстояние $C \equiv N$ (1,16 Å) немного больше суммы атомных радиусов (1,14 Å), однако межатомное расстояние $C - C$ (1,36 Å) намного меньше ординарной связи между двумя атомами углерода (стр. 125). Отсюда можно сделать вывод, что, помимо приведенной выше классической структуры, вклад вносят также предельные структуры с разделенными электрическими зарядами:



Несмотря на свою большую положительную теплоту образования, циан не разлагается со взрывом на элементы вследствие инертности связей в молекуле. Теплота сгорания тоже большая (258 ккал/моль); пламя циана может достигать температуры 4500°.

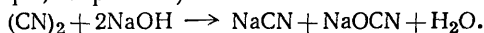
Пламя циана окрашено в розовый цвет («персиковый») с синей каймой. Доказано, что во внутренней розовой зоне пламени протекает реакция



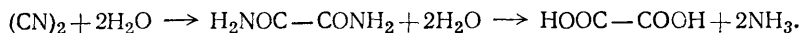
Во внешней синей зоне сгорает окись углерода. Если газы абсолютно сухие, то во внешней зоне реакция не происходит, поскольку окись углерода горит только в присутствии следов воды.

При нагревании, например в синтезе из цианида ртути(II), циан полимеризуется, образуя черную аморфную нерастворимую массу — парацан $(CN)_n$. При 850° в отсутствие воздуха он частично регенерирует циан.

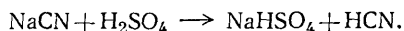
При гидролизе основаниями циан ведет себя как смешанный ангидрид цианистоводородной и циановой кислот (*псевдогалоген*; сравните с аналогичным поведением хлора, стр. 357):



При гидролизе кислотами циан образует амид щавелевой кислоты:



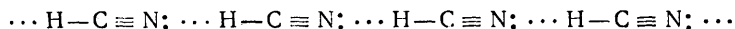
Цианистоводородную кислоту HCN получают в лаборатории, приливая по каплям раствор цианида натрия к теплой серной кислоте умеренной концентрации:



Выделяющиеся пары высушивают над хлоридом кальция и конденсируют в холодильнике, охлаждаемом льдом. Цианистоводородная кислота — бесцветная подвижная жидкость (т. кип. +26,5°; т. пл. —15°), которая смешивается с водой, спиртом и эфиром в любых отношениях. Она обладает резким неприятным запахом горького миндаля.

Молекула цианистоводородной кислоты $H - C \equiv N$ линейна. Межатомное расстояние $C - N$, определенное спектроскопически, равно 1,15 Å, расстояние $C - H$ 1,057 Å [равно расстоянию $C - H$ в ацетилене, но короче, чем у метана (1,093 Å)]. Хотя цианистоводородная кислота имеет молекулярный вес, близкий к молекулярному весу ацетилена, и такое же число электронов в молекуле (изоэлектронные молекулы), она плавится и кипит при значительно более высокой температуре, чем ацетилен (т. пл. —84°; т. кип. —81°). Это указывает на ассоциацию с помощью водородных связей.

Ассоциированные группы молекул цианистоводородной кислоты благодаря удлинённой форме молекулы HCN имеют линейную структуру [в то время как структуры H_2O и HF угловые (стр. 327)]:



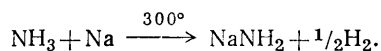
Удлиненная форма множества ассоциированных молекул определяет исключительно большую диэлектрическую проницаемость (стр. 215), хотя водородные связи становятся слабее вследствие меньшей электроотрицательности азота.

Цианистоводородная кислота является очень слабой кислотой (стр. 255).

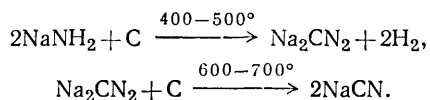
Жидкая цианистоводородная кислота при полимеризации под влиянием следов соединений щелочных металлов (цианида натрия) превращается в коричневую аморфную массу. Однако в присутствии малых количеств сильных кислот ее можно хранить неограниченное время.

Цианиды. Цианид натрия NaCN — наиболее распространенный технический цианид, который получают несколькими способами.

1. В способе Кастнера металлический натрий нагревают непрерывно в стальной реторте с древесным углем от 300 до 700° , одновременно пропуская ток сухого аммиака. Вначале образуется амид натрия:

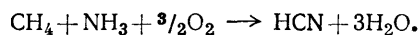


Затем амид натрия превращается в цианамид натрия, из которого при более высокой температуре образуется цианид натрия:



Из нижней части реторты расплавленный цианид натрия стекает в формы.

2. При температуре вольтовой дуги цианистоводородная кислота образуется непосредственно из элементов. Температура реакции значительно понижается при замене углерода углеводородом, например метаном, а азота аммиаком. В способе Андрусова смесь метана, аммиака и воздуха пропускают через сетку из тонкой проволоки из сплава платины и родия:



Одновременно протекают две реакции: образование цианистоводородной кислоты (эндотермическая реакция) и образование воды (экзотермическая реакция) (энергетически сопряженные реакции; см. стр. 410). Выделяющейся при горении водорода энергии достаточно, чтобы компенсировать расход энергии при образовании цианистоводородной кислоты и поддерживать катализатор при температуре реакции (примерно 1000°). Полученные при реакции газы содержат цианистоводородную кислоту в смеси с избытком азота (из воздуха). Цианистоводородную кислоту извлекают путем растворения в воде или переводят в цианид натрия при взаимодействии с едким натром.

Цианид калия KCN раньше получали из ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, выделявшегося из продукта очистки светильного газа, полученного путем перегонки углей. При прокаливании ферроцианида калия образуются цианид калия, карбид железа, уголь и азот. В настоящее время вместо цианида калия применяют более дешевый цианид натрия.

Только цианиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Цианиды тяжелых металлов вообще нерастворимы [исключение составляет цианид ртути(II)]. Поскольку цианистоводородная кислота является очень слабой, цианиды щелочных металлов сильно гидролизуются. Их водные растворы имеют щелочную реакцию и запах цианистоводородной кислоты. Такой же запах имеют твердые цианиды натрия и калия вследствие медленного разложения под влиянием двуокиси углерода воздуха. Еще легче, чем цианиды щелочных металлов, гидролизуются цианид кальция.

В растворах цианидов щелочных металлов присутствуют ионы CN^- со структурой $^-\text{:C} \equiv \text{N:}$. Реакции этого иона во многом сходны с реакциями ионов галогена (отсюда название *псевдогалоген*). Например, с ионами Ag^+

цианид-ион образует творожистый осадок цианида серебра AgCN , который служит для его аналитического обнаружения. Цианид серебра, как и цианиды других тяжелых металлов, не растворяется даже в сильных разбавленных кислотах (однако растворяется в избытке NaCN).

При обыкновенной температуре NaCN , KCN и RbCN кристаллизуются в решетке хлорида натрия, а CsCN [и цианид таллия(I)] — в решетке иодида цезия. По интенсивности интерференционных пятен на рентгенограммах удалось установить, что в решетке ион CN^- свободно вращается, приобретая таким образом сферическую симметрию. Действительный радиус этого вращающегося иона, равный примерно $1,92 \text{ \AA}$, является промежуточным между значениями для ионов Cl^- и Br^- (стр. 122). Вследствие этого NaCN с NaCl и NaBr (но не с NaI) образует непрерывный ряд смешанных кристаллов (стр. 129).

При более низкой температуре (температура превращения при -10°) вращение иона CN^- прекращается (вращение вокруг связи $\text{C} - \text{N}$, даже если оно и происходило бы, не может быть обнаружено этим методом). При этой температуре происходит полиморфное превращение цианида натрия. Форма, устойчивая ниже -10° , имеет более низкую симметрию (моноклинная). Решетка этой формы также сходна с решеткой хлорида натрия, однако углы в основной плоскости (рис. 41, стр. 113) уже равны не 90° , а 104° . Ионы CN^- , занимающие места ионов Cl^- в решетке NaCl , ориентированы параллельно друг другу. Межатомное расстояние $\text{C} - \text{N}$ равно $1,05 \text{ \AA}$.

Ионные решетки имеют лишь цианиды щелочных металлов и таллия(I) (структура цианидов щелочноземельных металлов еще не известна). Кристалл цианида серебра состоит из бесконечных цепей атомов Ag и групп CN , так что группа CN связана двумя концами с атомом металла: $-\text{Ag} - \text{C} - \text{N} - \text{Ag} -$.

Особенно резко выраженный ковалентный характер цианидов тяжелых металлов проявляется в цианиде ртути(II), растворимом в воде. Этот раствор имеет очень низкую электропроводность и с гидроокисями щелочных металлов не осаждает окиси ртути(II), а с раствором нитрата серебра не осаждает цианида серебра. Следовательно, в растворе отсутствуют ионы Hg^{2+} и CN^- .

Многие цианиды тяжелых металлов, выпавшие в осадок, в присутствии избытка ионов CN^- снова растворяются, образуя комплексные цианиды (см. стр. 710).

Токсичность. Цианистоводородная кислота и ее соли относятся к сильнейшим ядам. Смертельная доза для млекопитающих равна 1 мг на 1 кг веса. Смерть наступает в течение нескольких минут, если вдыхаемый воздух содержит эти вещества при концентрации больше $0,3 \text{ мг/л}$. Однако при концентрации $0,03 \text{ мг/л}$ HCN и ее соли не оказывают действия в течение очень длительного времени.

Этим цианистоводородная кислота отличается от других отравляющих газов, например от фосгена, который опасен в самых малых концентрациях, но проявляет свое действие в течение более длительного времени. Так, при концентрации фосгена $4,5 \text{ мг/м}^3$ смерть кошки наступает через 100 мин , при концентрации 45 мг/м^3 — через 10 мин , а при концентрации 450 мг/м^3 — через 1 мин . Произведение концентрации и времени (*летальное произведение*) (Ф. Габер, 1915) постоянно: $ct = \text{const}$. В случае фосгена эта константа равна 450 , а в случае хлора, действующего по тому же механизму, — примерно 7500 . Следовательно, хлор во много раз менее токсичен, чем фосген. Отравляющие газы, которые обладают подобным кумулятивным действием, разъедают легкие. Наоборот, цианистоводородная кислота (как и окись углерода) действует после поглощения внутренней средой организма (ресорбтивные яды). В этом случае организм может обезвредить определенное количество яда в единицу времени. Когда количество поглощенного яда меньше этого допустимого предела, организм не подвергается его действию, но при превышении этой дозы яд действует мгновенно. Цианистоводородная кислота является клеточным ядом. Она соединяется с окислительными ферментами клеток (например, с дыхательным ферментом Варбург). Последний содержит железо, которое с ионами CN^- образует каталитически неактивные комплексные соединения. Следовательно, отравление происходит вследствие прекраще-

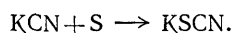
ния клеточного окисления. Клетки мозга, управляющие дыханием (дыхательный центр), исключительно чувствительны к этому эффекту. Смерть наступает в результате паралича этого нервного центра и поэтому почти мгновенна.

Профессиональное отравление цианистоводородной кислотой, симптомами которого являются головная боль, рвота, сердцебиение и судороги, может происходить при работе на установках для процессов цианирования при извлечении золота из руд и серебрения металлов, в которых используется двойной цианид серебра и натрия. Цианистоводородная кислота — очень эффективный, широко применяемый инсектицид, уничтожающий яички насекомых.

Цианистоводородная кислота встречается во многих растениях, поэтому она является физиологически активным веществом. В свободном состоянии цианистоводородная кислота содержится в некоторых тропических растениях, а в соединении с сахарами (в виде глюкозидов) — в косточках миндаля, персиков, черешни, слив и т. д. Так она может переходить в наливки в безопасных концентрациях.

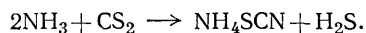
Тиоциановая, или роданистоводородная, кислота HSCN. В свободном состоянии тиоциановая кислота очень неустойчива. Эту кислоту получают из солей путем взаимодействия с кислотами при быстром удалении. При комнатной температуре тиоциановая кислота является газообразной. При охлаждении жидким воздухом в момент получения она образует белые кристаллы, плавящиеся при -110° , однако при нагревании до несколько более высокой температуры они сразу же полимеризуются.

Разбавленный водный раствор тиоциановой кислоты является сильной кислотой, почти полностью ионизированной, как и соляная кислота. *Тиоцианат*, или *роданид*, *калия* KSCN получают при кипячении раствора цианида калия с серой:



Он образует бесцветные кристаллы, очень легко растворимые в воде и плавящиеся при 161° .

Тиоцианат, или *роданид*, *аммония* NH_4SCN извлекают из массы для очистки светильного газа или получают из сероуглерода и водного раствора аммиака под давлением при 110° :



Соли тиоциановой кислоты во многих отношениях сходны с галогенидами (псевдогалогениды).

Тиоцианат серебра AgSCN образуется в виде белого нерастворимого осадка при взаимодействии раствора, содержащего ионы серебра, с растворимым тиоцианатом. На этой реакции основан объемный метод определения серебра (по Фольгарду). В качестве индикатора при этом титровании используется нитрат железа(III). Как только заканчивается осаждение тиоцианата серебра, небольшой избыток тиоцианат-ионов образует *тиоцианат железа(III)* $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, окрашенный в ярко-красный цвет и растворимый в воде. Эта цветная реакция применяется также для качественного обнаружения ионов железа(III). *Тиоцианат ртути(II)* $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ представляет собой нерастворимый осадок, образующийся при осаждении соли ртути тиоцианатом щелочного металла; горит, когда его поджигают, оставляя объемистый остаток, состоящий из углерода, азота и серы (фараоновы змеи).

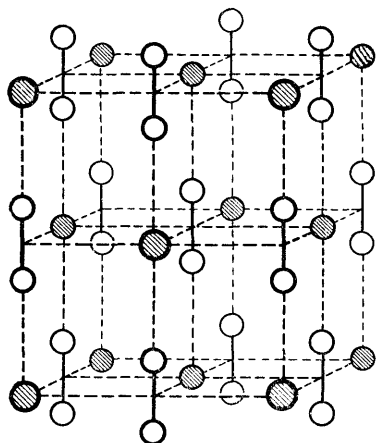
КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

Углерод образует *карбиды* при непосредственном взаимодействии с многими металлами. Карбиды делятся на две большие группы: карбиды металлического характера, называемые также *карбидами внедрения*, и карбиды солеобразного характера, или *ионные карбиды*. Карбиды внедрения образуются слабо электроположительными переходными металлами. Они имеют металлический внешний вид, и их свойства во многом сходны со свойствами металлов (например, проявляют электронную проводимость). Часто структуры этих карбидов аналогичны структуре тех металлов, из которых они получены,

поэтому они могут быть отнесены к группе интерметаллических соединений (см. главу «Металлы», стр. 594).

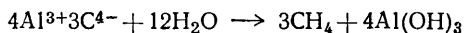
Более электроположительные металлы образуют ионные карбиды. Их кристаллы бесцветны и прозрачны и при обыкновенной температуре не проводят электрический ток. Поскольку ионы углерода не могут существовать в растворе, карбиды этой группы разлагаются водой или разбавленными кислотами, образуя углеводороды. Различают три более важные группы ионных карбидов:

а) Карбиды, при гидролизе которых образуется метан. К этой группе относятся карбид бериллия Be_2C и карбид алюминия Al_4C_3 , содержащие, как было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов, наряду

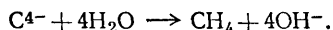


Р и с. 137. Решетка карбида кальция.

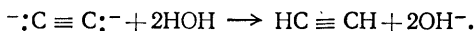
с катионами соответствующих металлов ионы C^{4-} . Карбид бериллия имеет структуру антифлюорита [структура флюорита (рис. 43, стр. 115), в которой катионы занимают места анионов, и наоборот]. При взаимодействии с водой образуется метан:



или



б) Карбиды, при гидролизе которых образуется ацетилен (ацетилениды). Основными представителями этой группы являются Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 и Ag_2C_2 . Эти соединения содержат ацетиленид-ион C_2^{2-} , который мгновенно реагирует с водой:



Карбид кальция (обычно называемый просто карбидом) получают в промышленности в больших количествах из негашеной извести и древесного угля или кокса при 2500° в электрических печах с очень большими угольными электродами:



Печь загружается непрерывно через верхнюю часть, а расплавленный карбид кальция (т. пл. примерно 2300°) выпускают время от времени из нижней части. Технический карбид кальция представляет собой кристаллическую твердую массу серого цвета, нерастворимую ни в одном растворителе. С водой он бурно реагирует, выделяя ацетилен.

В решетке кристаллов карбида кальция ионы Ca^{2+} и C_2^{2-} занимают те же положения, что и ионы в решетке хлорида натрия. Благодаря удлиненной форме ацетиленид-ионов симметрия является тетрагональной (рис. 137). Карбиды натрия и калия получают из этих металлов и ацетилена при температуре около 200° . Подобно карбиду кальция, они разлагаются водой, образуя ацетилен.

Красный ацетиленид меди(I) осаждается при пропускании ацетилена в аммиачный раствор, содержащий ионы Cu^+ . Аналогично получают желтый ацетиленид серебра из аммиачного раствора нитрата серебра. Эти два ацетиленида не гидролизуются водой, но разлагаются при действии соляной кислоты с образованием ацетилена. В сухом состоянии ацетилениды меди и серебра сильно взрываются при нагревании или даже при слабом ударе.

в) Карбиды, при гидролизе которых образуются ацетилен и ненасыщенные углеводороды. Карбиды лантанидов (LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2) и карбиды урана UC_2 и тория ThC_2 , так же как и карбиды группы (б), содержат ионы C_2^{2-} , но при разложении кислотами наряду с ацетиленом они образуют и продукты его

гидрирования — этилен, этан, метан и высшие углеводороды. Их образование объясняется тем, что металлы, которые были двухвалентными в соответствующих карбидах, после реакции образуют гидроокиси со степенями окисления три и соответственно четыре. Следовательно, в ходе реакции появляются атомы водорода, которые частично гидрируют ацетилен.

Карбид магния Mg_2C_3 дает при гидролизе главным образом пропин (метил-ацетилен) $CH_3 - C \equiv CH$, что указывает на присутствие ионов C_3^{4-} в кристалле (возможно, ${}^2-C=C=C^{2-}$).

Карбид железа, или *цементит*, Fe_3C и карбиды никеля и марганца аналогичного состава представляют собой тип карбидов, промежуточный между карбидами внедрения и ионными карбидами. Хотя в кристаллической решетке атомы углерода присутствуют как отдельные единицы, эти карбиды отличаются от карбидов внедрения тем, что легко разлагаются водой и кислотами, образуя в основном метан и водород, а в случае цементита образуются также жидкие и твердые углеводороды и свободный углерод. Важная роль цементита в металлургии железа отмечена на стр. 661.

КРЕМНИЙ Si

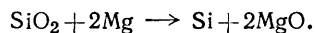
Распространенность в природе. Кремний является таким же важным элементом для минерального, неживого мира, как углерод для живых организмов. Но в то время как углерод встречается в природе лишь в небольшом количестве по сравнению с другими элементами, кремний после кислорода является наиболее распространенным элементом в той части земной коры, которая доступна химическому исследованию (см. стр. 27).

Кремний встречается в природе не в свободном состоянии, а только в виде соединений с кислородом — окиси кремния(IV) и образующихся из нее силикатов.

Для живых организмов кремний имеет лишь ограниченное значение. Растения одновременно с водой поглощают из почвы небольшие количества окиси кремния(IV) в виде коллоидного раствора. Зола этих растений содержит окись кремния(IV). Наибольшее содержание кремния найдено в золе злаковых.

Получение. Кремний впервые был получен Берцелиусом (1822) из фторида кремния SiF_4 (известного еще Шееле, см. стр. 16) путем восстановления металлическим калием примерно при 400° .

Более легко кремний получается при восстановлении окиси кремния(IV) металлическим магнием:



О п ы т. 15 г кварцевого песка, 12 г магниевых порошка и 6 г окиси магния тщательно смешивают и нагревают в пробирке из тугоплавкого стекла для иницирования реакции, которая затем протекает с выделением большого количества тепла и света. После охлаждения окись магния растворяют в HCl и получают «аморфный» кремний коричневого цвета.

Взятая для реакции окись магния играет роль разбавителя, необходимого для более умеренного протекания реакции. Избыток металлического магния соединяется с выделившимся кремнием, образуя силицид магния Mg_2Si .

Восстановление окиси кремния(IV) можно осуществить также с помощью порошка металлического алюминия. (Однако для иницирования этой реакции необходимо более сильное нагревание, происходящее при добавке небольшого количества магния.) Образовавшийся кремний растворяется в избытке расплавленного алюминия, а при охлаждении он выкристаллизовывается из расплава. Растворяя алюминий в кислотах, получают кристаллический кремний.

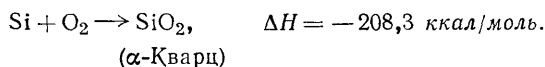
В промышленности кремний получают в виде крупных компактных кусков путем восстановления кварца углем в электрической печи, подобной той, которая используется в производстве карбида кальция. Избыток углерода реагирует в этой реакции с кремнием, образуя карбид кремния (стр. 528).

Если в приведенной выше реакции добавить железо, то получают сплав *ферросилиций* с 40—90% Si, применяемый для получения кремнистых чугунов (с 12—17% Si). Кремнистые чугуны особенно стойки к действию кислот, поэтому их используют в химическом машиностроении. В доменной печи при восстановлении окиси кремния(IV) углем также образуется немного кремния. Этим объясняется содержание небольших количеств кремния в обыкновенном чугуне. Технический кремний используется как раскислитель в металлургии. При добавлении в расплавленную медь кремний восстанавливает окись меди до металла. При этом получают так называемую кремниевую бронзу, которая является чистой медью, а не ее сплавом.

Свойства (см. стр. 509). Чистый кремний образует блестящие серые (цвета железа) твердые (твердость 7 по шкале Мооса; см. стр. 462), но хрупкие кубические кристаллы (октаэдры, часто искаженные до пластинок или призм). Плотность кремния равна 2,33. Его атомная теплоемкость ($C_p = 4,8$) меньше обычной (стр. 49). Электропроводность кремния очень мала и возрастает с повышением температуры (полупроводник; см. стр. 528). Структура кристалла кремния аналогична структуре алмаза (стр. 462). Каждый атом кремния окружен тетраэдрически четырьмя другими атомами, с которыми он связан ковалентно (межатомное расстояние Si — Si равно 2,34 Å). Такую же структуру имеет и «аморфный» кремний, который, следовательно, является не особой аллотропической формой, а обычным кремнием кубической структуры в высокодисперсном состоянии. Формы кремния, аналогичной графиту, не существует.

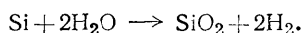
Кремний не растворяется ни в одном растворителе, кроме некоторых расплавленных металлов (Al, Ag). При охлаждении из этих растворов (которые, возможно, содержат устойчивые химические соединения лишь при высокой температуре) выделяется кристаллический кремний.

Вообще при низкой температуре реакционная способность кремния мала из-за прочности его кристаллической решетки. «Аморфный» кремний более реакционноспособен, чем кристаллический. Из элементов кремний реагирует при комнатной температуре только с фтором, образуя SiF₄. С хлором и бромом он реагирует только при 500°, образуя соответствующие галогениды. В кислороде элементарный кремний воспламеняется при 600° и соединяется с ним с выделением большого количества энергии:



Кристаллический кремний реагирует с серой с выделением света при температуре около 600°, образуя сульфид кремния SiS₂. С азотом он взаимодействует при 1000° с образованием нитрида Si₃N₄. С углеродом и бором кремний при 2000° образует соответствующие силициды SiC и SiB₃. При температуре красного каления кремний соединяется с многими металлами, например Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Cu (силициды Na, K, Rb, Cs, Al, Sn, Pb, Ag, Au, Zn, Cd, Hg неизвестны). Многие силициды металлов представляют собой соединения внедрения с формулами, не соответствующими обычной валентности элементов.

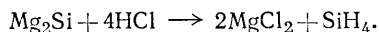
Кристаллический кремний не реагирует на холоду ни с водой, ни даже с сильными кислотами. Лишь при 800°, как и с углеродом, протекает реакция



Однако с гидроокисями щелочных металлов кремний взаимодействует уже на холоду, образуя соответствующий силикат и водород (стр. 311). Вследствие почти полного гидролиза полученного силиката эта реакция протекает также в присутствии лишь небольшого количества щелочи.

ГИДРИДЫ И ГАЛОГЕНИДЫ КРЕМНИЯ

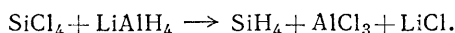
Силаны. Впервые *силаны* — соединения кремния с водородом — были получены при обработке силицида магния разбавленной соляной кислотой (А. Шток, 1916):



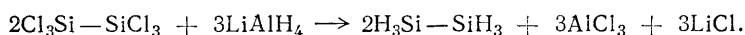
В этой реакции, помимо большого количества водорода, образуется смесь *моносилана* SiH_4 , *дисилана* Si_2H_6 , *трисилана* Si_3H_8 , *тетрасилана* Si_4H_{10} и, возможно, небольших количеств *пентасилана* Si_5H_{12} и *гексасилана* Si_6H_{14} . Из этой смеси силаны были выделены путем конденсации при охлаждении жидким воздухом и вакуумной перегонки в приборе со стеклянными шлифами в отсутствие воздуха и влаги.

С высоким выходом эта реакция протекает в растворе в жидком аммиаке в присутствии бромид аммония. Роль кислоты играет ион NH_4^+ (см. стр. 246).

Моносилан легче и почти с количественным выходом получают восстановлением хлорида кремния(IV) алюмогидридом лития в эфире:



Таким же путем хлорид кремния(IV) восстанавливается гидридом лития LiH . Дисилан образуется из гексахлорида по аналогичной реакции:



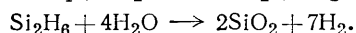
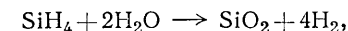
Свойства. Первые два представителя ряда силанов представляют собой бесцветные газы; остальные при комнатной температуре являются жидкостями.

| | Моносилан | Дисилан | Трисилан | Тетрасилан |
|-------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | SiH_4 | Si_2H_6 | Si_3H_8 | Si_4H_{10} |
| Т. пл., °C | —185 | —132 | —117 | —93 |
| Т. кип., °C | —112 | —15 | 53 | ~85 |

Молекулярные и структурные формулы силанов аналогичны соответствующим формулам насыщенных углеводородов (метан, этан и т. д.). Силаны имеют общую формулу $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Неизвестно, какой является цепь у высших представителей ряда (от Si_4 до Si_6) — нормальной или разветвленной. Однако сходство с углеводородами заканчивается на этом формальном признаке. Силаны значительно менее устойчивы и более реакционноспособны, чем насыщенные углеводороды. Моносилан разлагается на элементы при нагревании в закрытых сосудах при 400° , а дисилан — при 300° . Остальные силаны еще более чувствительны к нагреванию.

На воздухе силаны самовоспламеняются со взрывом. Лишь моносилан в небольшом количестве не сразу реагирует с кислородом воздуха, но он воспламеняется в чистом кислороде. По запаху моносилан напоминает арсин и фосфин. Он токсичен и вызывает головную боль.

Силаны устойчивы по отношению к воде, однако щелочи даже в следовых количествах гидролизуют их до окиси кремния(IV) (гель) и водорода:

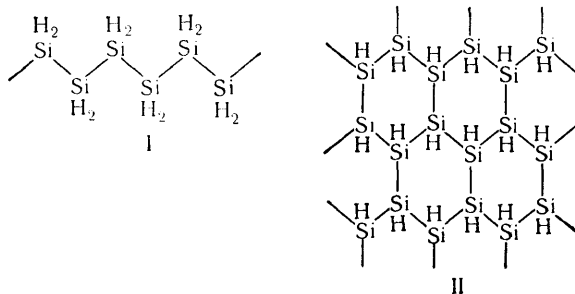


Как можно видеть, при гидролизе разрываются связи $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{Si}$ и образуются связи $\text{Si}-\text{O}$. В этой реакции водород отщепляется от Si в виде гидрид-иона H^- .

Силаны являются сильными восстановителями; с галогенами они реагируют энергично, иногда со взрывом.

Макромолекулярные силаны. При разложении моносилицида кальция CaSi безводной уксусной кислотой или абсолютным спиртом, насыщенным HCl , образуется макромолекулярное соединение $(\text{SiH}_2)_n$, называемое *полисиленом*. Степень полимеризации n неизвестна,

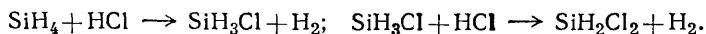
но она, несомненно, велика. Это вещество самовоспламеняется и разлагается водой так же, как и простые силаны. При нагревании до 380° оно разлагается на простые силаны и кремний. Вероятно, полисилан имеет длинноцепочечную структуру (I):



При термическом разложении силанов образуется *полисилан*, также представляющий собой макромолекулярное соединение $(\text{SiH})_n$ (II).

Гидриды кремния с двойными или тройными связями между атомами кремния, аналогичные этилену, ацетилену или бензолу, неизвестны. При реакциях, которые могли бы приводить к подобным соединениям, образуются их полимеры указанных выше типов.

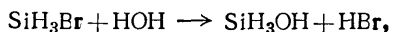
Галогенопроизводные и продукты частичного окисления силанов. При обработке моносилана HCl или HBr в присутствии хлорида или соответственно бромиды алюминия в качестве катализатора получают *моногоалогеносиланы* и *дигалогеносиланы*:



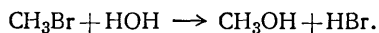
Эта реакция, не имеющая аналогии в ряду углеводородов, показывает, что кремний проявляет большее сродство к галогенам, чем к водороду. Моногоалогеносиланы самовоспламеняются на воздухе и легко гидролизуются водой.

Трихлорсилан, или *силикохлороформ*, SiHCl_3 можно получить сравнительно легко при пропускании тока сухого HCl над ферросилицием при $400\text{--}500^\circ$. Силикохлороформ является жидкостью (т. кип. 33°), которая не самовоспламеняется на воздухе, но горит зеленым пламенем при ее зажигании. Известны также аналогичные соединения с другими галогенами: SiHF_3 (т. кип. -97°), SiHBr_3 (т. кип. $+110^\circ$) и SiHI_3 (тв).

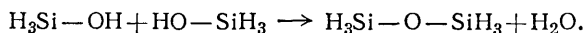
Силоксаны. Атомы галогенов в галогеносиланах более реакционноспособны по отношению к воде, чем атомы водорода. Можно было ожидать, что при реакции монобромсилана с водой образуется силанол



подобно тому как в известных органических реакциях при гидролизе галогенопроизводных образуются спирты:



Однако силанол нельзя выделить, так как мгновенно происходит взаимодействие двух его молекул с образованием *дисилоксана* (аналогичного простому эфиру $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$):

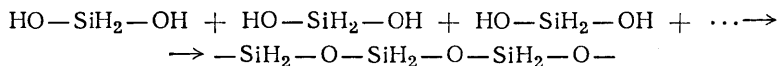


Эта реакция является простейшим примером одной из основных реакций химии кремния: образование воды из двух OH -групп, связанных с атомом Si .

Дисилоксан является относительно устойчивым газом (т. кип. -15°). Он не самовоспламеняется на воздухе, но, если его зажечь, энергично горит с образованием дыма, состоящего из SiO_2 и H_2O .

При гидролизе дибромсилана SiH_2Br_2 можно было бы ожидать образования силикоформальдегида SiH_2O , подобно тому как при гидролизе дибромметана CH_2Br_2 образуется формальдегид CH_2O . В действительности обра-

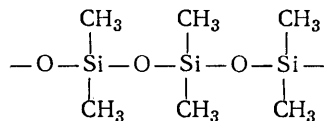
зуется полимер $(\text{SiH}_2\text{O})_n$, называемый *просилоксаном*, вероятно, с нитевидной макромолекулярной структурой, возникающей из промежуточно образующегося неустойчивого силандиола:



Это доказывает, что кремний не может образовывать с кислородом двойную связь $\text{Si}=\text{O}$, аналогичную связи $\text{C}=\text{O}$ в формальдегиде. Гидролиз силикохлороформа SiHCl_3 также приводит к макромолекулярным соединениям в результате отщепления воды от непрочного силантриола $\text{SiH}(\text{OH})_3$, образующегося в качестве промежуточного соединения.

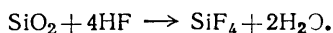
Все эти реакции осложняются тем, что связи $\text{Si}-\text{H}$ при продолжительном действии воды претерпевают гидролитическое расщепление. Следовательно, во всех случаях конечным продуктом реакции является гель окиси кремния(IV).

Силиконы. При гидролизе триметилхлорсилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ вместо промежуточного замещенного силанола $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ получают $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, образующийся из двух молекул $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ путем отщепления молекулы воды. Аналогично при гидролизе диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ получают макромолекулярные соединения, содержащие цепи



Полученные таким путем смолы характеризуются высокой устойчивостью при нагревании и окислении. Об их получении и свойствах см. в учебниках органической химии.

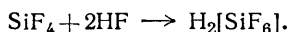
Галогениды кремния. *Фторид кремния* SiF_4 получают при нагревании смеси кварцевого песка, фторида кальция и серной кислоты. Образовавшаяся фтористоводородная кислота взаимодействует сначала с окисью кремния(IV):



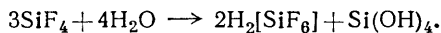
Аналогично силикаты реагируют с фтористоводородной кислотой (стр. 355).

Фторид кремния(IV) — бесцветный газ (т. возг. -95° при 760 мм рт. ст.; т. кип. -65° при 1800 мм рт. ст.; т. пл. -77° при 2 атм), очень устойчив (теплота образования $\Delta H = -360$ ккал/моль). В сухом состоянии он не разлагается под действием электрического разряда и не реагирует ни со стеклом, ни с карбонатами щелочных металлов. Однако SiF_4 легко реагирует с водой и поэтому дымит на воздухе.

Кремнефтористоводородную кислоту получают при реакции фторида кремния(IV) с фтористоводородной кислотой в водном растворе:



Раствор кремнефтористоводородной кислоты получают также, пропуская фторид кремния(IV) в воду:



Эту кислоту можно выделить в виде дигидрата $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 19°) при концентрировании раствора в вакууме. При нагревании этот дигидрат диссоциирует на SiF_4 и HF . Водный раствор кремнефтористоводородной кислоты с концентрацией 13,3% можно перегонять без разложения, что свидетельствует об устойчивости этого комплекса.

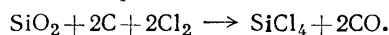
Кремнефтористоводородная кислота является сильной, полностью ионизированной кислотой; кажущаяся степень ионизации примерно такая же, как у серной кислоты.

Соли кремнефтористоводородной кислоты получают при нейтрализации кислоты гидроокисями или карбонатами металлов. Фторосиликаты образуются также при действии фтористоводородной кислоты на силикаты, которые таким путем переводят в раствор. Фторосиликаты щелочных металлов (кроме лития) и фторосиликат бария труднорастворимы в воде. На этом свойстве основано использование кремнефтористоводородной кислоты для вытеснения более слабых кислот из их солей, например хлорноватой кислоты из хлората калия.

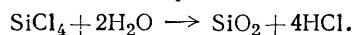
Фторосиликаты содержат ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$, в котором шесть атомов фтора расположены октаэдрически вокруг центрального атома кремния. Кристаллическая структура фторосиликата калия такая же, как у гексахлороплатината(IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 45, б, стр. 117). Во фторосиликат-ионе координационное число кремния равно шести. По отношению к другим галогенам координационное число кремния равно лишь четырем. Иначе говоря, комплексные ионы с другими галогенами, аналогичные фторосиликат-иону, не существуют. В галогенидах кремния SiX_4 четыре ковалентные связи кремния возникают при заполнении электронами $3s$ - и $3p$ -орбиталей; в ионе $[\text{SiF}_6]^{2-}$, помимо этих, заселены также две $3d$ -орбитали.

При прокаливании фторосиликаты разлагаются на фториды соответствующих металлов и SiF_4 . При действии концентрированной серной кислоты образуются сульфаты металлов и SiF_4 . Гидроокиси щелочных металлов и аммиак разлагают фторосиликаты на фториды и силикаты соответствующих металлов.

Хлорид кремния SiCl_4 получают, пропуская хлор над смесью кварцевого песка и угля. При одновременном действии угля и хлора восстановление окиси кремния(IV) происходит при довольно низкой температуре (600—700°):



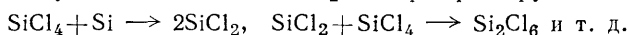
В настоящее время хлорид кремния(IV) получают легче из кремния или ферросилиция (содержащего больше 50% Si) и хлора примерно при 500°. Хлорид кремния(IV) представляет собой бесцветную жидкость с удушливым запахом, кипящую при 57,5° (т. пл. —68°, $d = 1,52$). На воздухе он сильно дымит вследствие очень легко происходящего гидролиза:



Атомы хлора в хлориде кремния(IV) реакционноспособны и легко замещаются атомами кислорода. Так, SiCl_4 реагирует с Al_2O_3 с образованием AlCl_3 и SiO_2 , а с P_2O_5 он образует POCl_3 и SiO_2 . Однако с щелочными металлами хлорид кремния(IV) реагирует лишь при температуре красного каления, образуя «аморфный» кремний.

Бромид кремния(IV) (т. пл. 5°; т. кип. 153°) и *иодид кремния(IV)* (т. пл. 123°; т. кип. ~290°) получают при пропускании паров брома и соответственно иода над кремнием, нагретым докрасна. Оба эти соединения бесцветны и по своей реакционной способности сходны с хлоридом кремния(IV). Плотность паров соответствует молекулам SiX_4 .

Высшие галогениды кремния. При пропускании паров SiCl_4 над палочкой из карбида кремния (силит), нагретой электрическим током до 1100—1300°, образуются высшие хлориды кремния: Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ и $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$. Вероятно, образуется неустойчивое промежуточное соединение SiCl_2 , которое реагирует с хлоридами кремния:

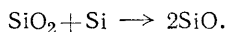


Гексаиоддисилан Si_2I_6 получают из SiI_4 при нагревании с тонким порошком серебра при 300°. При обработке этого соединения бромом получают Si_2Br_6 .

Высшие галогениды кремния представляют собой жидкости или бесцветные кристаллические вещества. Соединение $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ является пластической и упругой смолой, что указывает на наличие молекул продолговатой формы. Эти соединения легко гидролизуются водой, образуя SiO_2 , HCl и H_2 . При нагревании они разлагаются на низшие галогениды и так называемые *моногалогениды кремния*, например $(\text{SiCl})_n$ и $(\text{SiI})_n$. Эти твердые вещества имеют слоистые макромолекулярные структуры, аналогичные структурам полисиланов [формула II (стр. 505) с атомами Cl вместо H].

Окись кремния(II). Впервые присутствие очень неустойчивого соединения SiO было доказано с помощью спектра поглощения в продукте реакции окиси кремния(IV) с угле-

родом при высокой температуре (Ф. Бонгёффер, 1927). Это же соединение образуется в результате реакции в твердой фазе при 1300°:



Присутствие окиси кремния (II) в продукте этой реакции было доказано с помощью дифракции рентгеновских лучей.

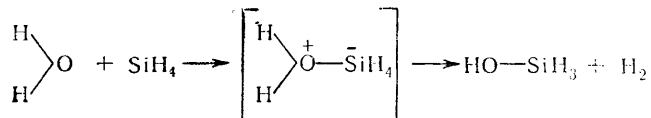
Химические свойства кремния. Хотя ближайшим соседом кремния в периодической таблице элементов является углерод, с химической точки зрения эти два элемента значительно отличаются друг от друга.

1. Как и углерод, в соединениях кремний образует ковалентные связи. Подобно атомам углерода, атомы кремния могут соединяться друг с другом, образуя цепи огромных размеров. В отличие от аналогичных соединений углерода соединения кремния, содержащие связи Si — Si, Si — H и Si — X, очень реакционноспособны, что проявляется, например, в очень легком гидролизе. Кроме того, эти соединения гораздо легче поддаются термическому разложению, чем аналогичные соединения углерода. Инертность химических связей, столь характерная для соединений углерода, намного слабее выражена у гидридов и галогенидов кремния. Поэтому структурная аналогия между соединениями углерода и соединениями кремния сводится к простейшим веществам. Единственной исключительно прочной связью кремния является связь Si — O. Она определяет особый характер химии кремния, так как является единственной связью, встречающейся в природных соединениях кремния.

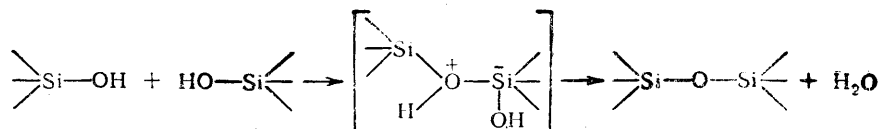
2. Поскольку кремний находится в IV группе периодической таблицы после углерода, он более электроположителен, чем углерод, и поэтому обладает большим сродством к таким электроотрицательным элементам, как O и F, чем к водороду. На это ясно указывают теплоты образования гидридов и окисей:

| | | | | |
|------------------------|---------------|--------------------|----------------|------------------------|
| | CH_4 | CO_2 (тв) | SiH_4 | SiO_2 (кварц) |
| ΔH , ккал/моль | — 18 | — 100 | — 12 | — 208 |

3. Большого сродства кремния к электроотрицательным элементам еще недостаточно для объяснения исключительной реакционной способности гидридов и галогенидов кремния (т. е. намного меньшей энергии активации реакций этих соединений) по сравнению с реакционной способностью соответствующих соединений углерода. Наиболее правдоподобное объяснение (по Сиджвику) заключается в следующем. В таких соединениях углерода, как CH_4 и CCl_4 , все имеющиеся молекулярные орбитали (2s и 2p) участвуют в образовании ковалентных связей; поскольку углерод находится во втором периоде, он не имеет d-орбиталей (см. стр. 96). Наоборот, кремний может использовать также 3d-орбитали, что подтверждается, например, существованием таких комплексных ионов, как $[\text{SiF}_6]^{2-}$. При гидролизе силанов и галогенидов кремния основную роль играют, вероятно, следующие комплексы (которые не могут быть выделены):



Временным участием 3d-орбиталей, по-видимому, объясняется и чрезмерная легкость выделения воды из оксипроизводных кремния:



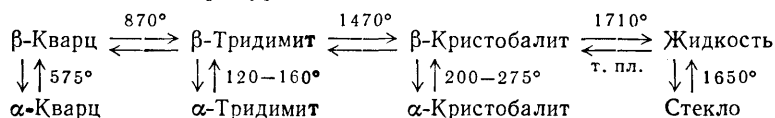
Так объясняется неустойчивость оксипроизводных кремния, аналогичных спиртам, однако из соединений кремния исключительно устойчивы и играют большую роль в химии природных силикатов соединения со связями Si — O — Si.

4. Как было отмечено выше, кремний не может образовывать двойные связи Si=Si и Si=O. Вследствие слишком большого атомного радиуса кремния невозможно перекрывание *p*-орбиталей с образованием π -связи (см. стр. 98). Таким образом, молекула SiO₂, аналогичная CO₂, не может существовать, поскольку окись кремния(IV) имеет *макромолекулярную структуру*. Подобная макромолекулярная структура, основанная на повторении связей Si — O — Si, встречается во многих соединениях кремния и является характерной для химии этого элемента.

Исследование макромолекулярных структур (и интерпретация физических и химических свойств, зависящих от них) невозможно осуществить лишь с помощью методов классической химии. Эти методы основаны на изучении реакций веществ в газовой фазе или в растворе и, следовательно, неприменимы к кислородным соединениям кремния, которые нелетучи и нерастворимы. Установление структуры силикатов в твердом состоянии стало возможным лишь после применения метода дифракции рентгеновских лучей при исследовании кристаллов, в частности благодаря работам В. Л. Брэгга и Л. Полинга.

ОКИСЬ КРЕМНИЯ SiO₂ И СИЛИКАТЫ

Окись кремния(IV) (кремнезем) часто встречается в природе как в чистом виде, так и в составе многих пород. Окись кремния(IV) существует в трех полиморфных кристаллических модификациях, а также в различных аморфных и микрокристаллических формах. Три кристаллические модификации — *кварц*, *тридимит* и *кристобалит* — с очень большим трудом превращаются друг в друга. Это видно из того, что последние две модификации, несмотря на свою неустойчивость при обыкновенной температуре, могут неограниченное время существовать в природе в виде минералов. Каждая из этих трех кристаллических модификаций существует в двух легко взаимно превращающихся формах, из которых α -форма устойчива при низкой, а β -форма — при более высокой температуре:



Кварц, широко распространенный в природе, является одной из основных составных частей таких первичных пород, как гнейс, слюдяной сланец и гранит. Обычно первичным и вулканическим породам сопутствуют часто хорошо образованные кристаллы кварца, иногда достигающие огромных размеров (до 1 м).

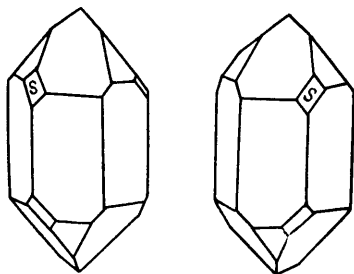
Кроме бесцветного и прозрачного *горного хрусталя*, встречаются различные модификации, окрашенные следами примесей: *темно-дымчатый кварц*, черно-коричневый *морион*, желтый *цитрин*, красноватый *авентурин*, фиолетовый *аметист*. Последний используется как драгоценный камень. Некоторые встречающиеся в больших количествах осадочные породы, например кварциты и кварцевый песок, состоят из более или менее чистого кварца.

По отношению к поляризованному свету различают две разновидности кварца. Кристаллы одной из них — *правовращающего кварца* — вращают плоскость поляризованного света вправо, когда свет проходит в направлении главной кристаллографической оси, а кристаллы другой разновидности — *левовращающего кварца* — влево (примерно на 22°/мм для желтого света). Следовательно, кварц является оптически активным веществом. Кристаллы этих двух разновидностей кварца различаются также по небольшим трапециoidalным площадкам (*S* на рис. 138), которые появляются у правовращающего кварца

справа, а у левовращающего — слева. Вследствие асимметрии этих площадок кристалл правовращающего кварца не совмещается с кристаллом левовращающего кварца. Эти кристаллы относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению (энантиоморфные формы).

Тридимит и кристобалит встречаются в природе гораздо реже, чем кварц. По их присутствию в некоторых рудах или породах можно получить сведения об условиях их образования, в частности о температуре.

В кристаллах всех трех кристаллических форм кварца каждый атом кремния связан ковалентно с четырьмя атомами кислорода, расположенными тетраэдрически на одинаковых расстояниях. С другой стороны, каждый атом кислорода в свою очередь связан с другим атомом кремния. Следовательно,

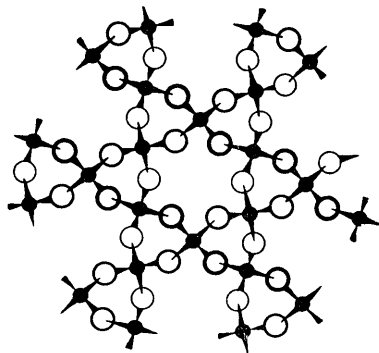


Р и с. 138. Кристаллы левовращающего и правовращающего кварца.

вершины каждого тетраэдра SiO_4 обобществлены с четырьмя другими аналогичными тетраэдрами. Весь кристалл построен из тетраэдров SiO_4 с обобществленными вершинами. В этих решетках каждому атому кремния соответствуют два атома кислорода согласно эмпирической формуле SiO_2 . Кристаллы кварца, тридимита и кристобалита отличаются способом соединения тетраэдров SiO_4 между собой. В кристаллах кварца тетраэдры образуют спирали таким образом, что вдоль тригональной оси через определенный период встречаются атомы Si и O в одних и тех же положениях (рис. 139). В левовращающем кварце спирали скручены влево, в правовращающем — вправо.

Структуры тридимита и кристобалита (см. рис. 141 и 142) отличаются друг от друга так же, как структуры двух форм сульфида цинка — вюрцита и цинковой обманки (см. стр. 698).

Как уже было отмечено, кварц с трудом превращается в тридимит, а тридимит — в кристобалит, поскольку в процессе этого превращения связи Si—O разрываются и вновь образуются. При длительном нагревании выше 1470° можно осуществить превращение тридимита в кристобалит. Процесс можно значительно ускорить, если поместить кристаллы в расплавленную соль (минерализатор), например в галогенид щелочного металла, буру и особенно вольфрамат натрия, который, вероятно, растворяет небольшие количества SiO_2 и вызывает быструю перекристаллизацию. Превращение кварца в тридимит при температуре выше 870° можно осуществить лишь с помощью подобных катализаторов. Однако обратное превращение происходит при очень медленном охлаждении тридимита. Так объясняется появление в некоторых магматических рудах кварца в виде кристаллов тридимита. При быстром охлаждении до такой температуры, при которой связи Si—O становятся инертными, тридимит и кристобалит могут неограниченное время оставаться в метастабильном состоянии, не превращаясь в кварц — единственную форму, устойчивую ниже 870° . Это доказывает, что для превращения Кварц \rightarrow Тридимит \rightarrow Кристобалит

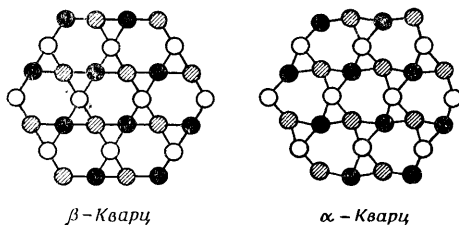


Р и с. 139. Проекция структуры β -кварца на плоскость основания.

● атомы Si; ○ атомы O; изображены лишь три плоскости атомов O; жирными линиями показаны плоскости, лежащие сверху; после этих трех плоскостей следует четвертая, тождественная первой, и т. д.; различают участки спиралей, состоящих из трех атомов Si и трех атомов O; в энантиоморфной форме спирали закручены в противоположном направлении.

требуется большая энергия активации (несмотря на небольшую теплоту реакции), что является признаком разрыва и повторного образования ковалентных связей.

Наоборот, во всех трех формах SiO_2 превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ происходит очень легко и быстро после достижения температуры превращения. Для кварца эта температура равна 575° (Ле Шателье, 1889). При нагревании такие физические свойства кварца, как коэффициент линейного теплового расширения, углы ромбоэдрических граней, светопреломление, оптическое вращение и т. д., непрерывно изменяются вплоть до темпера-

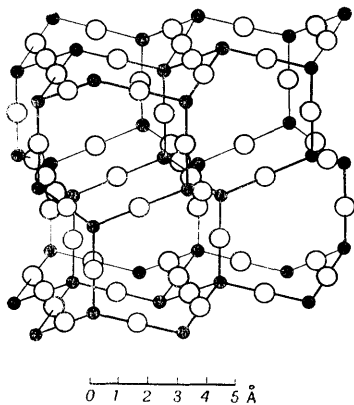


Р и с. 140. Расположение атомов Si в β - и α -кварце.

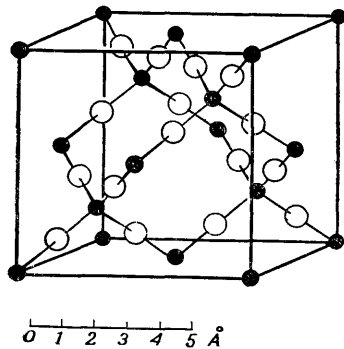
● атомы, расположенные ближе к наблюдателю.

туры превращения, при которой происходит их резкое изменение. При дальнейшем нагревании выше 575° эти физические свойства опять непрерывно изменяются с температурой. При охлаждении наблюдается обратная прерывность. Следовательно, кварц представляет хороший пример энантиотропии (стр. 130).

Симметрия β -форм, устойчивых при более высокой температуре, выше, чем у α -форм, устойчивых при более низкой температуре. Так, α -кварц кристаллизуется в тригональной, а β -кварц — в гексагональной системе; α -тридимит является ромбическим, тогда как β -тридимит — гексагональным; вероятно, α -кристобалит кристаллизуется в псевдокубической, а β -кристобалит — в кубической системе. Превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ происходит без разрыва связей Si—O; эти связи лишь деформируются в направлении, показанном на рис. 140 схематически (увеличено)



Р и с. 141. Структура β -тридимита.



Р и с. 142. Структура β -кристобалита.

Плотность кварца равна 2,65, плотность тридимита и кристобалита с более рыхлыми структурами — 2,3 и 2,2 соответственно. Кварц имеет большую твердость (по минералогической шкале она равна 7).

Кроме описанных выше трех кристаллических форм, в природе встречаются многочисленные разновидности окиси кремния(IV) скрыто-кристаллического строения, которые, однако, как и α -кварц, вызывают интерференцию рентгеновских лучей. Известны также аморфные формы. К первой группе относятся *халцедон* (плотная прозрачная форма), *корналин* (окрашенный в красный цвет соединениями железа), *хризопрасс* (окрашенный в зеленый цвет соединениями никеля) и *яшма* — разновидность более темного цвета, непрозрачная и менее чистая.

Агат, разновидность халцедона, состоит из концентрических разноцветных зон, которые образовались в пустотах вулканических пород в результате последовательных процессов осаждения из теплых растворов. *Оникс* имеет аналогичную, но более плотную слоистость. Агат и оникс применяются для изготовления украшений и особо твердых ступок и пестиков. Разновидности халцедона образуются из аморфного кремнезема путем частичной кристаллизации.

Опалом называют различные разновидности гелей кремнезема — аморфные и в различной степени гидратированные (3—13% H₂O, но иногда и безводные). Особо чистая разновидность — *благородный опал*, белый и прозрачный, дает красивую игру цвета, обусловленную интерференцией света в микроскопических трещинах, образовавшихся при высушивании геля. Он используется для изготовления украшений. Опал образовался при гидротермическом разложении вулканических силикатов, выделившихся из водных растворов SiO₂, которые образовались при высокой температуре (200° и выше) в более глубоких слоях земной коры. Подобные отложения аморфного гидратированного кремнезема образуются и в настоящее время из гейзеров в Исландии и в Йеллоустоне (США). При высоких давлениях кремнезем осаждается и кристаллизуется в виде кварца.

Кремень обычно представляет собой мелкозернистый агрегат, состоящий из кварца и гидратированного кремнезема. Благодаря твердости и легкости, с которой он может раскалываться конкоидально при ударе, первобытные люди применяли кремень для изготовления оружия и инструментов, а также для добывания огня при ударе о пирит, а позже — о сталь.

Инфузорная земля (или *трепел*, *кизельгур*), огромные залежи которой встречаются во многих районах, образовалась из диатомовых водорослей и инфузорий, что обуславливает большую пористость этого материала. По химическому составу она является гидратированной окисью кремния(IV). Ее применяют в качестве теплоизоляционной массы и для поглощения жидкостей.

Кварц плавится при 1600—1670°. Его температура плавления точно не определена из-за частичного превращения в полиморфные формы, которые в зависимости от условий образуются в различных соотношениях. Устойчивая при высокой температуре форма — кристобалит — плавится при 1710°. Температура кипения окиси кремния(IV) равна 2230°.

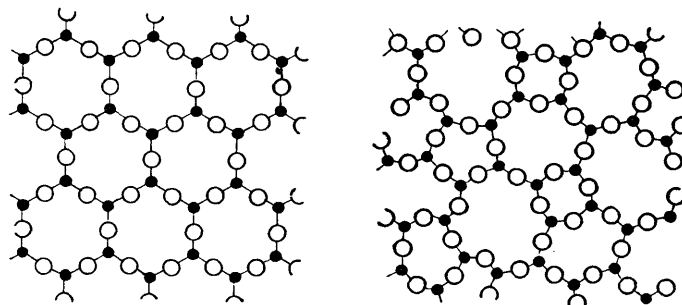
При охлаждении расплавленного кварца получают прозрачный, похожий на обыкновенное стекло материал без определенной температуры плавления, называемый *кварцевым стеклом*. (Название не совсем точно, поскольку этому материалу недостает кристаллической структуры, характерной для кварца.) Кварцевое стекло размягчается при 1500°. При более высокой температуре его можно обрабатывать дутьем, как и стекло. Кварцевая посуда ценна благодаря ее высокой стойкости к кислотам [исключение составляют фтористоводородная (плавиковая), борная и фосфорная кислоты, а также щелочи] и прозрачности по отношению к ультрафиолетовым лучам. Коэффициент теплового расширения кварцевого стекла равен $\frac{1}{18}$ соответствующего коэффициента обыкновенного стекла. Поэтому сосуды из кварцевого стекла можно нагревать до каления и затем охлаждать водой, не опасаясь того, что они растрескаются.

Стекла в одних отношениях сходны с твердыми веществами, в других — с жидкостями. К стеклам относятся материалы, которые при достаточно низкой температуре, например при комнатной, образуют твердую массу определенной формы, иногда имеющую высокую механическую прочность, большую твердость, низкий коэффициент теплового расширения и характерный конкоидальный излом. С другой стороны, при более высокой температуре стекла ведут себя как переохлажденные жидкости (стр. 108) с очень большой вязкостью. В отличие от кристаллических твердых веществ стекла изотропны (при отсутствии напряжений) и не плавятся при определенной постоянной температуре, но зато они размягчаются при температуре намного ниже той, при которой происходит свободное течение. Подобно жидкостям они дают лишь немного размытые дифракционные пятна на рентгенограммах в отличие от многочисленных ясно выраженных дифракционных пятен на рентгенограммах кристаллов.

В стекловидном состоянии могут находиться лишь очень немногие вещества. Из элементов в этом состоянии встречается только селен; пластическая сера также до некоторой степени похожа на стекло. Из соединений лишь

BeF_2 , некоторые окиси (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и As_2O_3) и соли кислородных кислот — силикаты, бораты и фосфаты (CaSiO_3 , PbSiO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и CdP_2O_7) — могут образовывать прочные стекла. Все эти вещества имеют макромолекулярную структуру. При охлаждении расплава значительно увеличивается вязкость; между макромолекулами возникает сильное притяжение, и они уже не способны упорядоченно располагаться в решетке. (Технические стекла описаны на стр. 526.)

В результате специальных рентгеноструктурных исследований было установлено, что в стеклах каждый атом окружен такими же атомами, как в кристаллическом состоянии, однако более отдаленные атомы расположены менее упорядоченно, чем в кристалле. Так, в стекловидной окиси кремния(IV), как и в кристаллах кварца, существуют тетраэдрические группы SiO_4 , но эти группы соединены беспорядочно, а не периодически, как в кристаллах. Эта концепция (по Захариасену) схематически представлена на рис. 143, где для простоты изображена плоская решетка, в то время как в реальных кристаллах и стеклах атомы располагаются в трехмерном пространстве.



Р и с. 143. Схематическое изображение кристаллической и стекловидной форм гипотетического соединения M_2O_3 .

Подобно жидкости, стекло имеет более высокое содержание энергии, чем кристалл. Поэтому обычно стекла находятся в метастабильном состоянии, стремясь самопроизвольно выкристаллизоваться. При низкой температуре это явление, называемое в технике *растекловыванием*, может задерживаться на долгое время из-за большой вязкости переохлажденной жидкости, т. е. вследствие медленного движения молекул. Однако стекловидная окись кремния(IV) во время длительного нагревания при высокой температуре претерпевает обратное превращение. (Другим примером является стекловидная вода, которая образуется при конденсации паров воды ниже -110° , но кристаллизуется при нагревании до -80° .) Обратное превращение кварцевого стекла значительно ускоряется в присутствии даже следов щелочей, что необходимо учитывать во время обработки в пламени при стеклодувных работах (см. на стр. 446 о процессе обратного превращения стекла, ускоряемого каталитически).

Окись кремния(IV) очень устойчива по отношению к химическим реагентам. При комнатной температуре на нее действует лишь фтористоводородная (плавиковая) кислота (стр. 354). В воде окись кремния(IV) практически нерастворима. На холоду на нее не действуют и основания. Сплавлением с едким натром и едким кали получают соответственно силикаты натрия и калия. Эти силикаты образуются также при сплавлении окиси кремния(IV) с карбонатами щелочных металлов; одновременно происходит выделение двуокиси углерода. Аналогично силикаты образуются и при сплавлении окиси кремния(IV) с другими основными окисями. Более реакционноспособным, чем кварц, является силикагель, который растворяется также в растворах щелочей. Следовательно, окись кремния(IV) ведет себя как ангидрид кремневой кислоты. Очень низкая реакционная способность окиси кремния(IV) обусловлена макромолекулярной структурой. Чистый прозрачный кварц используется для изготовления линз и призм, пропускающих ультрафиолетовый свет. Для аналогичных целей используют также кварцевое стекло. Кварцевый песок в огром-

ных количествах расходуется для приготовления известкового раствора для строительных работ, а также в производствах цемента, стекла и фарфора.

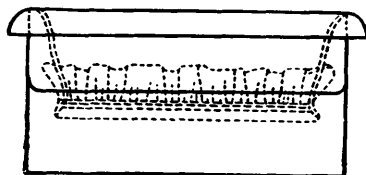
Кремневая кислота. Золи и гели окиси кремния(IV). При подкислении водного раствора силиката натрия выделяется свободная кремневая кислота. Это очень слабая кислота. Ее первая константа ионизации (оцененная из гидролиза силиката натрия) имеет порядок 10^{-10} . Поэтому кремневая кислота вытесняется из солей даже такими слабыми кислотами, как угольная кислота. Водные растворы кремневой кислоты образуются также при гидролизе в мягких условиях таких соединений кремния, как SiH_4 , SiCl_4 и $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Кремневую кислоту нельзя получить в чистом виде. В водном растворе она вступает в химическую реакцию, в результате которой от нескольких молекул отщепляется вода и образуются более крупные частицы. Так образуется *коллоидный растеор*, или *золь*, который может существовать лишь ограниченное время, так как реакция конденсации идет непрерывно. Когда размеры частиц превышают определенный предел, золь коагулирует; при этом осаждается гидратированная окись кремния(IV) и образуется студень, или *гель*.

О п ы т ы. а) Концентрированный раствор силиката натрия («растворимого стекла», см. ниже) обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При добавлении каждой капли кислоты выпадает студенистый осадок. При перемешивании образуется затвердевшая студенистая масса, которая уже не течет из сосуда.

б) Гель окиси кремния(IV) сначала отфильтровывают через ткань, затем отсасывают через бумагу и, наконец, промывают большим количеством воды. Часть его прокаливают в тигле, получая SiO_2 , нерастворимую в воде.

в) Раствор силиката натрия разбавляют определенным количеством воды (которое определяется в предварительных опытах), а затем подкисляют. Вначале не наблюдается никакого изменения. Спустя некоторое время (в зависимости от концентрации) весь раствор коагулирует, образуя мягкую прозрачную студенистую и подвижную массу. В параллельных опытах можно подобрать такое разведение, чтобы гелеобразование происходило в течение нескольких минут, нескольких часов, одних или нескольких суток.



Р и с. 144. Диализатор.

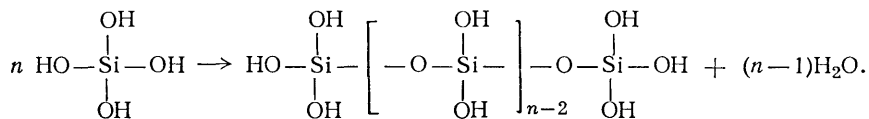
Полученный вышеуказанным способом золь окиси кремния(IV) является прозрачной жидкостью, в которой даже под микроскопом нельзя обнаружить крупные частицы. В нем содержится также хлорид натрия, образовавшийся в результате реакции силиката натрия с HCl . Хлорид натрия можно удалить путем *диализа* (по Грэму). Используемый прибор (рис. 144) состоит из мембраны (животный пузырь, пергамент, целлофан), с одной стороны которой находится золь, а с другой — чистая вода, лучше проточная. Через поры мембраны могут диффундировать ионы электролита, но не крупные коллоидные частицы золя. Таким образом получают золь окиси кремния(IV) без посторонних веществ. Конечно, через некоторое время он коагулирует.

В растворах, полученных при подкислении силиката натрия или другими указанными выше методами, содержится мономолекулярная кремневая кислота — мономер кремневой кислоты. Это было доказано, например, при работе с раствором, полученным при гидролизе хлорида кремния(IV), из которого соляную кислоту удаляли с помощью окиси серебра. Из такого раствора может диализоваться через мембрану до 44% растворенной окиси кремния(IV), что возможно только в том случае, если окись кремния(IV) содержится в растворе в виде мельчайших молекул. Со временем их количество убывает

вследствие превращения в большие коллоидные молекулы или частицы. Присутствие молекул кремневой кислоты в этих растворах может быть установлено и криоскопическим методом. Так, было найдено, что в свежеприготовленном растворе молекулярный вес равен 60—100, но он быстро увеличивается со временем. Небольшое количество кремневой кислоты, содержащееся в таком растворе, можно даже перегонять в вакууме при низкой температуре (15—25°) вместе с парами воды или экстрагировать из водного раствора некоторыми растворителями, например бутиловым спиртом. Наконец, молекулярные растворы кремневой кислоты в отличие от коллоидных растворов не осаждают раствор желатин.

Структура такого неустойчивого вещества, как кремневая кислота, не может быть определена непосредственно. Возможны формулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ (ортокремневая кислота) и H_2SiO_3 (метакремневая кислота). В более ранних работах часто применяли последнюю формулу, аналогичную формуле угольной кислоты. Однако эта формула маловероятна, поскольку мономерный ион SiO_3^{2-} не существует (см. стр. 518). Наоборот, ион SiO_4^{4-} очень распространен. Кроме того, во всех соединениях с кислородом координационное число кремния равно четырем и никогда не бывает равно трем. Поэтому наиболее вероятна формула ортокремневой кислоты.

Превращение молекул свободной кремневой кислоты в макромолекулы, составляющие коллоидные частицы, происходит следующим образом:



Затем таким же образом могут взаимодействовать OH-группы середины цепи, образуя разветвленные и трехмерные макромолекулы, все более бедные водой, до достижения в конечном состоянии аморфной SiO_2 .

Свежеприготовленный гель окиси кремния(IV) снова медленно растворяется в воде при добавлении небольшого количества кислоты или основания. Так, например, при добавлении 1 г NaOH в 10 л воды растворяется 200 г SiO_2 (в расчете на сухое вещество) (пептизация). Такой гель называется *обратимым*. Когда гель теряет определенную часть своей воды он становится *необратимым* и больше уже не растворяется. Содержание воды, соответствующее необратимости геля, изменяется в зависимости от способа получения, возраста геля, температуры и т. д.

Свежеприготовленный гель может содержать до 330 молей H_2O на 1 моль SiO_2 . Часть этой воды можно отжимать механически, а остаток может удаляться при нагревании или хранении в сухой атмосфере. Гель, содержащий 30 молей воды, еще мягкий и режется ножом; гель с 10 молями воды или меньше представляет собой твердые сухие прозрачные зерна, похожие на природный опал.

Когда гель гидратированной окиси кремния(IV) теряет воду в закрытом пространстве, то устанавливается равновесие между содержащейся в нем водой и количеством паров воды в окружающей атмосфере. Таким образом, при постоянной температуре гель имеет определенное давление пара, соответствующее количеству содержащейся в нем воды. Когда содержание воды в геле уменьшается, его давление пара уменьшается почти непрерывно. Этим гели существенно отличаются от гидратов солей, давления паров которых изменяются прерывисто при изменении содержания воды (стр. 334). Отсюда был сделан вывод, что большая часть воды связана физически, а не химически, т. е. за счет адсорбции и капиллярной конденсации в порах или каналах, сильно увеличивающих внутреннюю поверхность геля, как и в активированном угле (стр. 468).

Обезвоженный гель окиси кремния(IV) опять поглощает пары воды из атмосферы до установления равновесия. Для того чтобы гель поглощал определенное количество воды, например 1 моль H_2O на 1 моль SiO_2 , требуется гораздо большее давление пара, чем то, которое имел при дегидратации гель с таким же содержанием воды. Таким образом, дегидратация геля лишь частично обратима. Этому явлению «гистерезиса» можно дать следующее объяснение. При дегидратации уровень воды в капиллярах понижается, и поэтому ее мениск менее выпуклый, чем при гидратации, когда уровень воды в капиллярах повышается; известно, что более выпуклый мениск соответствует и более высоким давлению пара (см. стр. 144).

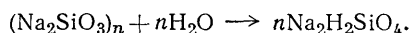
Кроме того, количество поглощаемых гелем паров воды изменяется в зависимости от способов его приготовления (концентрации раствора, из которого его осаждали, тем-

пературы осаждения) и обработки, в частности от температуры, до которой он был нагрет. Чем выше температура, тем меньше количество воды, которое еще может поглощать гель; прокаленный гель уже совсем не поглощает воду. Кроме того, чем старше гель, тем меньше воды он поглощает. Это явление необратимого «старения», несомненно, обусловлено отщеплением молекул воды, образующихся из соседних ОН-групп. С одной стороны, при этом исчезают структурные ОН-группы, которые могут связывать или поглощать молекулы воды с помощью водородных связей, а, с другой стороны, поры суживаются и структура становится более плотной.

Гели окиси кремния (IV), кроме паров воды, могут поглощать и другие пары. Эти гели используются в технике под названием *силикагеля* для высушивания газов и извлечения летучих веществ из воздуха или из других газов.

Силикаты щелочных металлов. В указанном выше расплаве (стр. 514) окиси кремния (IV) с гидроокисями щелочных металлов были обнаружены по их температурам плавления (метод, который можно сравнить с методом, используемым при обнаружении гидратов серной кислоты, стр. 384) следующие соединения: Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (т. пл. 1120, 1089 и 874°). Последние два соединения не соответствуют этим простым формулам, а содержат полимерные ионы (см. ниже).

Технический расплав кварцевого песка с едким натром или содой после охлаждения напоминает обычное зеленое бутылочное стекло (что обусловлено примесью железа). В холодной воде он нерастворим, но растворяется при $140\text{—}160^\circ$. Вполне вероятно, что в этом еще мало изученном процессе происходит гидролиз полимерных ионов с увеличением содержания ортосиликата:



Это соединение можно выделить из водного раствора в виде кристаллов с восемью молекулами воды (однако обычно ему приписывают формулу $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Силикат натрия гидролизован в растворе, который поэтому имеет сильнощелочную реакцию. Очень вязкий раствор силиката натрия используется как добавка к мылу, в качестве связующего в малярных красках, для хранения яиц и для изготовления клеев и замазок.

В воде растворяются только силикаты щелочных металлов. Силикаты тяжелых металлов осаждаются совместно с их гидроокисями или окисями при смешении растворов солей этих металлов с раствором силиката натрия. Многие другие силикаты можно получить, сплавля кварц с окисями соответствующих металлов. Из нерастворимых силикатов одни разлагаются сильными минеральными кислотами с образованием гидратированной окиси кремния (IV), другие могут быть превращены в растворимые вещества лишь при сплавлении с карбонатами щелочных металлов (метод, применяемый в анализе).

Природные силикаты. Благодаря очень широкой распространенности силикаты занимают первое место среди других классов минералов. Как видно из следующей таблицы (по Гольдшмидту), большая часть земной коры состоит из силикатов и кремнезема.

Состав верхнего слоя земной коры (в %)

| | |
|--|------|
| Натриевые и кальциевые полевые шпаты (плаггиоклазы) | 44,5 |
| Кварц | 15,0 |
| Калиевые полевые шпаты (ортоклазы) | 14,0 |
| Силикаты магния и железа (оливин, амфиболы, пироксены) | 13,9 |
| Слюды | 10,2 |
| Железные руды | 1,7 |
| Остальные минералы | 0,7 |

Силикаты образовались главным образом из расплавленной магмы. Предполагается, что при затвердевании магмы из нее сначала выделялись силикаты, более бедные SiO_2 (ортосиликаты и другие силикаты, описанные ниже), затем после израсходования катионов осаждались силикаты с высоким содержанием SiO_2 (полевые шпаты, слюды и наконец, чистая окись кремния (IV) (кварц). Часто силикаты выделяются из магмы в виде таких

пород, как гранит (кварц, полевой шпат, слюда), базальт (полевой шпат, авгит, оливин) и габро (плаггиоклаз, авгит). Кристаллические сланцы, из которых широко распространены гнейсы (метаморфические породы), образуются также из магматических пород при последующем воздействии физических (температура и давление) и химических (вода) реагентов. Другие силикаты образуются из вулканических пород сначала в результате механического разрушения, а затем при действии воды и двуокиси углерода. Из этих силикатов особенно важен каолин — гидратированный силикат алюминия, который встречается иногда в очень чистом состоянии (стр. 525). Такое же происхождение имеют различные глины и почвы, основными составными частями которых являются силикаты, часто аморфные, неопределенного состава, образовавшиеся из природных силикатов в результате выветривания и смешанные с окисями железа и органическими веществами.

Природные силикаты исчисляются сотнями. В данной книге мы ограничимся лишь их кратким обзором.

Силикаты не имеют характерного цвета. Многие из них прозрачны или просвечивают, тверды и тугоплавки, со стекляннм блеском и по внешнему виду напоминают камни, благодаря чему специалист безошибочно отличает их от других минералов. Химический анализ показал, что, помимо кремния и кислорода, в природных силикатах чаще всего содержится алюминий, за ним следуют Mg, Fe, Ca, Na и K. Кроме них, в различных силикатах было найдено еще около 35 элементов, в том числе F, Be, B и Ti. Конечно, они содержат и водород в виде OH-групп или H_2O .

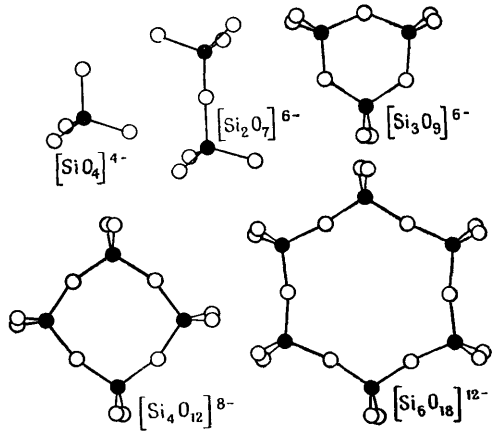
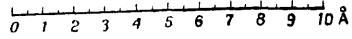
Химические формулы силикатов, полученные на основании результатов химического анализа, очень сложны. Часто с первого взгляда нельзя различить анионы и катионы, как в солях других неорганических кислот и в двойных солях типа квасцов. Раньше предполагалось, что силикаты производятся из поликремневых кислот сложной структуры. Однако классическими методами эту структуру не удавалось установить, так как поликремневые кислоты нельзя получить в свободном состоянии. Кроме того, не существуют в растворе и ионы этих кислот (как, например, ионы политионовых кислот). При разложении кислотами получают лишь гидратированную окись кремния(IV). Сложные решетки силикатов могут существовать только в твердом состоянии.

Как было указано выше, структура силикатов была установлена лишь с помощью рентгеноструктурного метода. Так стало известно, что силикаты, действительно, состоят из катионов и анионов, как и все другие соли. Однако во многих случаях анионы имеют очень сложные и часто макромолекулярные структуры.

а. Во всех силикатах атомы кремния окружены четырьмя атомами кислорода. Между кремнием и кислородом возникают прочные ковалентные связи, имеющие определенную направленность. Атомы кислорода образуют вокруг атома кремния тетраэдр. Межатомное расстояние Si — O равно примерно 1,6 Å, а расстояние между двумя атомами кислорода — 2,6 Å.

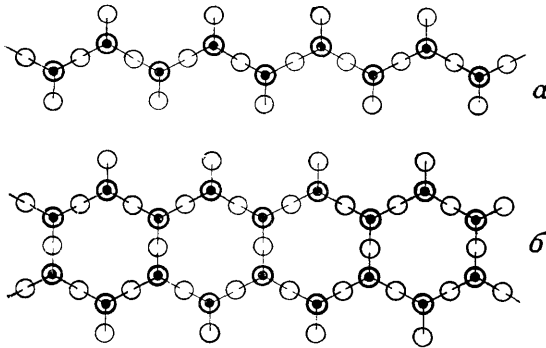
Простейшим ионом этого вида является *ортосиликат-ион* SiO_4^{4-} . Тетраэдры SiO_4 могут соединяться друг с другом обобществленными вершинами, занимаемыми атомами O. Два соединенных тетраэдра образуют *пиросиликат-ион* $Si_2O_7^{2-}$, сравнимый с пиродифосфат- и пиродисульфат-ионами. Таким же образом тетраэдр может соединяться также двумя своими вершинами с двумя другими тетраэдрами. Так три, четыре или шесть тетраэдров объединяются с образованием циклов (рис. 145), которым соответствует общая формула $[SiO_3]_n^{2n-}$, где n — число тетраэдров или атомов Si в цикле.

Тетраэдры могут соединяться двумя своими вершинами в бесконечные макромолекулярные цепи, что также приводит к эмпирической формуле $[SiO_3]_n^{2n-}$ (раньше ее считали формулой *метасиликатов* с мономерным ионом SiO_3^{2-}). Затем две такие цепи могут соединяться друг с другом в виде двойных цепей или полос (рис. 146, б). В этом случае структурная единица будет иметь эмпирическую формулу $[Si_2O_7]^{6-}$. В этих двойных цепях в одних тетраэдрах находятся три атома кислорода, обобществленные с соседними тетраэдрами.

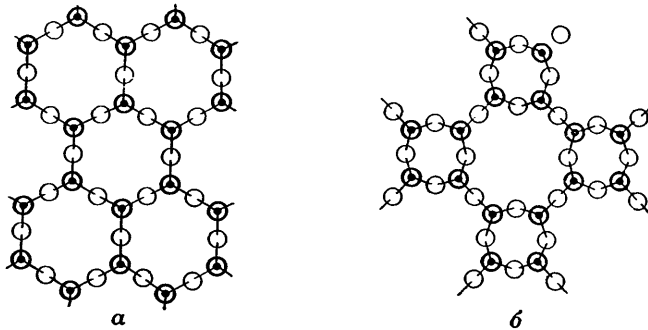


Р и с. 145. Ионы ортосиликатов, пирросиликатов и циклических силикатов.

В циклических ионах три, четыре или шесть групп SiO_4 имеют по одному общему атому кислорода с соседними группами SiO_4 .



Р и с. 146. Линейные бесконечные макроионы $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ в пирроксенах (а); двойные цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ в амфиболах (б).

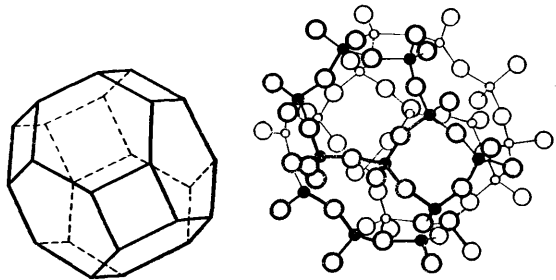


Р и с. 147. Двухмерные бесконечные макроионы $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ слоистых силикатов.

а — гексагональные решетки, встречающиеся у слюды и в минералах почвы; б — решетки апофилита квадратно-октагонального типа.

Р и с. 148. Бесконечные трехмерные макроионы в ультрамарине.

Макроионы построены из групп SiO_4 , все вершины которых являются общими с соседними группами SiO_4 . Атомы кремния расположены в вершинах полиэдра, изображенного слева. Решетка простирается в трех измерениях до бесконечности.



Когда все тетраэдры имеют три вершины, обобществленные с другими тетраэдрами, возникают двухмерные макромолекулярные ионы в виде листов или слоев (рис. 147). Повторяющейся структурной единицей является $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$.

Наконец, тетраэдры могут соединяться всеми четырьмя атомами кислорода в бесконечные трехмерные макромолекулярные решетки на протяжении всего кристалла. В качестве примера приводится трехмерная решетка ультрамарина (рис. 148). Другие примеры будут описаны в дальнейшем.

б. Вторым важным результатом рентгеноструктурных исследований силикатов является то, что кремний может замещаться алюминием в решетке, т. е. в центрах тетраэдров, составляющих описанные выше макромолекулярные анионы. Такое замещение вполне возможно, поскольку атомные объемы этих двух элементов почти одинаковы. Число атомов кислорода остается неизменным, однако при вхождении каждого атома алюминия в решетку появляется дополнительный отрицательный заряд (так как алюминий имеет только три, а кремний — четыре валентных электрона). Следовательно, для сохранения электронейтральности в решетку должны войти дополнительные катионы.

Чтобы иллюстрировать вышеизложенное, вернемся к рассмотрению бесконечных трехмерных решеток. В них все вершины каждого тетраэдра обобществлены с другими тетраэдрами. Если бы решетка состояла только из тетраэдров SiO_4 , то структурная единица имела бы эмпирическую формулу SiO_2 , а трехмерная решетка не обладала бы электрическими зарядами, т. е. не была бы ионом. Кристаллическая форма могла бы быть такой, как у кварца, тридимита или кристобалита. Если, однако, часть атомов Si замещена атомами Al, то эмпирической формулой становится $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$, а решетка имеет отрицательные электрические заряды, и, следовательно, в нее внедряются положительные ионы. Подобные структуры *алюмосиликатов* встречаются в следующих минералах из класса полевых шпатов и цеолитов:

| | Соотношение Si : Al |
|---|------------------------|
| Полевой шпат (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ | 3 : 1 |
| Анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 2 : 1 |
| Натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3 : 2 |
| Анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ | 1 : 1 |

Как мы видим, при замещении соотношение кремния и алюминия может быть различным. Часто такое замещение происходит статистически случайно, без определенного соотношения.

Атомы алюминия, замещающие атомы кремния в макромолекулярных анионах, окружены четырьмя атомами кислорода и поэтому, подобно атомам кремния, имеют координационное число четыре. Кроме того, атомы алюминия в решетке могут существовать и в виде катионов Al^{3+} , которые окружены октаэдрически шестью атомами кислорода (иногда лишь пятью). Установление двойной функции алюминия в силикатах — один из важнейших результатов рентгеноструктурных исследований. До этого было невозможно с помощью аналитических данных делать различие между алюминием в анионной и катионной формах.

в. При исследовании силикатов необходимо обратить внимание также на то, что в этом классе соединений очень часто наблюдается изоморфное замещение (стр. 129). Расплавы и растворы, из которых выкристаллизовываются силикаты, содержат много видов ионов, вследствие чего в решетку случайно могут войти сходные ионы. Поэтому редко силикаты имеют «идеальный» состав простого химического соединения. Замещение одного катиона в решетке другим в значительной степени определяется объемом этих ионов и меньше — валентностью. Конечно, когда ион одной валентности замещается ионом другой валентности, для сохранения электронейтральности в решетке должно про-

исходить другое изменение (вхождение или выход катионов в пределах вакансий). Ниже приводится несколько примеров изоморфных рядов.

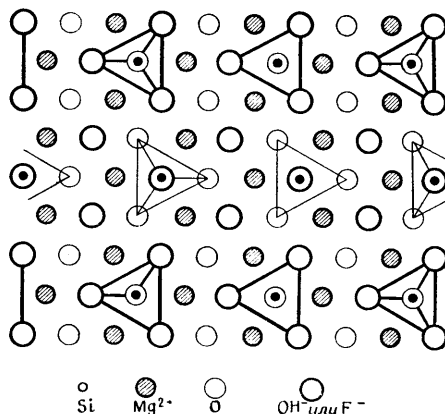
По структуре анионов силикаты можно подразделить на следующие шесть классов, которые в свою очередь делятся на многочисленные группы.

1. Силикаты с ионами (SiO₄)⁴⁻ (ортосиликаты).

а) *Группа оливина*: форстерит Mg₂[SiO₄], фэйолит Fe₂[SiO₄], оливин (Mg, Fe)₂[SiO₄] (смешанные кристаллы), монтицеллит CaMg[SiO₄], ларсенит PbZn[SiO₄].

б) Циркон Zr[SiO₄], торит Th[SiO₄].

в) *Группа гранатов* (ортосиликаты, содержащие двух- и трехвалентные катионы): пироп Mg₃Al₂[SiO₄]₃ (с Fe²⁺ вместо Mg), гроссуляр Ca₃Al₂[SiO₄]₃ (с Fe³⁺ вместо Al).



Р и с. 149. Структура норбергита. Линии различной толщины показывают тетраэдры SiO₄ на разных высотах.

г) Кроме силикат-анионов, многие силикаты содержат также посторонние анионы (OH⁻ и F⁻), например *норбергит* Mg₃[(OH, F)₂(SiO₄)] (рис. 149), *кондродит* Mg₅[(OH, F)₂(SiO₄)₂], *топаз* Al₂[F₂(SiO₄)], в котором F может быть частично замещен OH-группой.

д) Посторонние анионы O²⁻ и F⁻ встречаются в трех минералах — *силиманите*, *андалузите* и *цианите*; все три минерала имеют формулу Al₂[(O)(SiO₄)].

В этих трех силикатах один из атомов Al имеет координационное число 6, а другой — 4 (в силиманите), 5 (в андалузите) и 6 (в цианите).

е) *Клиноцоизит* Ca₂Al₃[(OH)(SiO₄)₃], *эпидот* Ca₂(Al, Fe³⁺)₃[(OH)(SiO₄)₃].

ж) *Боросиликаты*: *аксинит* Ca₂(Mn, Fe)Al₂BH[SiO₄]₄.

2. Силикаты с ионами [Si₂O₇]⁶⁻.

Тортвейтит Sc₂[Si₂O₇], *гемиморфит* Zn₄[(OH)₂(Si₂O₇)]·H₂O.

В тортвейтите скандий может быть замещен иттрием; оба они окружены октаэдрически атомами кислорода. Формулы важной цинковой руды гемиморфита раньше записывали как H₂Zn₂SiO₅.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после удаления одной молекулы воды решетка остается неизменной. После удаления второй молекулы при 500° решетка разрушается. На основании этих данных был сделан вывод, что приведенная выше формула правильна.

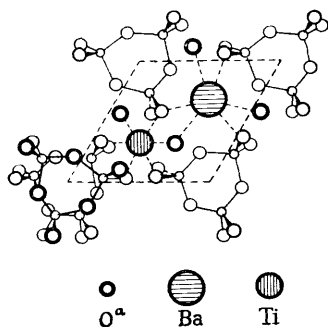
3. Силикаты с циклическими ионами [SiO₃]_n²ⁿ⁻. В качестве примера силиката, содержащего ионы [Si₃O₉]⁶⁻, упоминался *бенитоит* BaTi[Si₃O₉] (рис. 150). Циклические ионы, состоящие из трех тетраэдров, встречаются также в *волластоните* Ca₃[Si₃O₉], а ионы, состоящие из четырех тетраэдров — в *цинушите*.

Изумруд или *берилл* Al₂Be₃[Si₆O₁₈] — красивый драгоценный камень зеленого цвета (более прозрачная, синяя разновидность называется *аквамарином*) —

состоит из циклических ионов, построенных из шести тетраэдров SiO_4 , со структурой, аналогичной структуре бенитоита.

4. Волокнистые силикаты (линейные макроионы, состоящие из цепей SiO_4).

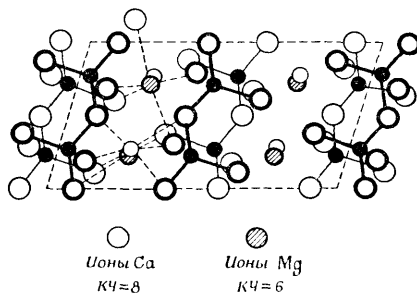
а) *Группа пироксенов* включает силикаты, содержащие цепи $(\text{SiO}_3)^{2-}$ (рис. 146, а). Характерными представителями являются *энстатит* $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$, *диопсид* $\text{CaMg}[(\text{SiO}_3)_2]$ и *сподумен* $\text{LiAl}[(\text{SiO}_3)_2]$. Сподумен и *жадеит* (с аналогичной формулой, содержащей Na вместо Li), как можно видеть, содержат вместо двух двухвалентных катионов (как в диопсиде) один одновалентный и один трехвалентный катионы. На рис. 151 видно, как линейные макромолекулярные анионы диопсида соединены друг с другом катионами. К этому клас-



Р и с. 150. Структура бенитоита.

Видно октаэдрическое окружение катионов.

а Атомы кислорода верхней плоскости.



Р и с. 151. Структура диопсида.
Во избежание наложения некоторые ионы металлов опущены, а другие ионы слегка смещены.

су принадлежат также *авгиты* со сходной структурой, однако со сложным изоморфным замещением на Al в анионном комплексе и на Na, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al и Ti в катионах.

б) К *группе амфиболов* относятся силикаты с ионами в виде двойных цепей $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (рис. 146, б), которые всегда содержат посторонние анионы OH^- . Из многочисленных представителей характерны *антофилит* $\text{Mg}_7[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$ (всегда содержащий также Fe вместо Mg) и *тремолит* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$ (с Fe вместо Mg).

Роговые обманки составляют важную группу амфиболов, формула которых вытекает из формулы тремолита при изоморфном замещении кремния в анионе алюминием и которые содержат в числе катионов, помимо Mg и Ca, также Fe^{2+} , Al, Fe^{3+} , Na и K. Линейную макромолекулярную структуру анионов можно различить в ряде разновидностей амфиболов благодаря расслаиванию в одном направлении, в результате чего появляется волокнистая макроскопическая структура (например, в *амианте* — *асбесте роговой обманки*). Обычный *асбест* (*хризотилловый асбест* или *волокнистый серпентин*) является разновидностью хризотила — силиката той же группы, но с более высоким содержанием Mg и посторонних ионов OH^- : $\text{Mg}_6[(\text{OH})_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5. Слоистые силикаты (двухмерные макроионы, состоящие из слоев SiO_4).

Как уже было сказано, большое число тетраэдров SiO_4 может соединяться между собой тремя вершинами с образованием двухмерных макромолекулярных ионов, отвечающих эмпирической формуле $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Тетраэдры могут соединяться, согласно квадратно-октагональной или гексагональной модели. Первый тип (рис. 147, б) встречается в *апофилите* $\text{KCa}_4[\text{F}(\text{Si}_2\text{O}_5)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В этой

структуре вершины тетраэдров с несвязанными атомами кислорода с отрицательными зарядами направлены попеременно к двум сторонам плоскости макроиона. В кристалле параллельные группы SiO_4 , несущие отрицательные заряды, включают между собой катионы. Таким образом между слоями осуществляется электровалентная связь.

Структура макроионов с гексагональным расположением тетраэдров SiO_4 (рис. 147, *a*) несколько сложнее. Здесь все несвязанные атомы кислорода направлены в одну сторону от плоскости макроиона. Поэтому катионы

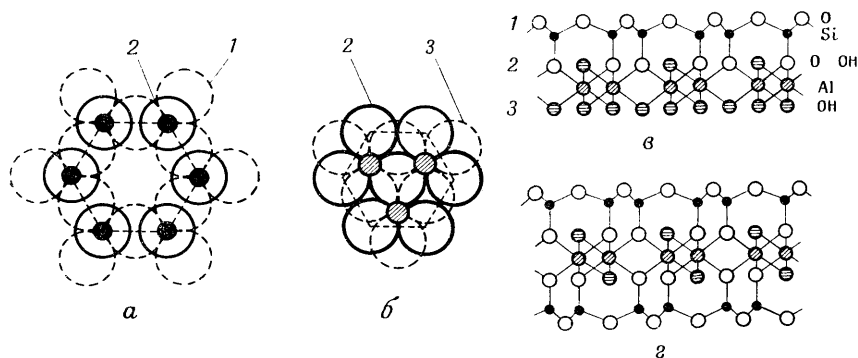


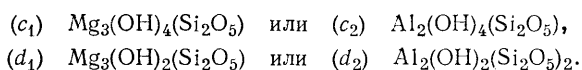
Рис. 152. Структура слоистых силикатов.

a — слои групп SiO_4 с тремя общими вершинами; *б* — двойные слои из атомов O и OH с промежуточным слоем катионов (заштрихованные кружки); *в* — расположение этих слоев в каолините; *г* — расположение этих слоев в тальке и пирофилите; OH-группы в каолините, тальке и пирофилите изображены в виде заштрихованных кружков (см. текст).

Mg или Al находятся лишь с одной части силикатного макроаниона, а другая часть этого макроиона занята ионами OH^- (рис. 152, *в*).

Принцип построения подобных слоев представлен (по Полингу) на рис. 152. На рис. 152, *a* изображен шестиугольник из групп SiO_4 , атомы кислорода которого, несущие электрические заряды (слой 2), направлены вверх. На рис. 152, *б* представлены два слоя из групп OH^- в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рентгеноструктурным методом определяются только атомы O) с атомами металлов, расположенными в пустотах между атомами O (каждый атом металла окружен шестью атомами O; единственное различие между гидроксидами Mg и Al заключается в том, что $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержит меньшее число атомов металла, так что ряд пустот остается незанятым). Расстояния между верхними атомами O на рис. 152, *a* и *б* (слой 2) приблизительно одинаковы. Представим себе, что шесть атомов из слоя 2 (рис. 152, *б*), образующие шестиугольник, исчезли, а оставшиеся атомы переворачиваются и накладываются на (*a*); при этом атомы из слоя 2 в (*a*) занимают место исчезнувших атомов в (*б*). Атомы O в центре шестиугольника слоя 2 в (*б*) находятся теперь в центре шестиугольника слоя 2 в (*a*). Так образуется сложный слой, изображенный на рис. 152, *в*. Повторяя операцию с другой частью слоя (*б*), получают еще более сложный слой (*г*).

В зависимости от того, какими ионами заняты пустоты — Mg или Al (или другими двух- или трехвалентными ионами примерно такого же объема), эмпирические формулы этих слоев имеют вид



В природе не встречаются минералы с формулой c_1 , а формула c_2 соответствует каолиниту, дикиту и накриту — так называемым почвенным минералам.

Они обладают решетками, которые состоят из однотипных слоев и отличаются лишь некоторыми кристаллографическими деталями.

Формула d_1 относится к *тальку* (стеатит), а d_2 — к *пирофилиту*. Кристаллы этих силикатов состоят из параллельно расположенных слоев типа (з) (рис. 152). Поскольку эти слои электронейтральны, между ними действуют очень слабые силы, и кристаллы очень легко расщепляются. Соответствующие минералы являются мягкими (твердость 1—2) и жирными на ощупь.

Вторая важная группа почвенных минералов — это *бентониты*, характеризующиеся большой поглощающей способностью по отношению к воде и способностью образовывать взвеси в ней. Важнейшим представителем является *монтмориллонит* с формулой (d_2) + H_2O , но в ней алюминий частично замещен магнием. Монтмориллонит дает такой же рентгеновский спектр, как и пирофилит, с той разницей, что расстояние между слоями значительно больше. Это расстояние находится в прямой зависимости от количества поглощенной воды.

Разновидности *слюды* (более 100 слюд были подвергнуты рентгеноструктурному анализу) отличаются от силикатов группы талька тем, что $1/4$ атомов Si статистически замещена алюминием. Как уже было отмечено, при этом вводятся дополнительные отрицательные заряды, а следовательно, и катионы. Таким образом, в слюде сложные слои типа (з) (рис. 152) соединены катионами K. Поскольку связи между слоями во много раз слабее, чем между атомами в слое, эти минералы расщепляются на характерные прозрачные листочки (твердость 2—3). Важнейшими представителями являются *мусковит* (калийная слюда) $KAl_2[(OH, F)_2(AlSi_3O_{10})]$ и *биотит* (железо-магниева слюда) $K(Mg, Fe)_3[(OH, F)_2(AlSi_3O_{10})]$.

Другая группа сложных силикатов — *хлориты* — содержит слои типа (з) (рис. 152) с отрицательными зарядами, как у слюды, разделенными слоями типа (б) с положительными зарядами $[Mg_2Al(OH)_6]^+$. Таким образом, кристаллы состоят из последовательных слоев макромолекулярных ионов противоположных зарядов.

6. Силикаты с трехмерными макромолекулярными ионами. В бесконечной макромолекулярной решетке силикатов этого класса часть атомов Si замещена атомами Al, что приводит к эмпирической формуле $(Si, Al)O_2$. Каждый атом Al в решетке вносит отрицательный заряд, для компенсации которого в решетку входит один эквивалент положительного иона.

а) *Группа полевых шпатов* разделяется на две подгруппы. *Калийные полевые шпаты* (моноклинные): *ортоклаз* $K[AlSi_3O_8]$ и *цельзиан* $Ba[Al_2Si_2O_8]$. *Натриевые полевые шпаты* или *плаггиоклазы* (триклинные): *альбит* $Na[AlSi_3O_8]$ и *анортит* $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Структура трехмерной решетки полевых шпатов изображена на рис. 153. Решетка является упругой и деформируется в зависимости от объема катиона. Катионы большого объема (K и Ba) обуславливают моноклинную симметрию, а катионы меньшего объема (Na и Ca) — триклинную симметрию всего кристалла. В полевых шпатах встречаются лишь катионы большого объема (K, Ba, Na, Ca, см. стр. 123). Катионы меньшего объема (Mg, Fe), обычные для остальных силикатов, не содержатся в полевых шпатах, поскольку пустоты решетки слишком велики для них.

В ортоклазе и альбите $1/4$ центров тетраэдров занята Al, вследствие чего для осуществления электронейтральности необходимо внедрение одного одновалентного иона (K). В цельзиане и анортите $1/2$ атомов кремния в решетке SiO_2 замещена алюминием, что вызывает необходимость внедрения двухвалентного иона. Плаггиоклазы представляют собой непрерывные ряды смешанных кристаллов альбита и анортита. Так, *олигоклаз* содержит от $1/8$ до $1/3$, а *лабрадорит* — от $1/2$ до $2/3$ анортита.

б) *Группа цеолитов* включает силикаты с трехмерными макромолекулярными структурами, отличающимися от структур полевых шпатов тем, что они являются более разрыхленными. Тетраэдры SiO_4 и AlO_4 располагаются так, что в решетке остаются сравнительно широкие каналы, в которых не только размещаются положительные ионы, но поглощаются также молекулы воды

и многие другие вещества, например газы (CO_2 , NH_3), спирт и даже ртуть. Молекулы воды могут выделяться и вновь поглощаться без изменения кристаллической решетки. Особенно интересно то, что могут обмениваться и положительные ионы.

Известны цеолиты с волокнистой, пластинчатой и трехмерной структурой. Приведем по одному представителю из каждого вида: *натролит* $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *гейландит* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и *анальцит* $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

в) *Ультрамарины* имеют трехмерные решетки $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ с клеточной структурой, приведенной на рис. 148.

К этому классу принадлежат как бесцветные минералы [например, *содалит* $\text{Na}_8(\text{Cl})_2(\text{AlSiO}_4)_6$], так и окрашенные минералы (например, синий драгоценный камень *lapis lazuli*). Продажный ультрамарин (*синька*) $\text{Na}_8(\text{S}_2)(\text{AlSiO}_4)_6$ получают синтетически сплавлением смеси глины, соды и серы.

Как мы видим, в решетку входят также посторонние анионы (Cl^- , S^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} или SO_4^{2-}), вследствие чего увеличивается число катионов. Так же как и полевые шпаты, ультрамарины в отличие от цеолитов не содержат воды. Их цвет обус-

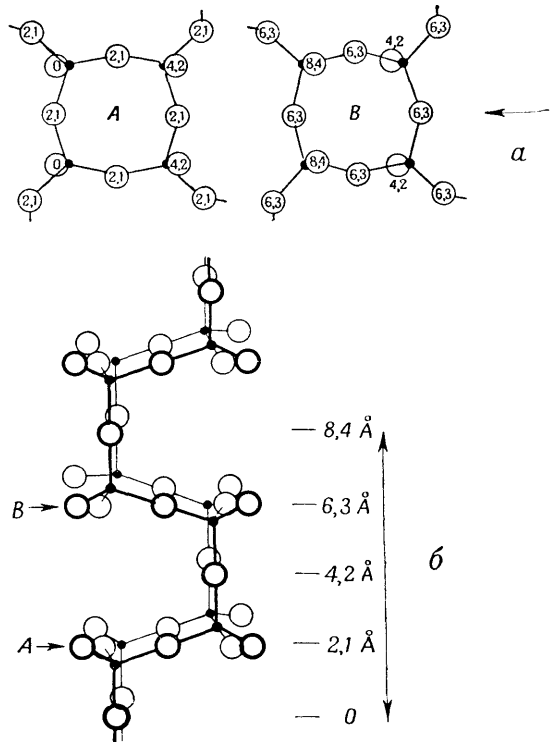


Рис. 153. Структура трехмерного макроиона полевых шпатов.

a — кольца из четырех тетраэдрических групп с двумя соседними вершинами, направленными вверх, и двумя — вниз; *b* — те же кольца, соединенные в цепь (кольца В располагаются над кольцами А). Атомы О, спроектированные направо и налево, соединяют эти цепи с аналогичными цепями трехмерной решетки.

ловлен серой. В центре элементарной ячейки содержатся 2—4 атома S. Половина серы содержится в виде ионов S^{2-} (при действии кислот выделяется H_2S), а другая половина является нейтральной S (может быть удалена при нагревании в вакууме).

Ионообменники. Некоторые цеолиты обладают свойством поглощать катионы соли из раствора, с которыми они соприкасаются, отдавая раствору эквивалентное количество других катионов. Уже давно сплавлением каолина или полевого шпата с кварцем и содой при 1000° получают для промышленных целей синтетические алюмосиликаты, называемые *пермутитами*. Их используют, например, для умягчения воды, питающей паровые котлы. При пропускании воды через фильтр пермутит удерживает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и отдает ионы Na^+ . После истощения пермутит регенерируют, пропуская раствор NaCl , чтобы произошел обратный обмен ионов. Кристаллическая решетка пермутитов состоит из нерастворимых макроанионов рыхлой структуры, что способствует тесному контакту с профильтрованным раствором и быстрому установлению ионного равновесия.

Большим успехом, достигнутым в этой области, явилось открытие органических ионообменников (известных под названиями амберлит, вофатит, дауэкс и т. д.). Это синтетические смолы, содержащие анионы (обычно $-\text{SO}_3^-$). Кроме этих *анионообменников* (анионитов), выпускаются также *катионообменники* (катиониты), содержащие катионные группы [например, группу $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ -$]. При последовательной обработке обычной воды катионитом, в котором ионы металлов замещены ионами H_3O^+ , и анионитом, в котором ионы Cl^- , SO_4^{2-} и т. д. замещены ионами OH^- , получают *деионизованную воду*, во всем сходную с чистой дистиллированной водой. Ионообменники (иониты) нашли разнооб-

разное применение в различных отраслях промышленности, например в пищевой промышленности.

Технология силикатов. На переработке силикатов основываются важные и древние отрасли промышленности, которые здесь лишь могут быть перечислены.

1. *Керамическое производство.* Глина — сырье, используемое в производстве керамических материалов, — образовалась из силикатов вулканического происхождения путем выветривания под воздействием атмосферных агентов. Одновременно с разрушением кристаллической решетки удаляются также растворимые катионы (Na, K, Mg, Ca) и остается нерастворимый силикат алюминия. Каолин образовавшийся при выветривании полевых шпатов, состоит в основном из каолинита (вместе с дикитом и накритом), причем все они имеют микрокристаллическую структуру. Каолин не содержит окрашенных примесей (железо) и имеет приближенный состав $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (см. выше). Керамическая глина отличается от каолина большей пластичностью и содержанием окрашенной окиси железа. Обычная глина содержит большие количества примесей железа и песка. Глины с переменным содержанием карбонатов кальция и магния называются *мергелями*.

Характерным свойством глины является пластичность, т. е. способность образовывать с водой вязкую массу, которая может принимать форму, сохраняющуюся после высушивания (конечно, с уменьшением объема). Вышеупомянутые кристаллические минералы, найденные в каолине и глине, не обладают пластическими свойствами. Последние определяются содержанием коллоидных силикатов алюминия, появляющихся в виде гелей (алофанит) и имеющих с каолином одинаковый химический состав, однако их трудно идентифицировать.

В зависимости от использованного сырья и его свойств можно получить бесконечное разнообразие керамических материалов. Одни из них имеют пористый надлом и водопроницаемы, другие имеют плотный или стекловидный надлом и непроницаемы для воды. К первой категории относятся кирпичи, черепица, терракота, обычные гончарные изделия и т. д. Материалы второй категории обжигают в условиях более высоких температур, при которых инициируется химическая реакция. При этой реакции происходит образование стекла, в котором твердые частицы смеси тесно связаны друг с другом. В результате получают твердую массу, которая не царапается сталью. Наиболее ценный из материалов данной категории, *фарфор*, получают из смеси каолина (50%), кварца (25%) и полевого шпата (25%). Фарфор имеет прозрачный надлом в отличие от других керамических материалов, у которых он мутный. При ударе он издает нежный звук. Фарфор обжигают при 900° , затем покрывают слоем глазури и после высушивания обжигают вторично при $1400\text{—}1450^\circ$.

Глазурь для фарфора получают из тонкоизмельченных полевого шпата, мрамора, кварца и каолина, взвешенных в воде. Предметы покрывают тонким слоем этой массы, которая при сплавлении переходит в бесцветное прозрачное стекло. Для обычных керамических изделий чаще всего используют более легкоплавкую глазурь, содержащую, кроме полевого шпата, кварца, каолина и мрамора, окись свинца (глет или сурик) и буру. Все эти компоненты плавятся и образуют стекло (фритту), которое после измельчения суспендируют в воде. *Эмали* для покрытия металлов имеют аналогичный состав. Обычно к ним добавляют вещества (SnO_2), которые выделяются из расплава и придают белую окраску. Глазури и эмали окрашивают окисями металлов — окисью кобальта (синий), хрома (зеленый), меди (красный), урана (черный) и железа (коричневый).

Большое промышленное значение имеют кирпичи и другие *огнеупорные материалы* с высокими температурами плавления, которые используются для обкладки печей для различных металлургических и химических процессов. От этих материалов требуется также химическая устойчивость в зависимости от цели, для которой они предназначены.

Шамот — керамический материал, получаемый из специальной глины с высокой температурой плавления. Глину после первого обжига грубо размалывают, смешивают с пластической глиной и вторично обжигают при 1450° . *Силикатные кирпичи* (динас), полученные из определенных кварцитов и извести, содержат 96—98% SiO_2 . Их можно нагревать до температуры размягчения кварца. Динас используется для обкладки конвертеров Бессемера и свода печей для плавки стекла. Он стоек по отношению к кислотам и служит в качестве наполнителей в башнях Гловера (стр. 321).

2. *Стекло.* Как уже было отмечено (стр. 513), некоторые силикаты при охлаждении не кристаллизуются, а образуют стекла.

Обыкновенное оконное и бутылочное стекло представляет собой двойной силикат натрия и кальция приблизительного состава $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Его получают сплавлением смеси кварцевого песка, известняка (или мрамора) и соды (или сульфата натрия). Сплавление проводят в шамотовых горшках, обогреваемых в газовых печах. Свойство стекла размягчаться перед плавлением используется при его обработке путем дутья, прессования или литья. Обыкновенное стекло в той или иной степени окрашено в зеленый цвет содержащимися в нем силикатами двухвалентного железа. Не слишком сильно окрашенное стекло обесцвечивается добавкой окиси марганца(IV), которая окисляет железо в желтые силикаты железа(III). Этот цвет является дополнительным к фиолетовому цвету силикатов Mn(II), образующихся одновременно с силикатами железа(III).

Калиевое стекло получают при замене соды в производстве стекла поташом. Температуры размягчения и плавления этого стекла значительно выше, чем у натриевого стекла, поэтому оно используется для изготовления специальных лабораторных приборов. **Свинцовое стекло**, или хрусталь, содержит вместо кальция свинец, а вместо натрия калий. Оно обладает высоким показателем преломления и большой плотностью и используется для изготовления стекла для столовых сервизов. Из **флинт-стекла**, имеющего высокое содержание свинца, изготавливают оптические призмы и линзы. Для оптических приборов в настоящее время выпускают стекло, содержащее, помимо кремния, В, Р, Ва, Sb и Zn. При введении различных добавок можно получать стекла с заданными свойствами.

Из обыкновенного стекла вода при кипячении выщелачивает едкий натр, еще сильнее действуют щелочи. Чем больше содержание SiO_2 , тем выше химическая стойкость стекла. Специальное лабораторное стекло (пирекс, дуран, супремакс, иенское стекло для приборов) с высокой химической стойкостью и малым коэффициентом теплового расширения содержит В, Al, Mg, Са и очень мало К и Na.

3. Цемент. Под названием «цементы» объединяются такие вещества, которые вместе с песком образуют раствор, затвердевающий при смешении с одной водой, без участия двуокиси углерода воздуха. Лучший и почти единственный цемент, применяемый в настоящее время, — **портланд-цемент** получают прокаливанием смеси известняка с глиной, взятых в определенных соотношениях для достижения желаемого конечного состава. Тонкоразмолотые и хорошо перемешанные сухим или мокрым способом составные части обжигают в огромных трубчатых вращающихся печах, работающих на газе, мазуте или угольной пыли, при $1400\text{--}1450^\circ$. Полученный после начала плавления материал в виде серых гранул (клинкер) подвергают очень тонкому размолу и просеивают через сетку 4900 меш/см^2 (остаток не больше 15%), что очень важно для достижения хорошего качества.

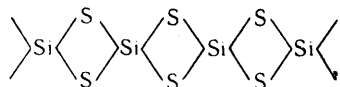
Состав полученного таким путем цемента изменяется в следующих пределах (в %):

| | | | |
|-------------------------|-------|---|---------------------------------|
| SiO_2 | 18—26 | MgO | 1—5 |
| Al_2O_3 | 4—12 | $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ | 0—2 |
| Fe_2O_3 | 2—5 | SO_3 | 0,5—2,5 |
| CaO | 58—66 | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 0,5—5 (потери при прокаливании) |

Цемент представляет собой смесь основных силикатов кальция (основной компонент — силикат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), алюмината кальция и феррита кальция. Полагают, что затвердевание цемента при гидратации происходит вследствие образования гидратированных и кристаллических гидроокиси и алюмината кальция, в то время как силикаты превращаются в коллоидные гидросиликаты кальция (гели), за счет которых и осуществляется сцепление массы.

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ С СЕРОЙ, АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

Сульфид кремния SiS_2 получают сплавлением аморфного кремния с серой в отсутствие воздуха. Для очистки его возгоняют в вакууме и получают бесцветные шелковистые иглы, которые разлагаются водой на SiO_2 и H_2S . Рентгеноструктурный анализ показывает, что эти кристаллы состоят из макромолекулярных цепей, в которых тетраэдры SiS_4 соединены друг с другом следующим образом:



Как мы видим, эти тетраэдры имеют общее ребро. Подобная структура никогда не встречается у силикатов, тетраэдры в которых могут иметь лишь обобщественные вершины. Плоскость каждого ромба, состоящего из двух атомов Si и двух атомов S, перпендикулярна плоскостям двух соседних ромбов. В кристалле эти бесконечные цепи соединены только слабыми вандерваальсовыми силами.

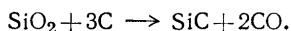
Нитрид кремния Si_3N_4 , образующийся при нагревании до белого каления кремния в азоте, представляет собой белый порошок с высокой температурой плавления (1900°), что указывает на трехмерную структуру с ковалентно связанными атомами. Водой это соединение гидролизруется лишь с трудом, образуя SiO_2 и NH_3 .

Из монохлорсилана SiH_3Cl и аммиака получают $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ — жидкость с температурой кипения 52° , которая самовоспламеняется на воздухе, подобно силанам. Это соединение имеет структуру, сходную со структурой триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, но другие свойства,

поскольку при обработке с помощью HCl образуются исходные вещества SiH_3Cl и NH_3 , а не соли.

Из силикохлороформа SiHCl_3 (стр. 506) и аммиака образуются соединения с эмпирической формулой HSiN , а из гексахлордисилана и аммиака — соединение (полимер), содержащее Si, H и N, которое при нагревании переходит в так называемый *силикоциан* Si_2N_2 . Несмотря на сходство эмпирических формул этих двух соединений с формулой цианистоводородной кислоты и циана (стр. 497), их свойства совсем неодинаковы. Здесь речь идет о нерастворимых макромолекулярных соединениях с высокими температурами плавления.

Карбид кремния карборунд SiC получают (по Ачесону) путем нагревания смеси кварца и кокса в электрической печи с угольными электродами при температуре 2000° :



В чистом виде карбид кремния образует бесцветные кристаллы с плотностью 3,2. Структура кристаллов похожа на структуру алмаза, в которой половина атомов C замещена атомами Si. Каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя различными атомами, с которыми он соединен ковалентно. Известны три изоморфные формы карборунда. Все они имеют приведенную выше структуру и отличаются друг от друга лишь кристаллографическими деталями. Эта структура обуславливает исключительно высокую твердость карборунда (9,5), близкую к твердости алмаза. На этом свойстве основано применение карборунда в огромных количествах в качестве шлифовального порошка и для изготовления точильных камней (кристаллы карборунда, включенные в керамическую массу). Технический карбид кремния имеет темный цвет из-за присутствия небольшого количества примесей. Так называемые *силунд* или *силит* — палочки или трубки из карбида кремния — используются в качестве сопротивлений в электрических печах.

Карборунд исключительно устойчив к химическому воздействию. Он не горит даже при нагревании до высокой температуры, несмотря на то что состоит из двух легко окисляющихся элементов. В расплавленном состоянии на него не действуют ни хлорат, ни нитрат калия. Он не чувствителен также к действию дымящей азотной кислоты и фтористоводородной кислоты. Лишь при сплавлении карборунда с едким кали в присутствии воздуха происходит медленное образование силиката и карбоната калия. Аналогично этому при нагревании с хроматом свинца углерод количественно превращается в CO_2 , а кремний — в SiO_2 .

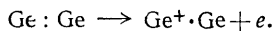
ГЕРМАНИЙ Ge

Германий — редкий элемент, встречающийся в минералах *аргиродит* $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (в котором он и был открыт, см. стр. 54) и *германит* (тριοгерманат меди и железа).

При обработке этих минералов смесью азотной и серной кислот осаждается окись германия(IV). GeO_2 при растворении в соляной кислоте образует хлорид германия(IV), который очищают перегонкой. Водой GeCl_4 гидролизует, давая окись германия(IV).

Германий получают восстановлением окиси германия(IV) водородом при нагревании. Он образует твердые и хрупкие серебристые кубические кристаллы, по внешнему виду напоминающие металл. Его плотность равна 5,35 (другие свойства см. на стр. 460). Структура германия аналогична структурам алмаза и кремния (расстояние Ge — Ge равно $2,40 \text{ \AA}$).

Германий является *полупроводником*, т. е. перенос электрического тока осуществляется дефектами кристаллической решетки. В случае германия от ковалентных связей между атомами отрываются электроны, свободно движущиеся в решетке до тех пор, пока они не встречают дефектное положение, тождественное покинутому ими положению.



Образовавшиеся дефицитные положения (дырки) занимают электроны соседних связей, и таким образом осуществляется перенос электронов.

Электропроводность полупроводников возрастает с температурой (чем она отличается от электропроводности металлов). На удаление одного электрона из решетки затрачивается энергия (для германия 17 ккал/моль), и это происходит тем легче, чем выше температура. Кремний, селен, теллур и бор также являются полупроводниками. Энергия, необходимая для удаления одного электрона, в случае кремния значительно больше (28 ккал/моль), поэтому у этого элемента полупроводниковые свойства проявляются лишь при повышенной температуре. Алмаз, имеющий такую же кристаллическую решетку, как и германий, не является полупроводником, так как энергия, необходимая для удаления одного электрона от связи C — C, была бы еще больше. Однако при действии рентгеновских лучей, поставляющих требуемую энергию, алмаз проводит ток.

Если в решетку германия путем изоморфного замещения ввести посторонние атомы Р или АI, соседние с Ge в периодической таблице, то его полупроводниковые свойства намного усиливаются и становятся независимыми от температуры.

Фосфор имеет пять валентных электронов, а германий — только четыре. Атом фосфора вносит избыточный электрон, который может свободно двигаться в решетке (*примесная проводимость при избытке электронов*). Атом алюминия с тремя валентными электронами уже с самого начала вводит положение с недостатком электронов (дырочное положение), которое могут занимать электроны, отданные соседними связями (*примесная проводимость при недостатке электронов*). Этим объясняется большое значение, которое игнорируют ничтожные количества примесей в полупроводниках.

Химическое поведение германия является промежуточным между поведением кремния и олова — его соседей в периодической таблице. Германий в некоторых своих соединениях находится в двухвалентном состоянии, тогда как его обычной устойчивой степенью окисления является четырехвалентное состояние.

Гидриды германия, называемые *германами*, во многом, что касается синтеза и их поведения, сходны с силанами (стр. 505). При реакции германида магния Mg_2Ge с разбавленными кислотами образуются германоводороды — *моногерман* GeH_4 (т. кип. -88°), *дигерман* Ge_2H_6 (т. кип. 29°) и *тригерман* Ge_3H_8 (т. кип. 110°). Моногерман легко получить путем восстановления хлорида германия(IV) алюмогидридом лития.

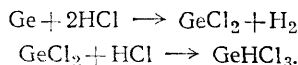
Германоводороды во многом сходны с силанами. При пропускании через нагретую докрасна стеклянную трубку они разлагаются, осаждая зеркало металлического германия (сходны с мышьяком).

При гидролизе интерметаллического соединения германида кальция $CaGe$ образуется *полигермен* $(GeH_2)_n$ желтого цвета, а в результате аналогичной реакции германида натрия — *полигермин* $(GeH)_n$ темно-коричневого цвета, структуры которых аналогичны структурам полисилена и полисилила (стр. 505).

Фторид германия(IV) получают в виде бесцветного гидрата $GeF_4 \cdot 3H_2O$ растворением окиси германия(IV) во фтористоводородной кислоте. При нагревании этого гидрата фторид германия частично гидролизуется, а частично выделяется в виде GeF_4 . С фторидом калия фторид германия(IV) дает кристаллический нерастворимый *фторогерманат калия* $K_2[GeF_6]$, аналогичный фторосиликату калия.

Хлорид германия $GeCl_4$, полученный из окиси германия(IV) и соляной кислоты или при обработке германия хлором, представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 83° , не смешивающуюся с водой и тяжелее ее. При медленном гидролизе он дает GeO_2 . Полученные аналогичным путем *бромид* и *йодид германия(IV)* гораздо более реакционноспособны, чем хлорид.

Трихлоргерман (германохлороформ) $GeHCl_3$ получают, пропуская ток сухого хлористого водорода над нагретым металлическим германием. Вероятно, эта любопытная реакция протекает в две стадии:



Трихлоргерман — бесцветная жидкость, кипящая при температуре 75° . При обработке окисью серебра Ag_2O он превращается в *оксихлорид герма-*

ния GeOCl_2 , представляющий собой бесцветную жидкость с т. кип. -56° . При нагревании оксихлорид германия разлагается на Cl_2 и GeO (желтая форма).

Оксид германия GeO_2 образуется при прокаливании германия или сульфида германия в токе кислорода или при окислении этих веществ азотной кислотой. Полученная таким путем оксид германия(IV) по внешнему виду напоминает белый песок. Она плавится при 1115° и начинает возгоняться выше 1250° . При охлаждении GeO_2 , как и SiO_2 , превращается в стекловидную массу.

Оксид германия(IV) встречается в тетрагональной форме со структурой окиси титана(IV) (рутила) и в гексагональной форме со структурой α -кварца, которая медленно образуется из первой при нагревании выше 1033° .

Полученная осаждением из хлорида GeCl_4 оксид германия(IV) образует золь и гель, подобно SiO_2 . Она мало растворима в воде, причем раствор имеет слабокислую реакцию. При растворении в щелочах оксид германия(IV) образует *германаты*, сильно гидролизованные в растворе. Следовательно, можно допустить существование германиевой кислоты со свойствами, аналогичными свойствам кремневой кислоты.

В отличие от окиси кремния(IV) оксид германия(IV) обладает также слабыми щелочными свойствами. Как указывалось выше, она взаимодействует с концентрированной HCl , образуя GeCl_4 . Известен также сульфат германия(IV) $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, который получают из GeCl_4 и SO_3 . Это соединение легко гидролизуется с образованием окиси GeO_2 .

Белый *сульфид германия* GeS_2 выпадает в осадок при пропускании H_2S в раствор окиси германия(IV), подкисленный сильной кислотой. В отсутствие кислоты концентрация ионов Ge^{4+} , образовавшихся в результате реакции $\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$, недостаточна для того, чтобы достигалось произведение растворимости сульфида. Сульфид германия легко растворяется в сульфиде аммония, образуя *тиогерманат аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{GeS}_3]$, аналогичный тиостаннатам (стр. 535).

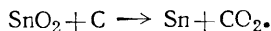
Соединения двухвалентного германия. *Хлорид германия* GeCl_2 получают, пропуская пары хлорида $\text{Ge}(\text{IV})$ над металлическим германием: $\text{GeCl}_4 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeCl}_2$. Это соединение, почти бесцветное на холоду, при нагревании окрашивается в оранжевый цвет. При гидролизе оно превращается в *гидрооксид германия* $\text{Ge}(\text{OH})_2$, представляющую собой гель оранжево-красного цвета со слабокислыми свойствами, растворимый в растворе едкого натра. Оксид германия GeO получают в виде черно-коричневых кристаллов при прокаливании $\text{Ge}(\text{OH})_2$ в токе азота, чтобы не допустить ее окисления в оксид GeO_2 . При пропускании H_2S в слабокислый раствор солей германия(II) выпадает оранжевый осадок сульфида германия GeS .

ОЛОВО Sn

Распространенность в природе. Почти единственной добываемой оловянной рудой является *касситерит* SnO_2 . Месторождения касситерита сравнительно редки: важнейшие из них находятся на Малайском полуострове, в Индонезии (острова Банка и Биллитон), Боливии и КНР.

Олово было известно еще с самых древних времен. Его сплав с медью (бронза) был первым сплавом, широко применявшимся в доисторическую эпоху. Олово упоминалось еще в поэмах Гомера. Финикийцы ввозили касситерит из Корнуэлла (Англия). В средние века до применения фарфора олово широко использовалось для изготовления домашней посуды.

Металлическое олово. Олово можно легко получить восстановлением окиси олова(IV) углеродом в печах, обогреваемых пламенем:



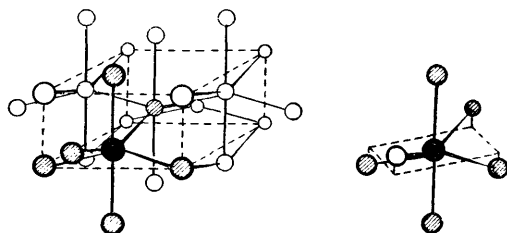
При плавлении его отделяют от содержащихся примесей. Олово — блестящий серебристо-белый металл с небольшими твердостью и механической прочностью.

Олово является очень ковким, так что его можно легко прокатать в тонкие листы (станиоль). Оно плавится при 232° и кипит примерно при 2300° .

Олово, полученное при затвердевании расплава или электролизом — так называемое *белое олово* — кристаллизуется в тетрагональной системе. Его кристаллическая структура обнаруживается при травлении поверхности металла соляной кислотой (муаровое олово). При сгибании оловянной палочки слышен характерный треск, обусловленный трением кристаллов друг о друга. Кристаллическая решетка белого олова, единственная в своем роде, показана на рис. 154. Плотность белого олова при 20° равна 7,31.

Р и с. 154. Кристаллическая структура белого олова.

Каждый атом имеет четыре близких и два более отдаленных соседних атома, образующих искаженный октаэдр вокруг атома Sn.



При низкой температуре устойчивой формой олова является *серое олово*. Серое олово представляет собой непохожий на металл порошок, плотность которого при 20° равна 5,75. Эта модификация имеет такую же кристаллическую структуру, как алмаз и кремний. Температура перехода белого олова в серое равна 18° .

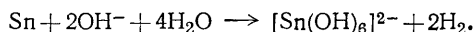
В местностях с умеренным климатом обычное белое олово находится преимущественно в метастабильном состоянии. Превращение белого олова в серое наблюдается довольно редко только потому, что этот процесс происходит очень медленно. Однако если это превращение уже началось в какой-либо одной точке, то оно достаточно быстро распространяется по всему оловянному предмету, который теряет свою форму и рассыпается в порошок («оловянная чума», «музейная болезнь олова»). Это превращение можно иницировать просто соприкосновением с небольшим количеством серого олова («заражение»). Скорость превращения будет тем выше, чем дальше от точки перехода лежит температура (наивысшая скорость достигается при -48°) или чем больше времени находился в метастабильном состоянии на холоду оловянный предмет (влияние «предыстории» предмета).

Подобные явления иногда происходят со старыми органическими трубами, находившимися в неотапливаемых церквях, и с оловянными предметами, хранившимися в подобных условиях (например, имеются сведения о превращении в порошок большого количества пуговиц для мундиров во времена Наполеона).

Кроме того, известна третья, ромбическая форма олова, устойчивая между 161° и температурой плавления. Это олово хрупкое, и его легко можно превратить в порошок.

При обыкновенной температуре олово устойчиво по отношению к воздуху и воде. При более высокой температуре, например немного выше температуры плавления, оно окисляется, превращаясь в окись SnO_2 . С галогенами олово реагирует легко, образуя галогениды Sn(IV). При нагревании олово реагирует также с серой, давая сульфид олова SnS .

Слабые кислоты мало действуют на олово вследствие небольшой разности между его нормальным потенциалом и водородным потенциалом (см. стр. 229). Концентрированная соляная кислота легко растворяет олово, при этом образуется хлорид олова(II). Значительно медленнее действует на него серная кислота, образуя сульфат олова(II). Азотная кислота средней концентрации энергично взаимодействует с оловом, давая нерастворимую β -оловянную кислоту (см. ниже). Эта реакция используется при анализе сплавов олова. При кипячении в щелочах олово растворяется с выделением водорода, образуя станнаты:



Олово используется в больших количествах в производстве белой жести. Эту жести получают, погружая железные листы, предварительно очищенные серной кислотой, в расплавленное олово. Тонкий равномерный слой олова

защищает железо от коррозии. Однако в тех местах, где имеются царапины, коррозия железа усиливается вследствие образования гальванической пары, в которой железо является катодом. Белая жесть используется главным образом для изготовления консервных банок. Олово нетоксично, так как оно совершенно нерастворимо даже в разбавленных органических кислотах. Его растворимые соединения до некоторой степени токсичны, но не опасны. Лужение медной посуды производят тоже с целью защиты от коррозии.

Важными сплавами олова являются сплав с медью (бронза), белый металл для подшипников (стр. 537) и сплав со свинцом, используемый для паяния металлов (около 40% Sn; эвтектика с 73,9% Sn и 26,1% Pb плавится при 181°).

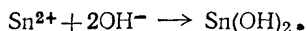
СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА

Известны два ряда соединений олова, из которых одни являются производными двухвалентного, а другие — четырехвалентного олова. Первые обладают восстановительными свойствами, так как способны превращаться в более устойчивые соединения четырехвалентного олова.

Соединения двухвалентного олова. Хлорид олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают в виде белых кристаллов при растворении олова в соляной кислоте. Безводный хлорид олова(II) (т. пл. 247°; т. кип. 605°) получают путем дегидратации этих кристаллов в токе сухого HCl (во избежание слабого гидролиза) или лучше непосредственно из металла и газообразного HCl. Он легко растворяется в воде, спирте и эфире. При электронографическом исследовании молекул SnCl_2 (а также SnBr_2 и SnI_2) в газообразном состоянии было установлено, что они имеют угловую структуру.

Хлорид олова(II) — сильный восстановитель. Он осаждает золото и серебро в виде металлов из растворов их солей. Точно так же хлорид олова(II) восстанавливает ртуть из раствора хлорида ртути(II). Если же последний находится в недостаточном количестве, то он восстанавливается лишь до хлорида ртути(I). Кроме того, он восстанавливает соли железа(III) в соли железа(II), окись азота(II) до гидроксилamina, а органические нитросоединения до аминов.

Окись олова SnO и гидроокись олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$. При взаимодействии раствора хлорида олова(II) или какого-либо другого соединения олова(II) с карбонатом щелочного металла или небольшим количеством щелочи образуется белый осадок гидроокиси олова, очень трудно растворимый в воде:

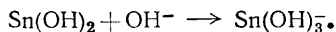


При нагревании гидроокись превращается в окись олова(II) черного цвета. При нагревании на воздухе примерно при 550° окись олова(II) сгорает, образуя SnO_2 .

Гидроокись олова(II) обладает амфотерными свойствами. Она растворяется как в кислотах (например, в HCl, образуя SnCl_2), так и в щелочах. Бесцветные щелочные растворы, содержащие *станниты*, при нагревании легко разлагаются; при этом выпадает в осадок окись олова(II) темного цвета. Полученные кристаллические станниты, соответствующие формулам $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ и $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2$, в действительности являются *гидроксостаннитами*.

Водные растворы гидроксостаннитов щелочных металлов — сильные восстановители; например, они вытесняют соответствующие свободные металлы из гидроокисей меди и висмута.

Гидроксостаннит-ион образуется из гидроокиси олова(II) путем присоединения гидроксильного иона:

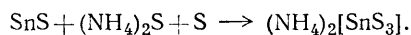


Соответствующая гипотетическая кислота должна была бы иметь формулу $\text{H}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$. (В старой литературе станнит-ионы часто записывали в виде $[\text{SnO}_2]^{2-}$.)

Из указанных выше кристаллических гидроксидов при дегидратации в мягких условиях получают *безводные станиниты (метастаниниты)*, например BaSnO_2 , существующие лишь в твердом состоянии.

Сульфид олова SnS получают непосредственным взаимодействием элементов при нагревании или мокрым путем, пропуская ток сероводорода в раствор соли олова(II) (стр. 371). Таким путем получают осадок темно-коричневого цвета, нерастворимый в разбавленных кислотах. При возгонке этого осадка в токе водорода образуются кристаллы темного цвета с металлическим блеском (т. пл. 882° ; т. кип. 1230°). В слоистой кристаллической решетке, которая сильно отличается от решетки сульфида свинца PbS (стр. 539), каждый атом Sn имеет три ближайших соседних атома S.

Сульфид олова(II) (темно-коричневый осадок) не растворяется в бесцветном растворе сульфида аммония (поскольку тиостанниты не существуют), но растворяется в желтом сульфиде аммония, образуя тиостаннаты (у четырехвалентного олова склонность к образованию кислоты более резко выражена, чем у двухвалентного):



Известны также соли двухвалентного олова с кислородными кислотами, например *сульфат олова* SnSO_4 и *нитрат олова* $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Последний устойчив лишь при -20° и легко подвергается гидролизу. *Ацетат олова(II)*, полученный из олова и безводной уксусной кислоты, замечателен своей низкой температурой кипения (около 240°), что свидетельствует о наличии ковалентных связей в молекуле.

Соединения четырехвалентного олова. *Гидрид олова* SnH_4 образуется при растворении сплава олова и магния, содержащего интерметаллическое соединение Mg_2Sn , в соляной кислоте. Выделяющийся водород содержит очень немного SnH_4 , присутствие которого обнаруживается по образованию оловянного зеркала при пропускании газов через нагретую стеклянную трубку (см. стр. 444). Гидрид олова содержится также в водороде, выделяющемся при электролизе раствора хлорида олова(II) со свинцовым катодом. Гидрид олова был выделен в чистом виде при охлаждении этих смесей жидким воздухом. При этом удалось определить его физические свойства (т. пл. -150° ; т. кип. -52°) и химический состав, соответствующий приведенной выше формуле (Ф. Панет).

Гидрид олова — довольно устойчивый бесцветный газ. Его можно хранить несколько дней в чистых сосудах, однако в присутствии следов металлического олова или при нагревании до 150° он быстро разлагается. Гидрид олова осаждает коллоидальное золото из раствора хлорида золота. Он очень токсичен.

Хлорид олова SnCl_4 легко получают, пропуская ток хлора над металлическим оловом. Реакция сопровождается нагреванием докрасна. Таким путем в промышленности регенерируют олово из белой жести.

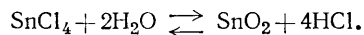
Хлорид олова(IV) представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 114° ; $d = 2,3$), дымящую на воздухе. С неполярными жидкостями, например сероуглеродом и бензолом, он смешивается в любых отношениях. В молекулах хлорида олова(IV) (так же как и в других галогенидах олова) атомы галогена расположены тетраэдрически вокруг атома олова (структура была определена электронографическим методом).

Трудно ответить на вопрос, какими являются связи между атомами металла и галогена в молекулах подобного вида — ковалентными или электрвалентными. Судя по физическим свойствам (низкие температуры плавления и кипения, растворимость в неполярных органических растворителях), в этих молекулах должны быть ковалентные связи, как в CCl_4 и SiCl_4 , с которыми они сходны в структурном отношении. Однако эти соединения можно рассматривать и как «ионные молекулы», в которых один ион Sn^{4+} и четыре иона Cl^- были бы связаны лишь силами электростатического притяжения. Положительный ион, окруженный четырьмя отрицательными ионами, не мог бы притягивать другие, более отдаленные отрицательные ионы. В кристаллической решетке подобных ионных молекул соприкасаются лишь анионы Cl^- соседних групп SnCl_4 . Следовательно, имеет место лишь слабое притяжение за счет вандерваальсовых сил, как в истинных молеку-

лярных решетках. Ионные кристаллы галогенидов одно-, двух- и даже трехвалентных металлов имеют высокие температуры плавления и кипения, поскольку положительные ионы притягивают большее число (обычно шесть или восемь) отрицательных ионов, которые в свою очередь притягивают большее число положительных ионов. С точки зрения современных представлений хлорид олова SnCl_4 аналогично CCl_4 и SiCl_4 рассматривается как ковалентное соединение. Однако хлорид олова(IV) может в ограниченной степени диссоциировать на Sn^{4+} и 4Cl^- , что подтверждается легкой гидратацией и реакцией с H_2S .

Хлорид олова растворяется в воде с большим выделением тепла. В зависимости от условий из раствора можно выделить различные гидраты, например $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (устойчивый между 19 и 56°), образующий белые непрозрачные расплывающиеся кристаллы, легко растворимые в воде. Из этих гидратов уже не удается получить безводный хлорид олова из-за гидролиза, происходящего при нагревании.

В водном растворе хлорид олова гидролизуетя:



По этой причине раствор хлорида олова(IV) имеет кислую реакцию. Образовавшаяся окись олова(IV) не выпадает в осадок, а остается в растворе в коллоидном состоянии. Гидролиз происходит в ограниченной степени вследствие присоединения образовавшегося хлористого водорода к непрореагировавшему хлориду олова, в результате чего образуется *неустойчивая гексахлорооловянная кислота* $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Эту кислоту можно получить в виде гексагидрата, насыщая хлористым водородом раствор SnCl_4 в небольшом количестве воды.

Гексахлорооловянная кислота является сильной кислотой. Ее устойчивые соли в водном растворе имеют нейтральную реакцию; они не гидролизуются в концентрированном растворе даже при кипячении. Атомы хлора в ионе $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ расположены октаэдрически, как и в аналогичном соединении платины (стр. 117). Гексахлоростаннат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ — так называемая *пироксид* — используется [так же как и гидратированный хлорид олова(IV)] в качестве протравы при крашении тканей и для утяжеления шелка. Образующаяся в растворах этих солей коллоидная гидроокись олова(IV) адсорбируется нитями тканей и затем образует соль с красителем. Окись олова SnO_2 встречается в природе в виде тетрагональных кристаллов как минерал касситерит. Его кристаллическая решетка такая же, как у рутила (стр. 540). Окись олова(IV) образуется в виде белого порошка без кажущейся кристаллической структуры при окислении олова на воздухе при высокой температуре или при прокаливании описанных ниже гидратов. Она возгоняется при 1350° без плавления. Полученная при окислении металла окись олова(IV) используется в широком масштабе в производстве эмалей и молочного стекла. Она способна диспергироваться в очень тонком коллоидном состоянии в расплавах стекол, делая их белыми и полупрозрачными и увеличивая их сопротивление к колебаниям температуры и действию химических реагентов.

Оловянная кислота и станнаты. Окись олова(IV) не растворяется в воде, кислотах и растворах щелочей. При сплавлении с едким натром или едким кали она образует соответствующие станнаты, растворимые в воде. Из концентрированных растворов станнатов можно получить *гидроксостаннаты*, например $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ — гексагидроксостаннат натрия, в виде красивых кристаллов. Действуя на эти растворы растворимыми солями Ca или Pb, получают труднорастворимые гидроксостаннаты этих металлов, например $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. В ионе $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ олово имеет координационное число шесть, как в гексагалогеностаннат-ионах $[\text{SnX}_6]^{2-}$. Следовательно, станнаты, подобно антимоанатам, являются гидроксосолями (стр. 453). Октаэдрическое расположение атомов кислорода вокруг атома олова было доказано рентгеноструктурным анализом.

Были получены также безводные кристаллические станнаты, например Mg_2SnO_4 и Zn_2SnO_4 , с эмпирическими формулами, сходными с формулами ортосиликатов. Однако их

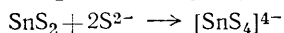
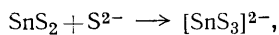
структуры не являются истинными структурами ортостаннатов, поскольку в кристалле нет изолированных групп SnO_4 . Эти вещества имеют ионные решетки смешанных окисей, подобных шпинелям (см. стр. 568), и построены из ионов Sn^{4+} , O^{2-} и Zn^{2+} или Mg^{2+} .

Оловянную кислоту нельзя получить в чистом виде. При подкислении раствора станната натрия небольшим количеством сильной или слабой (CO_2) кислоты образуются белые объемистые осадки, растворимые как в сильных кислотах, так и в щелочах. Подобные осадки выпадают также и из раствора хлорида олова(IV) с аммиаком. Эти хорошо отжатые (при 300 атм) осадки имеют примерный состав $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. После высушивания на воздухе и потери двух молекул воды их состав соответствует $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

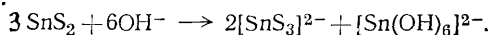
Однако эти препараты не представляют собой определенные химические соединения, поскольку они не имеют постоянного давления пара. Чаще всего это пропитанные водой необратимые гели, не имеющие определенного состава. Свежеосажденный, как указано выше, и растворимый в соляной кислоте осадок раньше называли *α-оловянной кислотой*. При старении (длительное хранение в контакте с раствором или при нагревании) она превращается в *β-оловянную* или *метаоловянную* кислоту, нерастворимую в соляной кислоте. Кроме того, ее можно получить непосредственно из олова и азотной кислоты. *α-Оловянная* кислота является аморфной. При старении она дает рентгеновский спектр, идентичный со спектром окиси олова(IV), одновременно сильно понижается ее растворимость. Это поведение сходно с поведением кремневой кислоты (стр. 515) и обусловлено той же причиной; мономерная гидроокись олова(IV) указанного выше состава, осаждающаяся первой, весьма склонна к самоконденсации при отщеплении воды. Этот процесс приводит к все более крупным молекулам и, наконец, к SnO_2 .

Сульфид олова SnS_2 получают действием сероводорода на слабокислые растворы солей олова(IV) в виде желтого аморфного осадка. Его можно получить также при нагревании олова (или лучше амальгамы олова) с серой в присутствии хлорида аммония. В этих условиях получают золотисто-желтые листочки, применяемые в качестве краски в живописи и вместо золота в мозаичных работах. Полученное вещество кристаллизуется в гексагональной решетке, сходной с решеткой иодида кадмия (стр. 121), в которой каждый атом Sn окружен октаэдром из атомов S, а каждый атом S образует три пирамидальные связи с оловом.

Полученный сухим методом сульфид олова(IV) нерастворим в соляной и азотной кислотах. Осадок аморфного сульфида олова растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием хлорида олова(IV). Он растворяется также в сульфидах щелочных металлов, например в сульфиде аммония, образуя растворимые тиостаннаты. Могут присоединяться либо один ион S^{2-} , либо два таких иона:



При действии сильных кислот тиостаннат-ионы разлагаются, образуя осадок сульфида олова(IV). Сульфид олова(IV) растворяется также в щелочах (см. стр. 449 и 454):

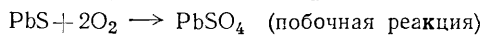
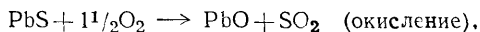


СВИНЕЦ РЬ

Распространенность в природе. Важнейшей и почти единственной свинцовой рудой, из которой извлекают этот металл, является *галенит* (свинцовый блеск PbS). Он встречается во многих странах мира, в том числе в СССР и СРР. Другими минералами, содержащими свинец, являются *англезит* PbSO_4 , *церуссит* PbCO_3 , *пироморфит* $\text{Pb}_5[(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, *миттезит* $\text{Pb}_5[(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$, *крокоит* PbCrO_4 , *вульфенит* PbMoO_4 и *штольцит* PbWO_4 .

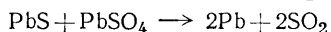
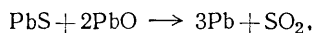
Свинец был известен еще египтянам. В древности его мало применяли, поэтому переработку свинцовых руд производили главным образом для извлечения содержащегося в них серебра.

Металлический свинец. Обычный метод извлечения свинца заключается в возможно более полном обжиге руды в печах с поддувом (где сульфид превращается в окись) и последующем восстановлении коксом в вертикальных печах:



Если в руде содержится также окись кремния(IV), то с окисью свинца(II) она образует легкоплавкие силикаты свинца. Чтобы предотвратить это, добавляют известь, которая в восстановительной печи дает шлак, состоящий из силиката кальция.

По старому методу обжиг производили при более высокой температуре и недостаточном доступе воздуха. Таким образом получали непосредственно свинец, согласно реакциям



Полученный сырой свинец подвергается рафинированию при окислительной плавке с целью удаления небольших количеств металлов. Сначала на поверхности расплавленного свинца собирается тугоплавкий сплав свинца и меди, который удаляют. Остальные металлы — мышьяк, сурьма, цинк, олово и железо — окисляются легче, чем свинец, и собираются в виде окисей над расплавленным металлом. В свинце остается лишь серебро, которое удаляется методами, описанными в соответствующей главе.

Свежий срез свинца имеет серо-голубой блеск, быстро исчезающий на воздухе. Свинец — самый мягкий из всех металлов, его можно царапать ногтем и резать ножом. Он очень ковкий и может быть прокатан в тонкие листы и проволоку, обладающие, однако, малой прочностью при растяжении. Под давлением он деформируется пластически при обыкновенной температуре, и это свойство используется при изготовлении свинцовых труб.

В отличие от своих более легких гомологов из IV группы элементов свинец, как и многие другие металлы, кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке.

В парах при 1870° свинец находится в виде отдельных атомов.

Плотность свинца равна 11,3 г/см³ (т. пл. 327°; т. кип. 1620°). Удельная теплоемкость при 18° равна 0,0299, подчиняясь правилу Дюлонга и Пти. Теплопроводность свинца относительно невелика (8,5% теплопроводности серебра); его электропроводность тоже невысокая (7,8% электропроводности серебра).

При обыкновенной температуре компактный свинец покрывается очень тонкой окисной пленкой, после чего окисление прекращается. Однако тонкоизмельченный свинец пирофорен. Расплавленный свинец на воздухе медленно превращается в глет PbO. При нагревании свинец реагирует с галогенами и серой.

Чистая дистиллированная вода в отсутствие воздуха не растворяет свинец, поскольку положительный потенциал этого металла лишь немного больше, чем у водорода. Однако в присутствии кислорода небольшие количества свинца растворяются в воде с образованием гидроокиси свинца(II). Обычная питьевая вода, содержащая бикарбонаты кальция и магния, а также сульфат, образует на поверхности металла тонкий и твердый слой карбоната и сульфата свинца(II), препятствующий растворению. Поэтому воду из свинцовых водопроводных труб можно пить без опасений.

Свинец легко растворяется в азотной кислоте, образуя нитрат свинца Pb(NO₃)₂. Даже слабые кислоты (например, уксусная кислота, образующая ацетат свинца, см. стр. 538) легко растворяют свинец, если образующиеся соли

свинца растворимы. Нерастворимые соли образуют защитный слой на поверхности металла. Этим объясняется нерастворимость свинца в серной кислоте, имеющая большое значение для химического приборостроения (см. стр. 381).

Свинец имеет разнообразное применение. Свинцовыми листами обкладывают аппараты, применяемые в химической промышленности. Чем чище свинец (рафинированный свинец, называемый также мягким свинцом, содержит 99,99% Pb), тем выше его стойкость по отношению к химическим реагентам. Сплав, содержащий 14—23% сурьмы («твердый свинец», или гарт), идет на отливку типографского шрифта и изготовление клапанов и насосов, используемых в промышленности. Дробь изготавливают из сплава свинца и мышьяка (0,3%), приливая расплавленную массу по каплям с большой высоты в воду. Из тройного сплава свинца, сурьмы и олова отливают подшипники для машин (например, из сплава 81% Pb, 13% Sb, 5% Sn и 1% Cu). Для этой же цели служит сплав свинца с небольшими количествами натрия (0,6%) и кальция (0,7%). Мягкий свинец используют в больших количествах для изготовления электрических аккумуляторов, получения окиси свинца для стекла и эмалей (стр. 526) и пигментов для масляных красок — сурика, белил (стр. 539) и хромового желтого.

При попадании в пищеварительный тракт свинец и все его соединения вызывают тяжелые острые отравления. Пыль, содержащая свинец, вызывает хронические отравления при длительном контакте с кожей и особенно со слизистыми оболочками дыхательных путей. Подобное отравление (сатурнизм) чаще всего наблюдается у типографских рабочих и у рабочих красильных фабрик, постоянно имеющих дело со свинцом или с его соединениями. Свинец является ядом для протоплазмы всех клеток организма, но в основном — для мышц и центральной нервной системы. Симптомы отравления — малокровие, слабость, подагра, перерождение тканей печени и почек, а в острых случаях — головокружение, обморок, паралич, судороги и смерть. Попавший в организм свинец выделяется лишь очень медленно.

В связи с отсутствием средств лечения тем более необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности.

СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА

Свинец образует два ряда соединений, в которых проявляет валентность 2 или 4. При растворении свинца в кислотах образуются соли двухвалентного свинца, содержащие ионы Pb^{2+} . В отличие от аналогичных соединений олова эти соединения более устойчивы, чем соединения четырехвалентного свинца; это свидетельствует о более резко выраженном металлическом характере свинца. Поэтому соединения двухвалентного свинца не проявляют восстановительных свойств, а, наоборот, соединения четырехвалентного свинца являются окислителями и стремятся переходить в двухвалентное состояние. Соединения четырехвалентного свинца образуются при действии сильных окислителей на соединения двухвалентного свинца. Известно меньшее число соединений четырехвалентного свинца, чем двухвалентного свинца, причем они имеют более ограниченное практическое значение.

Свинец образует три окиси — PbO , PbO_2 и Pb_3O_4 . Первый содержит двухвалентный свинец, второй — четырехвалентный свинец, а третий содержит этот металл в обеих степенях окисления.

Соединения двухвалентного свинца. Окись свинца (глет) PbO получают в промышленности, продувая воздух над расплавленным свинцом. Если расплав нагреть выше температуры плавления окиси свинца(II) (884°), то после охлаждения она выкристаллизовывается в виде плотных желтых ромбических листочков (иногда слегка красноватых вследствие небольшого содержания сурика).

Работая при более низкой температуре, получают окись свинца(II) в виде рыхлого желтого порошка (массикот). Он образуется также при умеренном прокаливании нитрата или карбоната свинца.

Кроме этой желтой окиси свинца, существует вторая тетрагональная кристаллическая форма красного цвета, устойчивая при низкой температуре. Температура превращения лежит при 488° , однако превращение происходит лишь очень медленно. При нагревании до 100° гидроокись свинца(II) (см. ниже) теряет одну молекулу воды и превращается в красную окись свинца(II). Однако если гидратация происходит при более низкой температуре, то образуется желтая* форма.

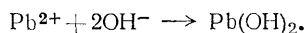
Желтая форма, неустойчивая при низкой температуре и, следовательно, более богатая энергией, является более растворимой. При длительном кипячении с водой при 100° она превращается в красную форму.

Желтая окись свинца(II) вопреки ожиданиям имеет не ионную кристаллическую структуру, а особую слоистую структуру (встречающуюся еще лишь у SnO), в которой каждый атом Pb соприкасается лишь с одной стороны слоя с четырьмя атомами O, расположенными в плоскости.

При $400\text{--}500^\circ$ окись свинца(II) восстанавливается углем, а при 235° — водородом до металлического свинца. При нагревании на воздухе она окисляется, образуя сурик Pb_3O_4 , однако так реагирует только рыхлая желтая форма.

В воде окись свинца(II) очень мало растворима (1 : 7000). Она растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного свинца. Окись свинца(II) растворяется также в концентрированных растворах щелочей, образуя *плюмбиты* $Na[Pb(OH)_3]$ или $Na_2[Pb(OH)_4]$ (см. структуру станнитов, стр. 532).

Гидроокись свинца(II) образуется из растворимых солей свинца при действии на их растворы щелочей:



Белая гидроокись свинца(II) очень мало растворима в воде. Ее водный раствор обладает щелочными свойствами: например, соединяется с CO_2 , образуя карбонат свинца [первая константа ионизации гидроокиси свинца(II) примерно равна соответствующему значению для аммиака]. Гидроокись свинца(II) проявляет и кислотные свойства (имеет амфотерный характер). Она растворяется в щелочах, образуя плюмбиты, и ведет себя подобно гидроокиси олова(II) (однако она является очень слабой кислотой). Измерения давления паров и рентгеноструктурный анализ показывают, что гидроокись представляет собой не гидратированный гель, а определенное химическое соединение.

Соли двухвалентного свинца. Из солей свинца только *нитрат* $Pb(NO_3)_2$ и *ацетат* $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ легко растворимы в воде. Первую соль получают растворением свинца в азотной кислоте, вторую — растворением окиси свинца(II) в уксусной кислоте. Галогениды свинца труднорастворимы; сульфат и хромат не растворяются вообще. Эти соли получают осаждением из растворов, содержащих ионы Pb^{2+} (хорошо растворимые соли), растворами, содержащими ионы Cl^- , SO_4^{2-} и т. д.

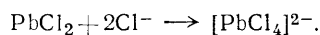
Соли свинца обладают характерным свойством соединяться с гидроокисью или окисью свинца(II) с образованием основных солей, например $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$. Раньше этим солям приписывали формулы комплексов. Однако рентгеноструктурные исследования показали, что эти соединения, существующие только в твердом состоянии, имеют ионные решетки, которые построены из ионов Pb^{2+} , OH^- и Cl^- или CO_3^{2-} и т. д., упорядоченно расположенных во всех трех направлениях пространства.

* Когда физическое превращение или химическая реакция происходит в мягких условиях, часто образуется метастабильная кристаллическая форма или химическое соединение, неустойчивое в этих условиях.

Так, при взаимодействии Cl_2 с КОН на холоду образуется неустойчивое соединение $KOCl$, а не более устойчивый хлорат $KClO_3$, как это имеет место в теплом растворе (стр. 357). В свою очередь $KClO_3$ при нагревании до высокой температуры превращается в еще более устойчивый перхлорат $KClO_4$. Таким образом, природные системы в процессе превращения не всегда переходят непосредственно в наиболее устойчивое состояние, т. е. в состояние с наиболее низкой энергией, а достигают его в результате двух или нескольких стадий (правило Оствальда).

Соли, содержащие ионы Pb^{2+} , бесцветны, если только они содержат бесцветный анион (исключение составляют PbI_2 ; PbO и PbS , которые, вероятно, не имеют ионных решеток).

Хлорид свинца $PbCl_2$ осаждается в виде мелких белых блестящих игол при взаимодействии растворов солей свинца(II) с хлор-ионами. В воде при 0° он растворяется с трудом (1 : 150), при 100° — гораздо легче (1 : 30). В концентрированной соляной кислоте или в концентрированных растворах хлоридов хлорид свинца растворяется, образуя комплексные ионы:



Хлорид свинца плавится при 498° и кипит при 954° . В газообразном состоянии его молекулы имеют угловую форму (так же как $PbBr_2$ и PbI_2 ; см. галогениды олова(II), стр. 532). Кристаллы хлорида свинца имеют особую структуру, в которой ион Pb^{2+} окружен девятью ионами (аналогично $PbBr_2$).

Иодид свинца PbI_2 (т. пл. 412°) представляет собой желтый осадок, кристаллизующийся из теплой воды в виде красивых желтых листочков. При нагревании они становятся кирпично-красными, затем коричневыми, а при охлаждении опять желтеют.

Иодид свинца(II) кристаллизуется в слоистой решетке, в которой каждый атом Pb окружен шестью ионами I^- (решетка CdI_2 , рис. 51 и 52, стр. 121; на рис. 160, стр. 566, показан один слой этой решетки).

Растворимость иодида свинца(II) в воде во много раз меньше, чем у хлорида. Его раствор бесцветен, так как содержит только бесцветные ионы Pb^{2+} и I^- . При добавлении к насыщенному раствору иодида свинца небольшого количества раствора KI наблюдается осаждение желтых чешуек PbI_2 (при избытке одного из ионов равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул; стр. 265).

Склонность иодида свинца(II) к образованию комплексов более резко выражена, чем у хлорида $PbCl_2$. При взаимодействии с концентрированным раствором иодида калия иодид свинца(II) образует бесцветную комплексную соль $K_2[PbI_4]$. Этот комплекс устойчив только в присутствии избытка KI или в отсутствие воды (кристаллизуется из ацетона). Он окрашивает воду в желтый цвет вследствие разложения до PbI_2 (реактив на воду).

Сульфат свинца $PbSO_4$ — нерастворимое соединение белого цвета — используется для количественного определения свинца. Он изоморфен сульфату бария, но отличается от него растворимостью в растворе едкого натра:



Хромат свинца $PbCrO_4$ — нерастворимое соединение желтого цвета — применяется в качестве пигмента для масляных красок (так называемый хромовый желтый). Карбонат свинца описан на стр. 488.

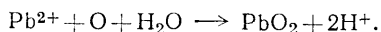
Сульфид свинца PbS образуется в виде черного осадка при пропускании тока H_2S через растворы, содержащие ионы свинца (см. стр. 371). В больших количествах он встречается в природе в виде минерала свинцового блеска, кристаллизующегося в виде кубов или темно-серых октаэдров с характерным блеском и характерными полосами на гранях. Эти кристаллы имеют решетку хлорида натрия. Как уже указывалось, на воздухе сульфид свинца горит. При нагревании в отсутствие воздуха он плавится при 1110° .

Осадок сульфида свинца(II) нерастворим в воде и разбавленных кислотах, но растворяется в разбавленной азотной кислоте, которая окисляет серу. Он растворяется в концентрированной соляной кислоте с выделением H_2S .

Соединения четырехвалентного свинца. *Гидрид свинца* PbH_4 значительно менее устойчив, чем гидрид олова(IV). В очень небольшом количестве он содержится в водороде, выделяющемся на свинцовом катоде при электролизе в особых условиях при большой плотности тока.

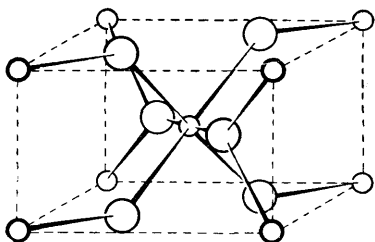
Образование гидроксида свинца(IV) в этой реакции было доказано появлением свинцового зеркала при пропускании водорода через стеклянную трубку, нагретую в одном месте (Ф. Панет). Кроме того, гидрид свинца(IV) образуется при разложении интерметаллического соединения Mg_2Pb кислотами. Однако количество гидроксида, образовавшегося в результате этой реакции, так мало, что получается неразличимое зеркало. Если же к свинцу, находящемуся в соединении с магнием, примешать *радиоактивный изотоп* свинца торий В, имеющий такие же химические свойства, как и свинец, то невидимый осадок, образовавшийся в нагретой стеклянной трубке, становится радиоактивным вследствие содержания тория В (Ф. Панет и Хевеши). Из этого примера видно, как можно использовать радиоактивные элементы (меченые атомы) в качестве индикаторов при превращении очень небольших количеств веществ. Таким методом можно обнаружить 10^{-15} г радиоактивного элемента.

Оксид свинца PbO_2 , неправильно называемую перекисью свинца, получают окислением солей двухвалентного свинца хлором, гипохлоритом кальция или электролитическим путем на аноде:



Оксид свинца(IV) представляет собой кристаллический порошок темно-коричневого цвета, почти нерастворимый в воде.

Оксид свинца(IV) кристаллизуется в структуре, впервые установленной у рутила [оксид титана(IV)] (рис. 155). Такую же решетку имеют GeO_2 (диморфный, см. стр. 530), SnO_2 , VO_2 , NbO_2 , TeO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , RuO_2 , OsO_2 и IrO_2 . Во всех этих оксидах



Р и с. 155. Кристаллическая структура типа рутила TiO_2 .

Катион окружен (октаэдрически) шестью анионами, анион — тремя катионами.

○ O
○ Ti

положительный ион меньше, чем отрицательный ($r_K/r_A = 0,41-0,73$, см. стр. 128). Оксиды ThO_2 , CeO_2 и UO_2 кристаллизуются в решетке флюорита (стр. 115), в которой координационное число катиона равно восьми, а аниона — четырем. Поскольку в этих оксидах радиус катиона больше радиуса катионов оксидов со структурой рутила (отношение $r_K/r_A > 0,73$), вокруг катиона может группироваться больше анионов. Следует отметить также, что структура оксидов четырехвалентных металлов напоминает структуру оксида кремния(IV) SiO_2 , в которой вследствие малых размеров атома кремния уже невозможно образование ионной решетки. В этом случае образуются известные трехмерные решетки (с координационными числами четыре у кремния и два у кислорода) с ковалентными связями.

При нагревании оксид свинца(IV) диссоциирует на Pb_3O_4 и кислород. Давление диссоциации при 344° достигает атмосферного. В воздухе, давление кислорода в котором равно $\frac{1}{5}$ атм, диссоциация начинается при еще более низкой температуре.

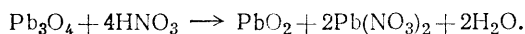
При сплавлении оксида свинца(IV) с щелочами образуются *гидроксоплюмбаты*, например $K_2[Pb(OH)_6]$ — *гексагидроксоплюмбат калия*, изоморфный гидроксоантрату калия (стр. 534). Известны и безводные плюмбаты. Так, при нагревании оксида свинца(IV) с окисью кальция (или оксида свинца PbO с CaO и воздухом) образуется *плюмбат кальция* Ca_2PbO_4 . Структура этого соединения, существующего только в твердом состоянии, совершенно аналогична структуре сурика, описанной ниже.

Оксид свинца(IV) — сильный окислитель. При действии концентрированной серной кислоты она выделяет кислород, с соляной кислотой образует хлор (стр. 342).

При растирании с сухой PbO_2 такие легко воспламеняющиеся вещества, как сера и фосфор, загораются. На этом свойстве основано использование оксида свинца(IV) и плюмбата кальция в спичечном производстве.

Сурик Pb_3O_4 — смешанную окись двух- и четырехвалентного свинца — получают, нагревая порошкообразную окись свинца(II) (массикот) на воздухе. При нагревании до высокой температуры сурик разлагается с выделением кислорода (стр. 317). Давление кислорода достигает $1/5$ атм при 550° ; поэтому указанным выше путем он может образоваться только при температуре ниже 500° .

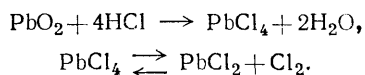
Сурик представляет собой нерастворимый в воде порошок красивого ярко-красного цвета. При обработке разбавленной азотной кислотой сурик образует растворимый нитрат свинца(II) и нерастворимую окись свинца(IV), которая остается в осадке:



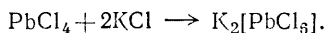
Как мы видим, в этой реакции сурик ведет себя как смесь $PbO_2 + 2PbO$. То, что он не является простой смесью, доказано тем, что его давление диссоциации, как указывалось, отличается от давления окиси свинца(IV). Обычно сурик рассматривается как плюмбат свинца(II) $Pb_2[PbO_4]$. Эта формула правильна, если допустить (как и в случае других окисей с ионными решетками, существующими только в твердом состоянии), что решетка состоит из ионов Pb^{2+} , Pb^{4+} и O^{2-} , расположенных упорядоченно, но что отдельные группы PbO_4 не существуют.

Сурик широко используется в качестве пигмента для масляных красок на основе льняного масла, применяемых для защиты железа от ржавчины.

Хлорид свинца $PbCl_4$ образуется при растворении окиси свинца(IV) в холодной концентрированной соляной кислоте. Его нельзя выделить из этой смеси, поскольку уже при комнатной температуре он разлагается на хлорид свинца(II) и хлор (стр. 344):

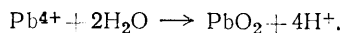


С галогенидами щелочных металлов хлорид свинца(IV) образует более устойчивые комплексные соли, изоморфные солям гексахлороплатиновой кислоты (стр. 117):



Термическое разложение хлорида свинца(IV) обратимо. При пропускании тока хлора в суспензию $PbCl_2$ и NH_4Cl в холодной соляной кислоте выпадает в осадок кристаллический гексахлороплюмбат аммония $(NH_4)_2[PbCl_6]$. При его разложении достаточно хорошо охлажденной концентрированной серной кислотой выделяется хлорид $PbCl_4$ — желтое маслянистое вещество, нерастворимое в концентрированной серной кислоте и затвердевающее при -15° . На воздухе он сильно дымит вследствие гидролиза. Хлороплюмбаты и соответствующие бром- и иодоплюмбаты относительно устойчивы при нагревании. Однако они гидролизуются водой, образуя осадок PbO_2 .

Сульфат свинца $Pb(SO_4)_2$ получают электролизом 80%-ной серной кислоты со свинцовым катодом и диафрагмой. Из полученного желто-зеленоватого раствора при охлаждении выпадает осадок сульфата в виде кристаллического порошка желтого цвета. Отсюда следует, что ион Pb^{4+} , так же как и другие положительные многовалентные ионы, не может существовать в водном растворе вследствие его большой склонности к гидролизу:



Сульфат свинца(IV), подобно *тетраацетату свинца* $Pb(C_2H_3O_2)_4$, получаемому из сурика и уксусной кислоты, является сильным окислителем.

Сульфид свинца, аналогичный сульфиду олова(IV) (стр. 535), неизвестен.

Ковалентное металлоорганическое соединение *тетраэтилсвинца* $Pb(C_2H_5)_4$ — перегоняющаяся жидкость (т. кип. окло 200°) (очень токсич-

ная) — отличается от всех других соединений четырехвалентного свинца тем, что она не гидролизуется и не обладает окислительными свойствами. Тетраэтилсвинец используют в качестве добавки к бензину для улучшения его горючих свойств.

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. *Электроотрицательность* элементов IV группы — C, Si, Ge, Sn и Pb, как и в других группах периодической таблицы, уменьшается с увеличением их атомного веса. Однако в отличие от других групп, например VII или I группы, все элементы которых обладают либо неметаллическими, либо металлическими свойствами, в IV группе различие между первым, неметаллическим элементом группы (углеродом) и последним элементом, типичным металлом (свинцом) более резко выражено.

Уменьшение электроотрицательности проявляется в устойчивости гидридов, исключительно высокой у углеводородов и крайне незначительной у гидроксида свинца (общие химические свойства углеводородов описаны на стр. 470).

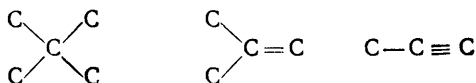
2. *Склонность к образованию одноатомных ионов* с максимальной валентностью группы (IV) очень мала и, естественно, возрастает у элементов с большими атомными номерами. Лишь олово и свинец образуют хорошо охарактеризованные четырехвалентные катионы, но и они могут существовать только в твердом состоянии; ионы C^{4+} и Si^{4+} неизвестны. С другой стороны, одноатомные четырехвалентные анионы C^{4-} образует только углерод в некоторых своих соединениях, причем эти анионы устойчивы лишь в твердом состоянии (стр. 501). Благодаря своему очень небольшому объему (вследствие большого заряда ядра атома углерода его гелиевая оболочка сильно сжата) катион C^{4+} не может существовать. Он настолько сильно деформировал бы анионы, с которыми соприкасался, что проникал бы в их электронные оболочки, образуя ковалентные связи. Это одна из важнейших причин, почему углерод проявляет *исключительную склонность к образованию ковалентных связей*. Эта склонность у других элементов IV группы выражена слабее и уменьшается с увеличением атомного номера. О неопределенности характера связи в соединениях более тяжелых элементов (например, $SnCl_4$ и $PbCl_4$) — эквивалентная или ковалентная — уже упоминалось на стр. 533.

Особенно следует подчеркнуть практически неограниченную склонность атомов углерода к образованию между собой ковалентных связей, в результате чего возникают цепи самой разнообразной формы. Такая склонность, но во много раз более ограниченная, обнаруживается только у некоторых соседних с углеродом элементов в периодической таблице — B, Si, Ge, N и S. Благодаря особой прочности (инертности) связей C — C и C — H становится возможным существование большого числа органических соединений (sp^3 -гибридизация углеродных связей описана на стр. 96).

3. *Координационные числа* элементов IV группы в их различных соединениях изменяются характерным образом.

Все без исключения элементы IV группы имеют координационное число четыре по отношению к водороду.

Атомы углерода, соединенные друг с другом в следующих структурах, проявляют координационные числа четыре, три или два:



Углерод — единственный элемент IV группы, способный образовывать двойные и тройные связи (с использованием p -орбиталей). Этим обусловлена

одна из характерных особенностей химии углерода (о существенных различиях между соединениями углерода и кремния см. на стр. 509).

Максимальное координационное число по отношению ко всем галогенам в соединениях типа CX_4 равно четырем. В $K_2[SiF_6]$ координационное число кремния по отношению к фтору достигает шести, а у олова и свинца в соединениях типа $K_3H[SnF_8]$ возрастает до восьми. Координационные числа, равные шести, в случае олова и свинца достигаются у хлоридов и бромидов в таких ионах, как $[SnBr_6]^{2-}$ и $[PbCl_6]^{2-}$.

В соединениях с кислородом углерод в большинстве случаев проявляет координационное число три, например в H_2CO_3 или CH_3COOH , содержащих двойные связи [единственными соединениями углерода, у которых координационное число по кислороду равно четырем, являются сложные эфиры ортоугольной кислоты типа $C(OCH_3)_4$]. Соответствующая свободная кислота $C(OH)_4$ не существует, так как она легко теряет одну молекулу воды, превращаясь в H_2CO_3 . В своих соединениях с кислородом кремний и германий проявляют максимальное координационное число четыре, например в ионе SiO_4^- и в других силикатах. Кислородные соединения олова и свинца отличаются от соответствующих соединений кремния и германия тем, что они легче достигают максимального координационного числа, равного шести, в гексагидроксоанионах типа $[Sn(OH)_6]^{2-}$ и $[Pb(OH)_6]^{2-}$ (аналогичное изменение структурного типа кислородных кислот элементов V группы при переходе от мышьяка к сурьме описано на стр. 458).

Кислородные кислоты элементов IV группы являются значительно менее слабыми кислотами, чем кислородные кислоты соседних элементов V — VII групп, что можно видеть, сравнивая угольную кислоту с азотной кислотой и с кислородными кислотами последующих элементов третьего периода (изображены без учета двойных связей, возникающих при участии *d*-орбиталей центральных атомов):



Значительное повышение кислотности от кремневой кислоты до хлорной кислоты обусловлено увеличением заряда ядра от 14 у Si до 17 у Cl. Поскольку указанные выше кислоты содержат одинаковое число электронов (изоэлектронные соединения), центральный атом притягивает окружающие его электроны тем сильнее, чем больше заряд его ядра.

Однако чем сильнее электроны, участвующие в образовании связи с атомами кислорода, будут притягиваться ядром центрального атома, тем слабее они притягивают протоны, которые могут легче отрываться в присутствии оснований, т. е. тем легче они ионизируются. Подобное электростатическое воздействие в ковалентных молекулах называется *индукционным эффектом*.

4. *Изменение валентности.* В то время как в преобладающем большинстве своих соединений углерод и кремний только четырехвалентны, олово и свинец образуют также устойчивые соединения, в которых они находятся в двухвалентном состоянии. Точно так же каждый из наиболее тяжелых элементов III группы (In, Tl) и V группы (As, Sb, Bi) образует два ряда соединений: соединения, в которых они проявляют максимальную валентность группы, и соединения, в которых их валентность на две единицы меньше [например, Tl(III) и Tl(I), Sn(IV) и Sn(II), Sb(V) и Sb(III) и т. д.]. Иногда соединения с низкой валентностью, например Bi(III), Pb(II) и Tl(I), устойчивее, чем Bi(V), Pb(IV) и Tl(III). (В соответствии с общим принципом многовалентные элементы более электроположительны в низкой степени валентности, а соответствующие сое-

динения имеют более выраженный ионный характер.) Переменная валентность у этих элементов обусловлена строением внешнего электронного слоя соответствующих атомов. Как было показано выше (стр. 82), *s*-орбитали валентного слоя заняты двумя электронами (с противоположным спином), в то время как каждая *p*-орбиталь, согласно правилу Гунда, занята одним электроном. Поскольку *p*-орбитали обладают большей энергией, для удаления электронов с этих орбиталей требуется меньшая энергия, вследствие чего ионизация за счет электронов *p*-орбиталей может происходить без одновременного удаления электронов с *s*-орбиталей.

В случае более легких элементов этих групп, например С, Si и Р, этого не происходит, вероятно, потому, что вследствие небольшого объема их атомов *s*- и *p*-орбитали гибридизуются и образуют ковалентные связи.

8. КОЛЛОИДЫ

Как известно, *раствор* представляет собой гомогенную смесь, в которой один из компонентов диспергирован в другом до молекулярных или атомных размеров. *Суспензией* называют относительно крупные частицы, диспергированные в жидкости (*эмульсия* — это суспензия частиц одной жидкости в другой, с которой она не смешивается). Следовательно, суспензия является гетерогенной системой, состоящей из двух фаз. Суспендированные частицы можно видеть под микроскопом. Они могут отделяться при фильтровании через бумажный фильтр или оседать со временем под действием силы тяжести, как, например, отстаивается глина из мутной речной воды.

Между этими двумя предельными случаями существует промежуточный тип *коллоидных дисперсий* или *растворов*, называемых *золями*. Частицы этих дисперсий настолько малы, что не видны под микроскопом и проходят через поры обычных фильтров. Поэтому коллоидные дисперсии кажутся гомогенными. В действительности коллоидные дисперсные частицы гораздо больше обычных молекул. Это доказывается в первую очередь тем, что они диффундируют (стр. 159) с гораздо меньшей скоростью, чем обычные молекулы или ионы; к тому же они не проходят через мембрану [явление было описано для золя окиси кремния(IV), стр. 515]. Как показал Грэм* в 1861 г., малая скорость диффузии и отсутствие способности проходить через мембраны — основные критерии, отличающие коллоидную дисперсию от истинного молекулярного или ионного раствора.

Следовательно, коллоидная дисперсия является гетерогенной системой особого типа, отсутствие гомогенности которой можно установить только с помощью специальных методов. Речь идет о микрогетерогенной системе, в которой различаются *дисперсионная среда*, соответствующая растворителю истинного раствора, и *дисперсная фаза*, соответствующая растворенному веществу.

Опыты. а) Для приготовления диализатора патрон из фильтровальной бумаги (подобный применяемому в экстракционном аппарате Сокслета) смачивают раствором коллодия в уксусной кислоте. Дают стечь избытку раствора и погружают патрон в воду для удаления уксусной кислоты. В приготовленный таким образом патрон (в продаже имеются также патроны из пергаментной бумаги, используемые непосредственно как диализаторы) помещают 2%-ный водный раствор желатины и немного соли. Диализатор погружают в большой стакан с водой и оставляют стоять 24 часа. С помощью раствора AgNO_3 устанавливают, что NaCl проходит через мембрану в воду в стакане, а с помощью раствора танина определяют, что желатина не проходит.

б) На опыты по диффузии между двумя жидкостями влияют, как правило, токи жидкостей, возникающие под влиянием изменения температуры. Поэтому подвижность одной из жидкостей уменьшают как можно более добавлением желатиноподобного вещества, которое само является коллоидом и не мешает диффузии других веществ в этой жидкости. Для этого приготавливают 1%-ный раствор агар-агара в горячей воде и разливают его в пять пробирок до одинакового уровня (5 см). После охлаждения и застудневания раствора в каждую пробирку приливают один из следующих растворов: 1) насыщенный

* Томас Грэм (1805—1869) был сначала студентом, а затем профессором (1830) университета в Глазго, профессором университетского колледжа в Лондоне, а позднее — директором Английского монетного двора. Известен своими работами по фосфорным кислотам и учением о коллоидах. Основные понятия, существующие в этой области химии, а также названия *коллоид*, *золь*, *гель*, *диализ* и другие были введены Грэмом.

водный раствор пикриновой кислоты (желтый); 2) раствор эозина в водно-спиртовой смеси (красный); 3) раствор конго красного; 4) коллоидный раствор сульфида мышьяка(III); 5) коллоидный раствор золота (приготовление последних двух растворов описано ниже). Через несколько дней в пробирке 1 диффундирующие частицы достигают дна, в пробирке 2 частицы диффундируют на расстояние 3—4 см, в пробирке 3 — на расстояние около 1 см (последние два красителя состоят из относительно больших ассоциированных молекул, но не являются коллоидными), в пробирках 4 и 5 диффузии не наблюдается.

С помощью методов, речь о которых пойдет в дальнейшем, установлено, что частицы грубой суспензии имеют размеры больше примерно 10^{-5} см (1000 Å). Молекулы (и ионы) обычных веществ, как известно, имеют размеры меньше 10^{-7} см (10 Å). Коллоидные частицы имеют *промежуточные размеры*. Эти рассуждения применимы только к сферическим частицам. В настоящее время известно, что некоторые органические коллоиды, состоящие из макромолекул удлинённой формы, могут иметь значительно большие размеры, чем указано выше. Поэтому приблизительный размер коллоидных частиц лучше определять числом содержащихся в ней атомов (они могут содержать от 10^3 до 10^9 атомов).

Классификация коллоидов. Как мы видим, характерные особенности коллоидов определяются размером их частиц, а не химической природой. Свойства коллоидных дисперсий, однако, сильно зависят от химического состава дисперсной фазы. Единственным общим свойством коллоидной дисперсии золота и раствора желатины является то, что их дисперсная фаза диффундирует крайне медленно и не проходит через мембрану.

Сущность понятия «коллоид» со временем претерпела значительные изменения. Грэм допускал, что только такие вещества, как клей, крахмал и каучук, образуют растворы, которые не проходят через мембрану. Эти вещества, которые к тому же не кристаллизуются, были названы *коллоидами*. Напротив, другие вещества, например соли, сахар и мочевины, легко проходят через мембрану и образуют кристаллы. В противоположность первым Грэм дал им название *кристаллоиды*, приписав тем самым способности образовывать кристаллы существенное значение в определении коллоидов. Однако позже было установлено, что частицы некоторых дисперсных коллоидов, например золота, дают дебаеграммы, характерные для кристаллов. Некоторые кристаллические белки также образуют коллоидные дисперсии. Следовательно, способность кристаллизоваться не исключает способности образовывать коллоидные дисперсии. С другой стороны, самые различные вещества могут быть диспергированы в коллоиды в подходящих условиях, т. е. могут быть переведены в тонкоизмельченное состояние, соответствующее размерам коллоидных частиц. Итак, способность образовывать коллоидные дисперсии не является преимуществом названных веществ, как считалось в более старой теории. Скорее можно было бы допустить существование *коллоидного состояния материи* наряду с газообразным, жидким и твердым состояниями. Как часто случается, в обеих этих концепциях содержится доля истины.

Различают три основных типа коллоидов:

1. *Дисперсные коллоиды или суспензоиды.* Любое вещество может быть переведено в состояние коллоидной дисперсии подходящим способом. Основное требование для этого заключается в том, чтобы вещество не образовывало истинный раствор в дисперсионной среде и химически не реагировало с ней. Так, например, нельзя получить дисперсию металлического натрия в воде, но можно приготовить водные дисперсии благородных металлов, которые не реагируют с водой. Хлорид натрия, который в воде диссоциирует на ионы, в бензоле образует коллоидную дисперсию.

Имеются два различных способа получения суспензоидов: исходя из соответствующего вещества на уровне молекулярного измельчения, производят агломерацию атомов или молекул до коллоидных размеров путем частичного осаждения из раствора или измельчают исходное компактное вещество в присутствии дисперсионной среды. Диспергирование можно осуществить механическим («коллоидная мельница», ультразвук) или электрическим (электрическая дуга между металлическими электродами) методами.

Опыты. а) *Коллоидная медь.* Две медные проволоки наматывают на толстые стеклянные палочки. Проволоки присоединяют к клеммам индукционной катушки

и погружают в стакан с дистиллированной водой так, чтобы их концы находились на расстоянии 1—2 мм друг от друга. Включают индукционную катушку и в случае необходимости немного сближают концы проволок, чтобы возникла дуга. Вокруг дуги образуются коричневые облака коллоидной меди. Для отделения более крупных частиц металла раствор фильтруют.

б) *Коллоидный сульфид мышьяка(III)*. 5 г тонкоизмельченной окиси мышьяка As_2O_3 кипятят в 200 мл дистиллированной воды и нерастворившуюся часть отфильтровывают. Через раствор пропускают ток H_2S , предварительно пропущенный через слой ваты для освобождения от увлеченных капель кислоты. Когда желтая окраска больше не сгущается, через раствор пропускают ток воздуха или CO_2 для удаления избытка H_2S . Отфильтрованный раствор может сохраняться несколько лет, если не загрязнен электролитами (на стр. 449 показано, что в присутствии HCl сероводород осаждает нерастворимый As_2S_3). Коллоидный раствор, приготовленный, как указано выше, можно использовать для осаждения электролитами (см. стр. 550).

в) *Коллоидное золото*. 0,1 г хлорида золота ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) растворяют в 35 мл чистой воды (раствор содержит 1,37 мг золота в 1 мл). 5 мл этого раствора смешивают со 120 мл дистиллированной воды, дважды перегнанной с серебряным холодильником и хранившейся в сосуде из иенского стекла или пирекса, предварительно прокипяченном с HCl и ополоснутом дистиллированной водой. Добавляют 3 мл 0,2 н. раствора K_2CO_3 . Нагревают до кипячения и медленно, по каплям, вносят 1 мл смеси (приготовленной из 1 мл 40%-ного формальдегида и 80 мл воды), перемешивая палочкой из иенского стекла. Через 1 мин раствор окрашивается в интенсивный красный цвет. После охлаждения раствор хранят в парафинированном сосуде из иенского стекла.

Концентрации полученных таким путем зольей металлов не превышают 0,1%; золи сульфидов легко получить с концентрацией 10% и даже больше. Поскольку дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде, не обнаруживается никакой связи между ней и коллоидными частицами. Поэтому коллоиды этого класса называются *лиофобными* (или *гидрофобными*, если дисперсионной средой является вода). При нагревании или в присутствии следов электролитов дисперсная фаза коллоидов этого типа легко осаждается. Осажденное вещество не может быть диспергировано вновь в дисперсионной среде. Следовательно, эти коллоидные дисперсии *необратимы*.

Атомы, образующие частицы суспензидов, могут быть соединены друг с другом различными силами: ковалентными, электровалентными, металлическими связями или только вандерваальсовыми силами. Природа этих связей не имеет большого значения, так как молекулы растворителя не могут внедряться между атомами или молекулами, которые входят в состав частицы, и не вызывают их разделение. Однако природа внутренних связей играет важную роль в молекулярных коллоидах, что будет видно из дальнейшего.

Коллоидные дисперсии с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой наиболее важны, но не единственно возможны. Понятие «коллоиды» имеет более широкий смысл: как дисперсионная среда, так и жидкая фаза могут находиться во всех агрегатных состояниях. Только два газа не могут образовать коллоидную систему, поскольку они смешиваются в любых отношениях. Коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является газ, называются *аэрозолями*. К их числу относятся туманы и облака (жидкая дисперсная фаза) и дым (твердая дисперсная фаза). Среди систем с жидкой дисперсионной средой, помимо собственно суспензидов, различают системы с жидкой дисперсной фазой (эмульсоиды) и газообразной дисперсной фазой (коллоидная пена). Жидкой дисперсионной средой может быть вода в *гидрозолях* или органическая жидкость в *органозолях*, например спирт в *алкозолях*. Наконец, известны коллоидные системы с твердой дисперсионной средой, которая может быть кристаллической или стеклом. Последний случай встречается в так называемом рубиновом стекле. Красивую красную окраску рубиновому стеклу придают коллоидные частицы содержащегося в нем золота.

2. *Молекулярные коллоиды*. Дисперсии этого класса состоят из частиц, все атомы которых связаны друг с другом ковалентно. Следовательно, каждая частица является *макромолекулой*. Дисперсионная среда имеет сродство к частицам дисперсной фазы, и между ними возникают слабые связи. Поэтому

вещества этого класса называются *лиофильными коллоидами* (или *гидрофильными*, когда дисперсионной средой является вода).

Среди молекулярных коллоидов насчитывается большое число органических веществ с огромными молекулами. Одни из них образуют коллоидные растворы в воде (белки, крахмал), другие растворяются только в органических растворителях (каучук). Вероятно, к этому классу можно отнести также некоторые неорганические коллоиды, например гидратированные окиси кремния(IV) и олова(IV).

Для получения молекулярных коллоидных дисперсий не требуются какие-либо механические способы (коллоидная мельница, распыление в электрической дуге); они растворяются в тех же жидкостях, что и простые молекулы с подобной структурой. Так, крахмал растворяется в воде так же, как и сахар; каучук, который является углеводородом, растворяется в бензоле — другом углеводороде. В первом случае между ОН-группами макромолекулы и молекулами воды возникают водородные связи, во втором случае макромолекула сольватируется слабыми вандерваальсовыми силами. Частицы некоторых других важных молекулярных коллоидов, к которым относятся и белки, несут электрический заряд и, следовательно, являются макроионами. В этом случае растворимость обусловлена гидратацией групп атомов, несущих электрические заряды, как и у обычных ионов.

Коллоиды этого класса иногда осаждаются электролитами, но только при очень высоких концентрациях последних. Объемистый осадок удерживает большое количество воды. В отдельных случаях осаждение достигается при охлаждении раствора. По аналогии со студнем желатины осадки называются *гелями*. Название «гель» часто распространяется также на осадки, полученные из суспендированных зелей, хотя последние не удерживают воды, поскольку являются порошкообразными. Во многих случаях гели молекулярных коллоидов снова растворяются при удалении или разбавлении электролита, вызвавшего гелеобразование. Следовательно, соответствующие золи обратимы.

О п ы т. Яичный белок смешивают со 100 мл воды и фильтрованием в вакууме удаляют нитевидный осадок. К 30 мл полученного зеля при непрерывном перемешивании добавляют твердый сульфат аммония. Когда раствор почти насыщен, образуется белый осадок альбумина. После его осаждения сливают жидкость над осадком и добавляют 30 мл воды. Осадок снова растворяется.

Осаждение коллоидов обусловлено тем, что электролит связывает большое количество воды за счет гидратации своих ионов (стр. 332) и забирает необходимую для растворения коллоидов воду. Тот же результат может быть достигнут при выпаривании или замораживании воды. Совсем иным является механизм осаждения суспензий небольшими количествами электролитов, как будет показано ниже.

Частицы молекулярных коллоидов сохраняют свои размеры и в твердом состоянии. Коллоидное состояние является неотъемлемым свойством веществ. Таким образом, не будет ошибкой применять к этим веществам простой термин «коллоиды», в то время как для суспензий более подходящим термином является «коллоидное состояние».

Наших знаний о структуре высокомолекулярных органических коллоидов в настоящее время достаточно для того, чтобы многие их свойства вывести из строения. Например, растворы некоторых молекулярных коллоидов (желатины, целлюлозы и ее производных) обладают очень большой вязкостью. Их макромолекулы имеют удлиненную нитевидную форму (нитевидные макромолекулы); одно из измерений в несколько сотен и даже тысяч раз больше двух остальных. Растворы коллоидов со сферическими макромолекулами обладают вязкостью, незначительно превышающей вязкость чистого растворителя. (Суспензоиды тоже имеют небольшую вязкость.) Менее подробно известна структура частиц молекулярных неорганических коллоидов, например гидратированной окиси кремния(IV). Некоторые замеченные у этого коллоида явления — старение и гисте-

резис — можно объяснить, вероятно, с помощью физических методов и методов структурной химии, подобно тому как были решены аналогичные проблемы для органических высокомолекулярных веществ. Например, старение кремневой кислоты фактически является необратимой химической реакцией, которая заключается в конденсации молекул кремневой кислоты с отщеплением воды. В настоящее время эту реакцию можно представить только схематически (стр. 516).

3. *Мицеллярные или ассоциированные коллоиды.* Частицы этих лиофильных коллоидов обладают структурой, отличающейся от структуры молекулярных коллоидов. Представителем этих соединений являются мыла, т. е. соли некоторых органических кислот $[R - COO]^-Na^+$, содержащие большой органический радикал (R содержит 12—18 атомов углерода) и одну карбоксильную группу (стр. 494). Органический радикал гидрофобен, в то время как ионизированная группа COO^- гидрофильна (стр. 332). В спирте эти соли растворяются до молекулярного состояния, образуя обычные растворы. В воде остатки R, которые не гидратируются, соединяются друг с другом вандерваальсовыми силами, образуя коллоидную частицу, называемую *мицеллой*. Внешняя оболочка мицеллы состоит из гидратированных COO^- -групп, благодаря чему она растворима. Величина и, вероятно, форма мицеллы изменяются в зависимости от концентрации, температуры и присутствия других ионов. При больших концентрациях мыла образуют гели. Они тоже осаждаются из концентрированных растворов при обработке электролитами, но при удалении последних растворяются. К классу мицеллярных коллоидов относятся также гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и гидроксид железа $Fe(OH)_3$, частицы которых соединены между собой водородными связями.

Электрические заряды коллоидных частиц. Если верхнюю часть прибора, представленного на рис. 79 (стр. 205), заполнить водой, а нижнюю часть — окрашенным гидрозолем и приложить к электродам высокое напряжение (200 в), то через некоторое время, как и в случае окрашенных ионов, можно заметить перемещение обеих поверхностей раздела между жидкостями. Следовательно, коллоидные частицы перемещаются в электрическом поле (*электрофорез*), что доказывает, что они обладают электрическими зарядами. Некоторые гидрозоли содержат частицы, которые перемещаются к катоду и, следовательно, имеют положительный заряд, другие гидрозоли содержат частицы, перемещающиеся к аноду и, следовательно, имеющие отрицательный заряд. К первой группе относятся гидроксиды и окислы металлов, ко второй группе — металлы и коллоидные сульфиды (см. табл. 68).

Таблица 68

ЗАРЯДЫ НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

| Частицы, заряженные положительно | Частицы, заряженные отрицательно |
|----------------------------------|----------------------------------|
| $Fe(OH)_3$ | Au, Ag, Pt |
| $Al(OH)_3$ | S, As_2S_3 , Sb_2S_3 |
| $Cr(OH)_3$ | SiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 |
| $Cd(OH)_2$ | Гуммиарабик |
| TiO_2 | Гуммигут |
| CeO_2 | Растворимый крахмал |
| Основные красители | Кислотные красители |

Путем осаждения на электродах установлено, что закон Фарадея неприменим к электрофорезу. При прохождении количества электричества, равного 1 фарадею, разряжается больше одного эквивалента вещества (см. стр. 202), например в случае золя золота выделяется до 300—400 атомов. Как и в случае

ионов, по скорости перемещения частиц можно вычислить их подвижность. В общем подвижность лишь немного меньше ($1/3$), чем у ионов (см. табл. 33, стр. 209). Это доказывает, что замедление вследствие большого размера частицы в значительной степени компенсируется большей величиной заряда каждой частицы.

Существуют две наиболее важные причины, определяющие величину электрического заряда частиц различных типов коллоидов.

1. Некоторые молекулярные коллоиды содержат кислые или основные группы, которые могут диссоциировать на ионы или образовывать соли с минимальными количествами кислот или оснований в растворах. Коллоидная частица в этом случае является *макроионом*. Аналогично ведут себя и мицеллярные коллоиды, например описанные выше мицеллы мыла.

Особый случай представляют определенные молекулярные коллоиды, например белки, которые содержат как слабокислотные COOH -группы, так и слабоосновные NH_2 -группы. Если раствор такого коллоида содержит основания, то коллоидная частица становится анионом, если же раствор содержит кислоту — то катионом. В первом случае коллоидная частица в процессе электрофореза перемещается к катоду, во втором — к аноду. При определенной промежуточной величине рН, называемой *изоэлектрической точкой* (см. стр. 447), ионизация кислотных и основных групп одинакова; коллоидная частица становится амфионом. В изоэлектрической точке коллоидная частица не движется в электрическом поле и растворимость коллоида минимальна. Обычно в изоэлектрической точке коллоид выпадает в осадок.

2. Электрический заряд других коллоидов (суспензий и молекулярных коллоидов, неэлектролитов) обусловлен адсорбцией некоторых ионов на поверхности частиц. Это следует из того факта, что путем добавления электролитов можно изменить не только величину заряда частиц, но и знак. Так, например, можно осадить коллоидный иодид серебра с положительно заряженными частицами, добавляя по каплям сильно разбавленный раствор KI к избытку AgNO_3 , или с отрицательно заряженными частицами при обратном порядке приливания. В первом случае частицы иодида серебра адсорбируют ионы Ag^+ , во втором — ионы I^- .

Коагуляция коллоидных суспензий. Независимо от происхождения электрический заряд играет важную роль в удержании коллоидных частиц в растворе. Одновременно заряженные частицы электростатически отталкиваются, так что существующие между ними силы когезии не могут проявиться. При снятии электрических зарядов частиц любым способом коллоид коагулирует. Это происходит, например, в процессе электрофореза на электродах. Наблюдаемое явление особенно красиво в случае красного золя золота, который при добавлении NaCl становится фиолетовым, затем синим и, наконец, перед коагуляцией — зеленым. Коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности ионы электролита противоположного знака, нейтрализуя таким образом свои заряды. Это вытекает, например, из следующих данных, которые показывают количества некоторых электролитов (в *ммоль/л*), необходимых для осаждения золя сульфида мышьяка (содержащего $1,80 \text{ г/л As}_2\text{S}_3$):

| | | | | | |
|---------------|------|-----------------|------|----------------------------|-------|
| KCl | 49,5 | MgSO_4 | 0,81 | AlCl_3 | 0,093 |
| NaCl | 51,0 | CaCl_2 | 0,65 | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 0,095 |
| | | BaCl_2 | 0,69 | | |

Как мы видим, соли с трехвалентными катионами более активны, чем соли с двухвалентными катионами, которые в свою очередь активнее солей с одновалентными катионами (необходимые соотношения для осаждения приблизительно равны 1 : 10 : 500). Отсюда можно сделать вывод, что осаждение производится катионом, а сам сульфид мышьяка(III) образует отрицательные частицы. Для золя с положительно заряженными частицами можно ожидать аналогичную зависимость коагулирующей способности солей от

валентности их анионов. Действительно, для коагуляции золя гидроокиси железа(III) определенной концентрации требуется 9 ммолей NaCl, KCl или BaCl₂ и только 0,2 ммоль K₂SO₄ или MgSO₄.

Коагулирующая способность иона зависит от двух факторов: его валентности и способности адсорбироваться. Очевидно, что двухвалентный ион нейтрализует в коллоидной частице вдвое большее число зарядов противоположного знака, чем одновалентный ион. С другой стороны, двухвалентные и в еще большей степени трехвалентные ионы значительно легче адсорбируются на поверхности коллоидной частицы, чем одновалентные ионы. Чем легче адсорбируется ион, тем меньшее количество его требуется в растворе для достижения адсорбционного равновесия, приводящего к коагуляции.

Нейтрализация электрического заряда коллоида может быть осуществлена также коллоидом противоположного знака, что можно видеть из данных,

Таблица 69
ЯВЛЕНИЯ, НАБЛЮДАЕМЫЕ ПРИ СМЕШЕНИИ ОТРИЦАТЕЛЬНО И ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЗОЛЕЙ (ОБЩИЙ ОБЪЕМ 15 мл)

| 56 мг Sb ₂ S ₃ + + x мг Fe(OH) ₃ | Внешний вид смеси золей сразу после смешения | 56 мг Sb ₂ S ₃ + + x мг Fe(OH) ₃ | Внешний вид смеси золей сразу после смешения |
|--|--|--|--|
| x = 0,8 | Мутная, гомогенная | x = 3,0 | Частичная флоккуляция |
| 3,2 | Слабая флоккуляция | 12,8 | Слабая флоккуляция |
| 4,8 | Частичная флоккуляция | 20,8 | Мутная, гомогенная |
| 6,4 | Полное осаждение | | |

приведенных в табл. 69. Коагуляция обоих компонентов происходит только тогда, когда суммарный отрицательный заряд компенсируется суммарным положительным зарядом. Если один из коллоидов обладает избытком электрических зарядов, он осаждается только частично. Остальная его часть остается в растворе. Если избыток очень велик, то изменяется знак заряда второго коллоида, так что осаждения почти не происходит.

Следовательно, осаждение определяется соотношением электрических зарядов и не зависит от стехиометрического соотношения количеств веществ, как в случае образования осадков из смесей обычных электролитов.

Пептизация. Гели Al(OH)₃ и Fe(OH)₃, получаемые обработкой растворов солей алюминия и железа(III) основаниями (NH₃, NaOH), нерастворимы, так как адсорбируют из растворов небольшие количества электролитов, нейтрализующих их положительные электрические заряды (гидроокиси этих металлов являются слабыми основаниями, поэтому они ионизируются электролитически незначительно). Если эти гели промыть чистой водой, то через некоторое время они переходят в раствор, поскольку вода отмывает адсорбированный электролит. Об этом явлении, называемом *пептизацией*, необходимо помнить при весовом анализе алюминия и железа, при котором эти металлы осаждаются в виде гидроксидов.

При соприкосновении с растворами, содержащими очень малые количества постороннего электролита, некоторые обратимые гели растворяются. Так, свежий гель кремневой или оловянной кислоты снова переходит в раствор, если его смешать с раствором, содержащим примерно 1 моль КОН на 200 молей SiO₂ или SnO₂. В этих случаях высокомолекулярные частицы гелей кислотного характера высвобождают ионы H⁺, которые нейтрализуются ионами OH⁻ основания, а гели превращаются в растворимые макроионы.

Примером пептизации с помощью нейтральных электролитов служит коллоидная сера, которую получают разложением полисульфидов (стр. 373) или тиосульфатов (стр. 391) кислотами или путем взаимодействия между H₂S и SO₂ (стр. 375). Коллоидная сера представляет собой немного пластичный порошок желтого цвета, который с водой образует более или менее прозрачные растворы, содержащие до 4,5% S. Они содержат примерно 1,5% остаточного сульфата натрия, который может быть замещен хлоридом натрия путем промывки раствором NaCl. Однако при полном удалении электролита, так же как и при добавлении большого его количества, происходит коагуляция. Золь устойчив только в присутствии определенного количества электролита.

Защитные коллоиды. Как уже было отмечено, суспензии значительно более чувствительны к коагуляции электролитами, чем лиофильные молекулярные коллоиды. Однако если добавить лиофильный коллоид (желатину, декстрин и др.), то устойчивость суспензий значительно повышается и становится почти такой же, как и у защитного коллоида. Этим способом можно получить устойчивые золи Ag, Au, Pt и других металлов, которые не осаждаются даже большими количествами электролита.

Действие защитных коллоидов обусловлено ассоциацией частиц необратимых золь с гидрофильными обратимыми золями. В присутствии защитных коллоидов можно получить золи металлов значительно более высокой концентрации, чем в чистой воде.

Красный золь золота, стабилизированный желатиной, при добавлении хлорида натрия уже не изменяет окраску на синюю (см. выше). При упаривании стабилизированные таким образом золи дают твердые осадки (содержащие до 70% металла), которые с водой снова образуют коллоидные растворы.

Явление, противоположное описанному выше, называется *сенсбилизацией*. Если в раствор альбумина добавить небольшое количество $\text{Fe}(\text{OH})_3$, то альбумин коагулирует так же, как золь гидроксида железа(III). Наоборот, при изменении соотношения этих двух компонентов альбумин становится защитным коллоидом.

Оптические явления. Коллоидные частицы не видны даже под микроскопом. Разрешающая способность этого прибора ограничивается длиной волны используемого света. Поэтому частицы диаметром меньше половины длины волны света, т. е. примерно $2 \cdot 10^{-5}$ см, нельзя видеть.

Неоднородность многих коллоидных дисперсий можно заметить даже невооруженным глазом; они кажутся мутными. Пучок света, проходящий через чистую воду или раствор вещества с малой массой молекул, невидим, когда его наблюдают под прямым углом. Вода и подобные водные растворы называются *оптически прозрачными средами*. Если вместо них поместить коллоидный раствор, то путь света можно наблюдать в виде узкого освещенного пучка или конуса, называемого *конусом Тиндаля*. Подобное явление наблюдается тогда, когда луч света проникает в затемненную, заполненную пылью или дымом комнату. Эффект обусловлен дифракцией света коллоидной частицей. Каждая частица изменяет направление пути прохождения света, становясь мельчайшим источником света.

Ультрамикроскоп, изобретенный Зигмонди (1903), служит для изучения конуса Тиндаля. Через коллоидную дисперсию в горизонтальном направлении пропускают узкий и интенсивный пучок света и рассматривают один из его участков с помощью вертикально расположенного микроскопа. Так обнаруживается, что свечение конуса Тиндаля вызывается многочисленными светящимися точками, движущимися беспорядочно на затемненном фоне. Каждая из этих мельчайших «звездочек» представляет собой коллоидную частицу, которая, рассеивая свет, становится видимой.

При этом нельзя видеть контуры частицы, однако легко можно подсчитать число частиц в видимом под микроскопом объеме раствора. Подобным же образом можно косвенно определить размеры частицы.

В золе серебра Зигмонди подсчитал в среднем 30 частиц в видимом поле прибора, который охватывает $0,01 \text{ мм}^3$. Следовательно, раствор содержал 3000 частиц в 1 мм^3 , или $3 \cdot 10^6$ частиц в 1 см^3 . Исследованный раствор был получен разбавлением 1 : 1000 раствора, содержащего 68 мг Ag в 1 л. Таким образом, разбавленный раствор содержал $6,8 \cdot 10^{-8}$ г в 1 см^3 . Это вес $3 \cdot 10^6$ частиц. Следовательно, каждая частица весит $2,3 \cdot 10^{-14}$ г. Если допустить, что частицы радиусом r имеют сферическую форму и такую же плотность, как у серебра в нормальных условиях ($d = 10,5$), то получим

$$\frac{4}{3}\pi r^3 d = 2,3 \cdot 10^{-14}.$$

Отсюда вычисляем, что $r = 8,1 \cdot 10^{-6}$ см или 810 Å. Эти частицы относительно велики. Как было сказано раньше, некоторые коллоидные частицы имеют радиус не больше 20 Å. Зная абсолютную массу атома водорода (стр. 51), находим, что частица серебра с вычисленной выше массой имеет кажущийся молекулярный вес примерно 10^{10} и, следовательно, содержит около 10^8 атомов. Таким же путем было установлено, что в очень тонких дисперсиях золота частицы состоят только из 300 атомов Au. Во внутренней части этих частиц атомы золота расположены, как и в кристалле.

Эффект Тиндаля в лиофильных коллоидах отчетливо не наблюдается, так как в этом случае из-за сольватации частиц их поверхность не обладает заметной разницей в показателях преломления относительно дисперсионной среды.

Броуновское движение. Наблюдаемые в ультрамикроскоп коллоидные частицы находятся в непрерывном беспорядочном движении. Подобное движение (замеченное у частиц некоторых суспензий, еще видимых под микроскопом) впервые было описано ботаником Броуном в 1827 г. *Броуновское движение* происходит непрерывно без потребления внешней энергии, что на первый взгляд противоречит законам термодинамики. Оно было замечено в коллоидных дисперсиях, заключенных в кристаллах кварца, где непрерывно происходило с момента образования этих кристаллов.

Броуновское движение дисперсных частиц, взвешенных в жидкости или газе, вызвано непрерывными ударами молекул окружающей среды. Если частица велика, она претерпевает миллионы ударов в секунду со всех сторон, и их влияние компенсируется. Если же частица достаточно мала, то в определенный момент она может получить с одной стороны несколько большей суммарный удар, чем с остальных сторон, и тогда она движется в определенном направлении. Следовательно, движение будет тем быстрее, чем меньше частица. Действительно, в ультрамикроскоп заметны слабо освещенные точки, движущиеся быстро, и сильно освещенные точки, движущиеся медленно. Таким образом удается косвенно наблюдать тепловое движение молекул.

Теория броуновского движения была математически развита Эйнштейном и подвергнута экспериментальной проверке Жаном Перреном и другими исследователями. Здесь мы ограничимся одним аспектом проблемы, который связан с кинетической теорией газов и привел к определению числа Авогадро. В кинетической теории при вычислении давления газов (стр. 43) не учитывается тот факт, что молекулы газов находятся под действием земного притяжения, которое, хотя и очень невелико, имеет важное значение. Во всех случаях свободного движения молекул составляющая, направленная вниз, ненамного больше, чем составляющая, направленная вверх. По этой причине удары молекул, направленные вниз, обладают несколько большей силой, чем удары, направленные вверх. Вследствие этого в нижней части пространства, заполненного газом, сосредоточено большее число молекул, чем в верхней. Этим объясняется, например, уменьшение атмосферного давления с высотой. Согласно *гипсометрическому закону* Галлея (1686) и Лапласа (1786), между давлениями p_0 и p_1 и разностью высот, при которой измерены эти давления, равной h см, существует следующее соотношение:

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mg}{RT} h,$$

где M — средний молекулярный вес исследуемого газа; g — ускорение силы тяжести; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. С помощью этой формулы можно вычислить, например, что атмосферное давление на высоте 6 км уменьшается вдвое.

Кинетическая теория справедлива для любого газа со сколь угодно тяжелыми молекулами при условии, что среднее расстояние между молекулами достаточно велико, чтобы можно было пренебречь размерами молекул по сравнению с расстоянием между ними.

В своих экспериментах Перрен создавал искусственную атмосферу в виде суспензии гуммигута — вещества, способного образовывать идеально сферические частицы совершенно одинакового размера. Эти частицы были суспендированы в жидкости (воде) с целью уменьшения веса, согласно закону Архимеда. В подобной суспензии при подсчете частиц под микроскопом было замечено уменьшение их числа с увеличением высоты. Такое изменение соответствует понижению атмосферного давления с высотой. Формула Перрена может быть получена из приведенной выше формулы путем подстановки вместо давлений чисел молекул n_0 и n_1 на разных высотах и молекулярного веса, выраженного произведением веса одной частицы m и числа Авогадро N :

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{mNg}{RT} h.$$

В одном из своих экспериментов Перрен работал при $T = 293^\circ$ с частицами гуммигута радиусом $r = 2,1 \cdot 10^{-5}$ см. Поскольку плотность гуммигута составляет 1,19, $m = 1,33\pi(2,1 \cdot 10^{-5})^3(1,19 - 1,00)981 = 7,22 \cdot 10^{-12}$ г (вес).

При разности высот $1,1 \cdot 10^{-2}$ см соотношение между числами частиц n_0/n_1 было найдено равным 100 : 12. Подставив его в уравнение, можно определить число Авогадро (см. стр. 38 и 203):

$$\ln \frac{100}{12} = \frac{N \cdot 7,22 \cdot 10^{-12} \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293},$$

откуда $N = 6,5 \cdot 10^{23}$.

9. ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 79

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 5 | Бор | B | 10,811 | ~ 2200 | > 2500 (возг.) | III |
| 13 | Алюминий | Al | 26,9815 | 660,2 | 2270 | III |
| 31 | Галлий | Ga | 69,72 | 30 | ~ 2000 | III (II) |
| 49 | Индий | In | 114,82 | 156 | > 1450 | III (II, I) |
| 81 | Таллий | Tl | 204,37 | 303 | 1650 | I, III |

БОР В

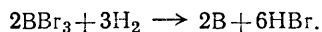
Распространенность в природ. Бор встречается в природе только в виде соединений с кислородом. *Борная кислота* H_3BO_3 содержится в некоторых горячих источниках и в водах ряда озер центральной Италии (Тоскана). На участке этой области площадью около 20 км² из земли выделяются пары, нагретые до 180—190, которые несут с собой борную кислоту до земной поверхности. Борная кислота встречается также в извержениях вулканов; например, в виде минерала *сассолин* она обнаружена в кратере острова Вулькано Липарских островов. Борная кислота выделяется из таких боросиликатов (стр. 521), как турмалин, аксинит и датолит, при их разложении горячими парами воды. Морская вода содержит примерно 0,2 г бора в 1 м³. При испарении воды образуется *борацит*, который встречается в соляных коях вместе с солями калия и магния над слоями каменной соли. Большие количества соединений бора найдены в некоторых озерах Калифорнии (США). Основными минералами, содержащими бор, являются следующие:

| | |
|---|-----------------------|
| Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | (Тибет) |
| Разорит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ | (США, шт. Калифорния) |
| Колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ | (США, шт. Калифорния) |
| Борокальцит $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ | (Малая Азия) |
| Боронатрокальцит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ | (Чили) |
| Борацит $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$ | (ФРГ) |

Получение и свойства. Получение элементарного бора в чистом виде сопряжено с большими трудностями вследствие склонности этого элемента реагировать при высоких температурах с материалом емкостей, в которых его получают. При восстановлении окиси бора B_2O_3 такими металлами, как натрий, калий, магний и алюминий, получают так называемый аморфный бор в виде черновато-коричневого порошка, который еще содержит загрязнения (например, Mg, когда этот металл используется в качестве восстановителя). Эти загрязнения не могут быть удалены даже при нагревании с КОН или HF.

Лишь недавно (1943) удалось получить чистый бор в виде мелких компактных моноклинных кристаллов путем осаждения на раскаленной танталовой

или вольфрамовой нити в атмосфере паров бромида бора и водорода (метод Ван-Аркеля, используемый для получения других элементов в чистом виде):



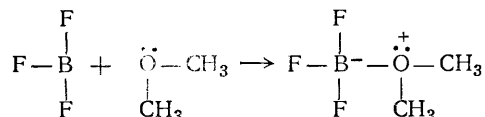
Кристаллы бора непрозрачны, имеют серо-черный цвет, металлический блеск и по внешнему виду также похожи на металл. Их плотность при 20° равна 2,33, твердость — 9. Удельная теплоемкость кристаллов бора не подчиняется правилу Дюлонга и Пти (стр. 48). Бор является полупроводником. Как и в случае других полупроводников, его электропроводность повышается с температурой (см. стр. 528).

Бор химически весьма инертен и напоминает в этом отношении кремний. С кислородом воздуха он реагирует только при 700°, сгорая красноватым пламенем. Реакция сильно экзотермична ($\Delta H = -174,6$ ккал/моль). При нагревании бор непосредственно взаимодействует с хлором, бромом и серой, но только не с водородом. Выше 900° он реагирует с азотом, образуя нитрид бора BN. Это же соединение образуется при его нагревании в атмосфере NH₃.

Химические свойства бора. Как и остальные элементы второго периода, бор проявляет выраженную склонность к образованию ковалентных связей. Не известно ни одно соединение, которое содержало бы ион B³⁺; галогениды бора являются ковалентными соединениями, а соли с кислородными кислотами, например сульфаты и нитраты, не существуют.

Соединения BPO₄ и BAsO₄ представляют собой не соли, а ковалентные смешанные окиси. Их решетки аналогичны решетке кристобалита (стр. 511), в которой атомы Si замещены последовательно атомами В и Р и соответственно атомами В и As.

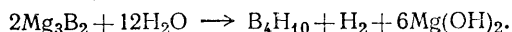
Атом бора содержит в своей валентной оболочке (слой L) три валентных электрона, поэтому могут образовываться три ковалентные связи, как в соединениях BF₃, B(CH₃)₃ и B(OH)₃. Соединения трехвалентного бора имеют плоскую структуру с атомом бора в центре (sp²-гибридизация, стр. 97). p-Орбиталь, направленная перпендикулярно плоскости молекулы, остается свободной. По этой причине соединения трехвалентного бора (называемые соединениями с дефицитом электронов) обладают исключительной способностью дополнять октет путем образования координационной связи с молекулами, содержащими неподеленную пару электронов. При этом образуются очень устойчивые комплексы, например комплекс фторида бора с метиловым эфиром:



Несмотря на то что этот комплекс содержит трехвалентный кислород, он не диссоциирует на компоненты даже при нагревании до кипения (126°) и может перегоняться как обычное ковалентное соединение.

Вследствие недостатка электронов у трехвалентного бора простой гидрид бора BN₃ не существует, но известно много его полимеров.

Бороводороды. При обработке бориды магния (полученного из В₂O₃ и Mg при нагревании) разбавленными кислотами выделяется водород, который содержит очень малые количества бороводородов или боранов (А. Шток, 1912—1937). Основным продуктом реакции является тетраборан:

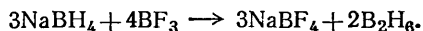


Помимо него, при этой реакции образуются также В₅H₉, В₆H₁₀ и В₁₀H₁₄. Однако диборан В₂H₆ не был выделен, так как он быстро разлагается водой. Диборан и остальные бораны впервые были получены путем термического

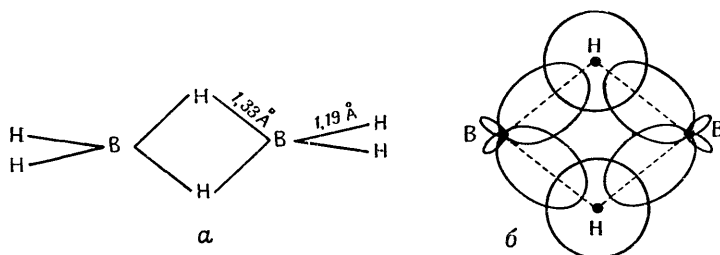
разложения тетраборана при 100° . Недавно были открыты новые методы получения диборана с хорошим выходом. Один из них состоит во взаимодействии хлорида бора с алюмогидридом лития (стр. 565) в диэтиловом эфире:



Боран образуется также при взаимодействии борогидрида натрия (см. ниже) с фторидом бора:



При слабом нагревании диборан превращается в различные бораны, между которыми устанавливается равновесие (в качестве промежуточного продукта образуется BH_3). При пропускании диборана в смеси с инертным газом через нагретую до $200\text{--}250^\circ$ трубку образуется пентаборан B_5H_9 ; при 115° образуется неустойчивый пентаборан B_5H_{11} . При действии тихих



Р и с. 156. Межатомные расстояния в молекуле диборана B_2H_6 (а); атомные орбитали, образующие водородный мостик $\text{B} - \text{H} - \text{B}$ (б).

электрических разрядов в присутствии инертного газа диборан разлагается с образованием B_4H_{10} (40%), B_5H_9 (20%), B_5H_{11} (30%) и небольшого количества B_9H_{15} . Из B_5H_9 аналогичным путем образуется $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$. При действии электрических разрядов или длительном хранении при обыкновенной температуре бораны превращаются в твердый желтый полимерный продукт $(\text{BH})_n$, который еще мало изучен.

Диборан представляет собой газ, остальные бораны жидкие. Все они имеют характерный запах и вызывают головную боль и рвоту. Физические свойства важнейших боранов следующие:

| | B_2H_6 | B_4H_{10} | B_5H_{11} | B_5H_9 | B_6H_{10} | $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Т. пл., $^\circ\text{C}$ | -165,5 | -120 | -123,3 | -46,8 | -65 | 99,5 |
| Т. кип., $^\circ\text{C}$ | -92,5 | 16 | 65 | 58,4 | — | 213 |
| Устойчивость | Высокая | Низкая | Очень низкая | Высокая | Низкая | Очень высокая |

Строение боранов. Очевидно, что диборан B_2H_6 образуется из двух молекул бора BH_3 , которые не могут существовать в свободном состоянии и стабилизируются при соединении друг с другом. Равновесие $\text{B}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{BH}_3$ сильно сдвинуто влево (константа равновесия при 155° и 1 атм $K = 1,6 \cdot 10^{-5}$). Во многих своих реакциях, описанных ниже, диборан распадается на две молекулы BH_3 .

В молекуле BH_3 , которая является неустойчивой, три валентных электрона бора и три электрона атомов водорода образуют три связи $\text{B} - \text{H}$. Следовательно, электронов, которые могли бы образовать связь между атомами бора, не существует. По этой причине связь между двумя группами BH_3 в B_2H_6 не может быть ординарной или двойной (как допускалось в некоторых старых гипотезах), а представляет собой связь особого рода.

Методом дифракции электронов было установлено, что в диборане в газовой фазе оба атома бора и два атома водорода расположены в вершинах ромба. Таким образом, связь между атомами бора осуществляется двумя водородными мостиками: $\text{B} - \text{H} - \text{B}$. Четыре атома водорода, которые не участвуют в образовании этих связей, расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости центрального ромба, на несколько меньших расстояниях, чем атомы водорода из цикла (рис. 156, а). Следовательно, каждый атом бора окружен тетраэдрически четырьмя атомами водорода, из которых два расположены ближе,

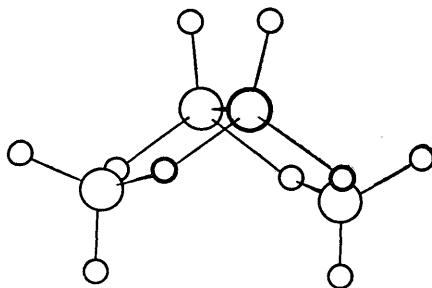
а два — дальше. Такое строение диборана подтверждается спектрами комбинационного рассеяния и инфракрасными спектрами, а также тем, что из шести атомов водорода молекулы только четыре могут замещаться метильными группами $[B_2H_2(CH_3)_4]$, откуда следует, что другие два атома водорода имеют иную функцию, чем эти четыре атома.

Согласно квантовомеханическим представлениям, водородный мостик В — Н — В возникает при перекрывании двух орбиталей (sp^3 -гибридизация) атомов бора с орбиталью атома водорода (рис. 156, б). Молекулярная орбиталь, образовавшаяся таким путем из трех атомных орбиталей (и соединяющая три атома), занята двумя электронами (с противоположными спинами).

Строение остальных бороводородов было установлено рентгеноструктурным методом. В молекулах этих соединений, помимо внешних В — Н и мостиковых водородных

Р и с. 157. Структура тетраборана B_4O_{10} .

○ атомы бора; ○ атомы водорода.



связей В — Н — В, появляются также обычные связи В — В. Каждый атом В использует все свои четыре орбитали и, следовательно, имеет квазитетраэдрическое окружение. В результате возникают довольно сложные структуры. Одна из них показана на рис. 157.

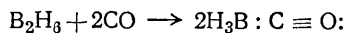
Реакции боранов. Бораны — неустойчивые и реакционноспособные соединения. Все бораны при нагревании до красного каления разлагаются на водород и бор. При более низких температурах происходят описанные выше превращения.

Бораны горят с выделением большого количества тепла. Некоторые из них в смеси с кислородом самовоспламеняются.

Все бораны разлагаются водой и щелочами. Самым неустойчивым по отношению к воде является диборан. При гидролизе боранов бор переходит в борную кислоту; каждая В — Н- и В — Н — В-связь дает одну молекулу H_2 .

Бораны энергично взаимодействуют с галогенами. В контролируемых условиях в присутствии $AlCl_3$ диборан образует продукт замещения B_2H_5Cl .

Диборан взаимодействует с многими молекулами, содержащими неподеленную пару электронов. В этих реакциях диборан ведет себя подобно BH_3 . На этом основании можно предположить, что при низких температурах равновесие $B_2H_6 \rightleftharpoons 2BH_3$ смещено влево. При 100° и давлении 60 атм происходит реакция диборана с окисью углерода



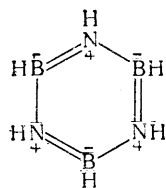
Выделяющийся при быстром охлаждении реакционной смеси продукт реакции представляет собой газ (т. кип. -64°). При 100° и 1 атм он разлагается на компоненты. Более устойчив продукт присоединения с триметиламином $H_3B:N(CH_3)_3$. Другие аналогичные соединения $[H_3B:O(CH_3)_2]$, $H_3B:NH_3$ и $H_3B:PF_3$ менее устойчивы.

Диборан образует с аммиаком кристаллическое соединение белого цвета $B_2H_6 \cdot 2NH_3$. Раствор этого соединения в жидком аммиаке проводит электрический ток, поэтому представляет собой, несомненно, *борогидрид* $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$. При его нагревании до 200° образуется *боразол* $B_3H_6N_3$. Боразол легче получить из борогидрида лития (см. ниже) и хлорида аммония при 300° в отсутствие растворителей:



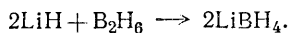
Боразол представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 53° . Он гораздо более устойчив, чем гидриды бора и их производные (может быть

нагрет до 300—400° без разложения). Структура боразола во многом сходна со структурой бензола, как это видно из формулы, приведенной ниже. Поскольку атом бора содержит на один электрон меньше, а атом азота — на один электрон больше, чем атом углерода, молекулы боразола и бензола изoeлектронны. Следовательно, устойчивость боразола обусловлена теми же причинами, что и устойчивость бензола («ароматическое» сопряжение; см. учебники органической химии). Как и в бензоле, шесть связей BN в боразоле имеют одинаковую длину (1,44 Å), промежуточную между простой (1,48 Å) и двойной связью BN (1,30 Å). Это подтверждают теории органической химии, согласно которым устойчивость бензола является следствием так называемого ароматического сопряжения связей его молекулы (стр. 475). Боразол при действии едкого натра разлагается с образованием борной кислоты, аммиака и водорода.

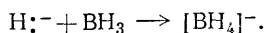


Боразол

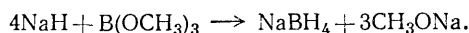
Борогидриды. Диборан в эфирном растворе реагирует с гидридами щелочных металлов (NaH, LiH), давая солеобразные соединения, называемые *борогидридами* (Шлезингер, 1939):



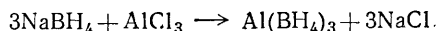
Ион борогидрида возникает в результате присоединения гидрид-иона гидрида щелочного металла к молекуле BH_3 , образующейся при диссоциации молекул диборана:



Борогидрид натрия легче получить из гидрида натрия и триметилбората при 250°:

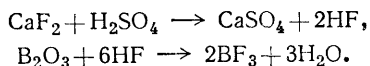


Борогидриды многих других металлов получают из борогидрида натрия при реакции с соответствующими галогенидами, например



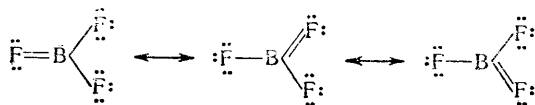
Борогидрид натрия представляет собой сильный восстановитель (отдает гидрид-ионы H^-), используемый в органической химии. По сравнению с алюмогидридом лития (стр. 565) он имеет то преимущество, что может быть использован в водном растворе, поскольку вода разлагает его лишь очень медленно.

Галогениды бора. Фторид бора BF_3 образуется из окиси бора и фтористого водорода в отсутствие воды. Обычно фтористый водород получают непосредственным взаимодействием при нагревании смеси фторида кальция, серной кислоты и окиси бора:

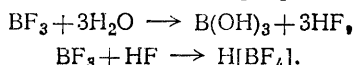


Фторид бора — бесцветный, с удушливым запахом, дымящий на воздухе газ (т. пл. —128°; т. кип. —101°). Молекулярный вес соответствует простой формуле BF_3 . Тот факт, что фторид бора в отличие от BH_3 не димеризуется,

объясняется внутренним сопряжением бора с одной свободной парой электронов фтора:



В большом количестве воды фторид бора гидролизуется так же, как и фторид кремния (стр. 507), образуя борную и фтористоводородную кислоты. Последняя взаимодействует с избыточным фторидом бора:



Образующаяся *тетрафтороборная кислота* является более сильной, чем фтористоводородная кислота. Хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты по своей растворимости во многом похожи на изоморфные с ними перхлораты (стр. 359).

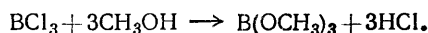
С небольшим количеством воды фторид бора образует соединение $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющее строение $\text{H}_3\text{O}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$. Оно представляет собой дымящее маслянистое вещество, которое, подобно серной кислоте, обугливает органические вещества.

Для теории валентности большое значение имеет соединение фторида бора с аммиаком $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, которое представляет собой устойчивые кристаллы, возгорающиеся без разложения. Фторид бора образует устойчивые соединения с многими органическими веществами, например простыми эфирами и кислотами (стр. 555). В органической химии он используется в качестве катализатора в реакциях конденсации.

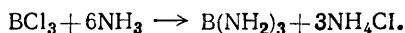
Хлорид бора BCl_3 получают при нагревании бора с хлором или сухим хлористым водородом, а также при пропускании тока хлора через нагретую до красного каления смесь окиси бора и угля.

Как и в случае окиси кремния(IV), из всех неокислородных кислот лишь HF непосредственно взаимодействует с окисью бора.

Хлорид бора представляет собой бесцветную, подвижную (т. кип. 18°), дымящую во влажном воздухе жидкость. Водой он легко гидролизуется, образуя борную и соляную кислоты. Со спиртами хлорид бора образует *эфир борной кислоты*, например триметилборат:



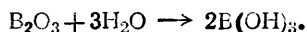
С аммиаком хлорид бора образует *амид бора*:



Бромид бора BBr_3 — бесцветная жидкость (т. кип. 90°) и *иодид бора* BI_3 — бесцветные кристаллы (т. пл. 43°) также представляют собой гидролизующиеся соединения.

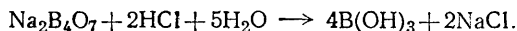
Кислородные соединения бора. *Окись бора* B_2O_3 образуется при прокаливании борной кислоты. Она представляет собой бесцветную стекловидную массу без определенной температуры плавления, которая размягчается при нагревании до красного каления и превращается в жидкость при 600° ($d = 1,84$).

Окись бора не проводит электрический ток. С водой она реагирует с выделением большого количества тепла, образуя борную кислоту:



Следовательно, окись бора представляет собой ангидрид борной кислоты. Расплавленная окись бора растворяет многие окиси металлов, образуя бораты.

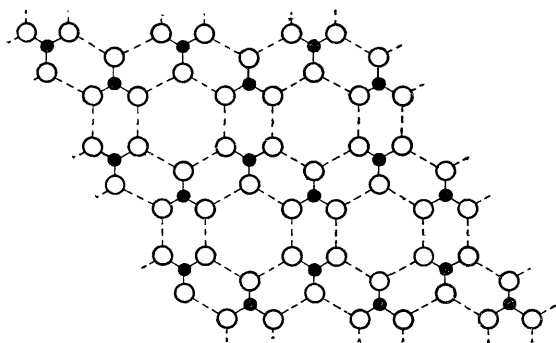
Борная кислота $B(OH)_3$, как уже было указано, встречается в природе, но она образуется также из боратов при обработке их водных растворов сильными кислотами, например



Кроме того, борная кислота образуется при гидролизе галогенидов бора.

Борная кислота легко кристаллизуется из водного раствора в моноклинной системе. Ее кристаллы представляют собой гибкие, бесцветные, жирные на ощупь чешуйки с перламутровым блеском. Это обусловлено расслаиванием кристаллов на очень тонкие листочки. Кристаллы состоят из параллельных слоев. В каждом слое молекулы $B(OH)_3$, также имеющие плоскостное строение, соединены между собой водородными связями (рис. 158).

В воде борная кислота растворяется плохо на холоду и хорошо при нагревании (примерно 2% при 0° , 4% при 20° и 29% при кипении). Растворение



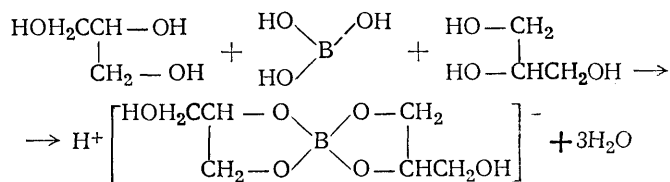
Р и с. 158. Кристаллическая структура борной кислоты.

— — — водородные связи; атомы водорода не видны.

в воде протекает с поглощением сравнительно большого количества тепла; этим объясняется значительно большая растворимость при нагревании, чем на холоду (стр. 152 и 184).

Борная кислота — очень слабая кислота, слабее угольной кислоты и сероводорода. Первая константа диссоциации ($H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$) имеет примерно такое же значение, как и соответствующая константа цианистоводородной кислоты.

Однако при добавлении к раствору борной кислоты глицерина (или другого органического вещества, содержащего соседние OH -группы, например маннита, галловой кислоты и т. д.) этот раствор приобретает свойства сравнительно сильной одноосновной кислоты, которая может быть оттитрована раствором $NaOH$ с фенолфталеином в качестве индикатора. Такое большое повышение кислотности обусловлено образованием комплекса с глицерином:



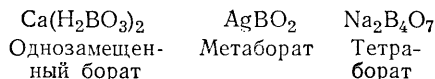
В молекуле борной кислоты атом бора окружен тремя атомами кислорода и все четыре атома находятся в одной плоскости. В комплексе с глицерином (и в подобных соединениях с другими органическими веществами) координационное число бора равно четырем и он окружен тетраэдрически четырьмя атомами кислорода. Это делает возможным появление оптической активности, которая наблюдалась у многих органических комплексов борной кислоты.

При перегонке водного раствора борной кислоты она улетучивается вместе с парами воды. Этим объясняется ее присутствие в некоторых изверженных породах.

При нагревании борная кислота постепенно теряет воду, напоминая в этом отношении кремневую кислоту. Конечным продуктом дегидратации является окись бора B_2O_3 . В более старой литературе допускалось существование промежуточных соединений — метаборной HBO_2 и тетраборной $H_2B_4O_7$ кислот. Однако эти формулы не представляют определенные химические соединения. Известны соли, соответствующие этим гипотетическим кислотам, хотя некоторые из них, например метабораты, не содержат отдельные ионы BO_2^- , а имеют совершенно другую структуру, как это будет показано ниже.

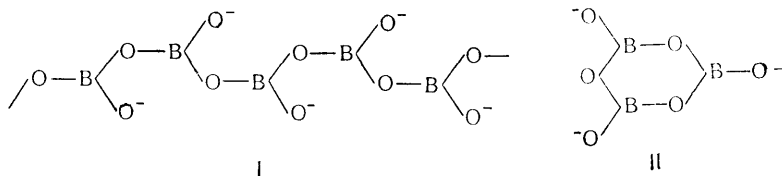
Бораты. По разнообразию своих солей борная кислота напоминает кремневую кислоту. Многие бораты встречаются в природе (стр. 554), другие могут быть получены синтетически. Самыми простыми являются *ортобораты*, которые содержат отдельные ионы BO_3^{3-} с треугольной плоской симметричной структурой. Примером может служить *гамбергит* $Be_2[BO_3 \cdot (OH)]$, кристаллы которого содержат отдельные ионы Be^{2+} , OH^- и BO_3^{3-} .

Только бораты щелочных металлов растворяются в воде, все остальные бораты труднорастворимы. При нейтрализации водного раствора борной кислоты образуются не ортобораты (которые сильно гидролизваны), а соли различного типа в зависимости от природы катиона:



Поскольку борная кислота находится в растворе преимущественно в виде молекул $B(OH)_3$, очевидно, что метаборат- и тетраборат-ионы образуются в результате отщепления воды от нескольких молекул борной кислоты в момент образования кристалла соли. (Соответствующие этим солям свободные кислоты неизвестны.)

Несколько плоских треугольных групп BO_3 могут соединяться между собой через общие вершины, образуя бесконечные цепи I (аналогичные пироксенам; стр. 522) с формулой BO_2^- . Такие ионы содержатся в *метаборате кальция* $Ca(BO_2)_2$. *Метабораты натрия* и *калия* $Na_3B_3O_6$ и $K_3B_3O_6$ содержат циклические ионы типа II.

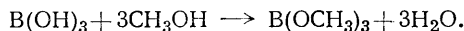


Тетраборат натрия, или *бура*, содержит ионы с общей формулой $B_4O_7^{2-}$, которые состоят, вероятно, из двойных цепей (аналогично амфиболам; стр. 522).

Буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ получают сплавлением борной кислоты с содой. Из воды, в которой она растворяется легко при нагревании и с трудом на холоду, выделяется в крупных бесцветных прозрачных моноклинных кристаллах, выветривающихся в сухой атмосфере. Выше 60° бура кристаллизуется из воды с пятью молекулами воды. Водный раствор буры является сильнощелочным; он поглощает 1 моль CO_2 на 1 моль буры и выделяет этот газ при нагревании. При нагревании бура плавится вначале в своей кристаллизационной воде, которую теряет при 350° , а затем плавится в безводном состоянии при 745° , затвердевая в виде стекла. Расплавленная бура легко растворяет окиси металлов. На этом основано применение буры в лаборатории (перлы буры, см. стр. 440) и промышленности в виде порошка при сварке металлов. Кроме того, бура в больших количествах используется в производстве специальных стекол и эмалей, при дублении и для стирки нежных тканей.

Под *пероксоборатами* понимают обычно соли типа *пероксобуры* $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O$, которые вместо одной молекулы кристаллизационной воды содержат молекулу перекиси водорода. Однако известны также *истинные пероксобораты*, например пероксоборат натрия с эмпирической формулой $NaBO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Вероятно, он содержит линейные полимерные ионы, которые образуются при присоединении перекиси натрия к борной кислоте. Оба типа соединений в водном растворе выделяют H_2O_2 и используются в больших количествах для обесцвечивания тканей.

Эфиры борной кислоты образуются при взаимодействии борной кислоты со спиртами, например с метиловым CH_3OH или этиловым спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с отщеплением воды в присутствии концентрированной серной кислоты:



Метиловый эфир борной кислоты (*триметилборат*) представляет собой бесцветную летучую жидкость (т. кип. 65°), которая с водой легко образует борную кислоту.

Образование этих эфиров используется для качественного определения борной кислоты и боратов. Для этого вещества нагревают с серной кислотой и спиртом и поджигают спирт. Эфиры борной кислоты (а также BF_3) окрашивают пламя в интенсивный зеленый цвет.

Сульфид бора B_2S_3 — белая, стекловидная масса, образующаяся при сильном нагревании бора с парами серы. Он кристаллизуется из PCl_3 , в котором растворяется немного (т. пл. 310°). При гидролизе сульфида бора(III) водой образуются борная кислота и сероводород.

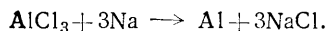
Нитрид бора BN , получение которого было описано на стр. 555, представляет собой белый порошок. При высокой температуре из этого порошка образуются гексагональные кристаллы со всеми свойствами графита — малой твердостью и способностью расслаиваться, но другого цвета. Нитрид бора плавится под давлением при 3000° . При прокаливании на воздухе или в атмосфере водорода он не претерпевает никаких изменений. Эти свойства объясняются необычным строением этого соединения. BN кристаллизуется в решетке графита (стр. 464), в которой половина атомов C замещена атомами B , а вторая половина — атомами N . Следует отметить, что такая структура возможна потому, что два атома (B и N) содержат столько же электронов, что и два атома C . Межатомное расстояние $\text{B} - \text{N}$ в плоскости равно $1,45 \text{ \AA}$, а расстояния между плоскостями, равные $3,35 \text{ \AA}$, близки к соответствующим параметрам графита.

Карбид бора B_4C получают сплавлением окиси бора с углем в электрической печи. При этом образуются черные блестящие кристаллы, очень устойчивые к действию кислорода, хлора и кислот. Карбид бора — самый твердый из известных соединений: он царапает даже алмаз (т. пл. 2350°).

АЛЮМИНИЙ Al

Распространенность в природе. Алюминий по распространенности в земной коре занимает третье место после кислорода и кремния (стр. 27). В очень больших количествах алюминий содержится во многих силикатах, например в *полевых шпатах*, *слюдах* и *роговой обманке* (стр. 517), а также в глинах, образующихся из полевых шпатов при их разрушении под влиянием атмосферных агентов. Особое значение имеют окись и гидроокиси алюминия, к которым относятся Al_2O_3 (*корунд*, *рубин*, *сапфир*), $\text{AlO}(\text{OH})$ (*боксит* и *диаспор*) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*гидраргиллит*). Алюминий содержат и так называемые алюминаты, например *хризоберилл* BeAl_2O_4 и *шпинель* MgAl_2O_4 , а также *криолит* $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$. Большие месторождения криолита найдены в Гренландии.

Металлический алюминий. Алюминий впервые был получен в 1825 г. Эрстедом восстановлением безводного хлорида алюминия амальгамой калия. Спустя два года Вёлер усовершенствовал метод, заменив амальгаму калия металлическим калием, вместо которого позже стали применять металлический натрий:



Следует отметить, что в этой реакции (поскольку алюминий имеет небольшой атомный вес и высокую валентность) 23 г Na дают только 9 г Al .

В 1854 г. Бунзен и независимо от него Сент-Клер Девилль получили алюминий электролизом расплавленного двойного хлорида натрия и алюминия.

Современный промышленный способ получения алюминия состоит в электролизе раствора окиси алюминия в расплавленном криолите с угольными электродами. Температура расплава поддерживается примерно при 1000° за

счет тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока. Расплавленный алюминий собирается на катоде, на дне электролизера. В верхней части электролизера находится анод. Он окисляется выделяющимся при электролизе кислородом с образованием окиси углерода CO, которая сразу же сгорает до CO₂.

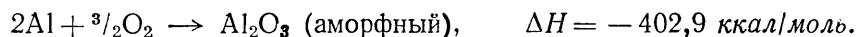
Может показаться, что происходит электролиз окиси алюминия, а криолит Na₃AlF₆ служит лишь растворителем. Однако более вероятно, что механизм реакции другой. Криолит ведет себя как смесь NaF и AlF₃. Из них собственно электролизу подвергается только NaF. Образующийся металлический натрий восстанавливает фторид алюминия до Al и NaF, а фтор освобождает кислород O₂ из Al₂O₃, образуя AlF₃. Так поддерживается почти постоянная концентрация криолита.

Алюминий получают из *боксита* AlO(OH), месторождения которого находятся во Франции, СРР, СССР, США, Индии, Гвиане и в других странах. Природный боксит, однако, недостаточно чистый, и его нельзя непосредственно использовать для электролиза. Основными примесями являются окись кремния(IV), окись железа(III) и окись титана(IV). Чаще всего эти примеси удаляют с помощью способа (Байер, 1880), состоящего в нагревании размолотого боксита в автоклавах с 40%-ным раствором NaOH при 170°. Растворяется только окись алюминия, превращающаяся в алюминат натрия (см. ниже). Раствор фильтруют и разбавляют водой, осуществляя таким образом гидролиз алюмината. Для того чтобы предотвратить образование коллоидного Al(OH)₃, разбавленный раствор передают в смеситель, добавляют к нему небольшое количество кристаллического Al(OH)₃ («затравка») и перемешивают. При этом осаждается 70% содержащейся в растворе гидроокиси алюминия. Образовавшиеся кристаллы (байерит) отфильтровывают, а маточник после упаривания в вакууме используют повторно для извлечения алюминия из боксита. Затем гидроокись алюминия превращают в окись алюминия путем прокаливания при 1200—1400° во вращающихся печах.

Были предприняты многочисленные попытки получить алюминий из силикатов, однако этот способ не нашел широкого применения.

Алюминий — серебристо-белый металл (т. пл. 660°; $d = 2,70$). Кристаллическая решетка алюминия состоит, как и у многих других металлов, из гранцентрированных кубов (см. стр. 579). Теплопроводность алюминия вдвое больше теплопроводности железа и равна половине теплопроводности меди. Его электропроводность намного выше электропроводности железа и достигает 60% электропроводности меди. Прочность при растяжении алюминия намного меньше, чем у других обычных металлов. Алюминий является ковким; он может быть вытянут в очень тонкие листы и проволоку. При температуре около 600° алюминий становится хрупким и легко образует алюминиевый порошок.

Проволока или толстый лист из алюминия в пламени не загорается, так как вследствие их высокой теплопроводности не может быть достигнута температура воспламенения, значительно превышающая температуру плавления. Тонкие листы алюминия сгорают с ослепительным светом. Таким же образом сгорает тонкий алюминиевый порошок при его распылении в пламени. При сгорании алюминия выделяется очень большое количество тепла:

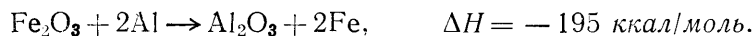


На воздухе алюминий сохраняется удивительно хорошо. Это обусловлено образованием тонкой (почти моноатомной) плотной окисной пленки, которая защищает металл от окисления. Вода не действует на алюминий даже при повышенной температуре. Однако устойчивость к воде заметно падает, если алюминий содержит небольшие количества других металлов. При погружении в раствор хлорида или цианида ртути алюминий покрывается тонким слоем металлической ртути, что значительно увеличивает его химическую активность вследствие образования гальванической пары. Такой «активированный алюминий», или «амальгама алюминия», реагирует с парами воды из атмосферы даже при комнатной температуре, превращаясь в гидроокись алюминия. Его используют в качестве восстановителя, особенно для органических веществ. Восстановительными свойствами обладает также сплав Деварда (стр. 423).

При растворении алюминия в минеральных кислотах образуются соли. К действию таких органических кислот, как разбавленные уксусная и лимонная кислоты, алюминий устойчив на холоду, но не при нагревании. В концентрированной уксусной кислоте он растворяется. Даже раствор хлорида натрия медленно действует на него; поэтому алюминий можно использовать для изготовления лишь определенной кухонной посуды. Алюминий весьма устойчив только по отношению к разбавленной и концентрированной азотной кислоте. Поэтому для хранения и транспортировки этой кислоты используются емкости и цистерны из алюминия. При нагревании до кипения азотная кислота может, однако, внезапно оказывать сильное окислительное действие.

При растворении алюминия в щелочах образуется алюминат натрия и выделяется большое количество водорода.

Вследствие большого сродства к кислороду алюминий является очень хорошим восстановителем окисей металлов (*алюминотермия*):



Опыт. В шамотовый тигель с отверстием в дне помещают тонкий лист железа, чтобы закрыть отверстие. Тигель ставят в закрепленное на штативе кольцо над песчаной баней со слоем песка толщиной не меньше 10 см. В него вносят тщательно перемешанную смесь 1000 г окиси железа(III) и 32 г алюминиевого порошка, предварительно высушенных. Чтобы облегчить зажигание, в отверстие, проделанное в порошке дном пробирки, засыпают смесь 15 г перекиси бария и 7 г магниевых порошка или смесь хлората калия и порошка алюминия (соблюдать осторожность при смешивании!). Зажигание производят, вводя магниевую проволоку в поджигаемую смесь. Тепло реакции расплавляет лист железа, закрывающий отверстие в дне тигля, и расплавленное раскаленное железо вытекает через это отверстие. Оставший шлак (Al_2O_3) царапает стекло, поэтому его можно использовать для резки стекла.

Алюминотермическим методом получают и другие металлы, например марганец, хром и титан, которые не могут быть получены в чистом виде восстановлением их окисей углем вследствие образования карбидов. В алюминотермической реакции выделяется большое количество тепла за очень короткое время, благодаря чему развивается высокая температура. Температура смеси Fe_3O_4 и Al («термитная смесь») достигает 2400°. Выделяющееся тепло раньше использовали для сварки железных рельс.

Алюминий непосредственно взаимодействует с хлором и бромом с выделением большого количества тепла и света. При нагревании до красного каления он реагирует также с иодом и серой. Реакция алюминия с азотом происходит при очень высокой температуре.

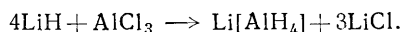
Применение алюминия весьма разнообразно. Из чистого алюминия изготавливают кухонную посуду и промышленные детали; тонкие алюминиевые листы применяют в качестве упаковочного материала. Большие количества алюминия используют как добавки (0,02—0,5%) к расплавленному железу для восстановления окисей, препятствующих хорошей разливке. Сплав алюминия с высокой механической прочностью — *дюралюминий* (3—5% Cu, 1% Mg, 0,5—0,8% Mn) — используется в основном в самолетостроении и для изготовления поршней двигателей внутреннего сгорания. *Силумин* (12—14% Si) идет на изготовление литых деталей. *Магналий (электрон)* (3—20% Mg) хорошо поддается обработке на станке. Другой сплав, содержащий небольшие количества Mg, Mn и Sb, устойчив в соленой воде, поэтому может использоваться в судостроении.

Соединения алюминия с водородом. *Гидрид алюминия*, имеющий формулу полимера $(\text{AlH}_3)_n$, образуется при разложении триметилалюминия при действии электрических разрядов. Это соединение образуется при обработке хлорида алюминия избытком гидрида лития в эфире (см. ниже). Большая склонность молекулы AlH_3 , которая не может быть выделена в свободном состоянии, к полимеризации обусловлена тем, что алюминию, как и бору (см. стр. 555),

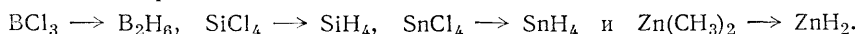
недостает электронов. Полимер гидрида алюминия состоит из слоев, в которых атомы алюминия расположены в вершинах шестиугольников, причем каждый атом алюминия соединен со своими тремя соседями связью из двух атомов водорода, подобно связи в диборане (стр. 556).

Гидрид алюминия весьма чувствителен к кислороду и воде. Он самовоспламеняется на воздухе, а при 100° в вакууме разлагается на алюминий и водород. Подобно диборану, гидрид алюминия дает продукты присоединения с донорными молекулами, например $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Алюмогидрид, или *аланат*, лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ получают из гидрида лития и хлорида алюминия в эфире (Шлезингер, 1947):



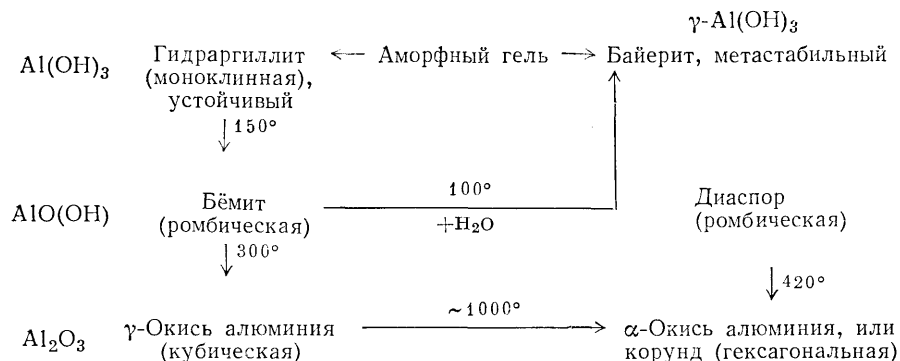
Это соединение представляет собой порошок бело-серого цвета, сравнительно легко растворимый в эфире и устойчивый на воздухе (сухом) и при нагревании до 180°. Комплексный ион AlH_4^- образуется из AlH_3 в результате присоединения одного иона гидрида H^- , электроны которого дополняют октет алюминия. Алюмогидрид лития за короткое время приобрел большое значение как восстановитель (обычно в эфире). С участием этого соединения можно осуществлять такие реакции, как



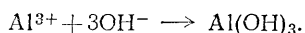
Кроме того, он широко используется в органической химии, поскольку восстанавливает, не гидрируя двойную связь $\text{C}=\text{C}$, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и кислоты до спиртов и нитрилы до аминов.

Известны и другие подобные соединения, например $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ (который получается как и $\text{Li}[\text{AlH}_4]$), $\text{Ca}[\text{AlH}_4]_2$, $\text{Ti}[\text{AlH}_4]_4$ и т. д.

Оксид и гидроксиды алюминия. Известны *оксид алюминия* Al_2O_3 , *неполная гидроксид алюминия* $\text{AlO}(\text{OH})$ и *гидроксид алюминия* $\text{Al}(\text{OH})_3$. Каждая из них встречается в двух кристаллических формах. Соотношения между ними указаны на следующей схеме:



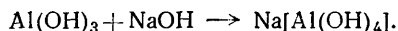
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ осаждается в виде объемистого бесцветного прозрачного геля при добавлении оснований, например NH_3 , NaOH или Na_2CO_3 , к растворам солей алюминия:



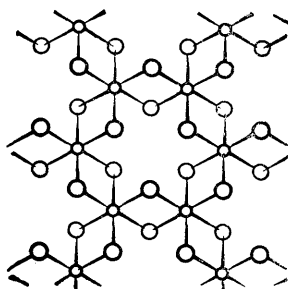
В воде она практически нерастворима, но образует коллоидную суспензию, если вскоре после осаждения удалить электролиты путем промывания или повторной декантацией чистой водой (стр. 541).

Гидроксид алюминия — слабое основание; соприкасающаяся с ней вода не содержит ионы OH^- . Однако гель гидроксиды алюминия легко растворяется в разбавленных кислотах и образует соли алюминия, которые содержат гидратированный ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

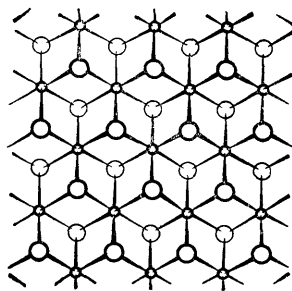
Гель гидроокиси алюминия растворяется также в щелочах (но не в слабых основаниях, например в NH_3), образуя *алюминаты*. Следовательно, она обладает и слабыми кислотными свойствами (амфотерное соединение). Ранее предполагалось образование иона AlO_3^{3-} . В действительности гидроокись алюминия присоединяет гидроксильный ион, образуя ион тетрагидроксиалюмината:



Подобным образом могут присоединяться два или три иона OH^- с образованием ионов $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Строение последних было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов солей кальция и бария. Поскольку кислотные свойства гидроокиси алюминия выражены слабо, алюминаты сильно гидролизваны даже в концентрированных растворах, а при большом разбавлении гидролиз становится полным. Так, разбавленный раствор алюмината натрия имеет электропроводность, равную электропроводности раствора NaOH той же концентрации. Вследствие этого допускается,



Р и с. 159. Двойной слой OH -групп и атомы Al , расположенные между этими группами в кристалле гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (идеализированная решетка).
○ OH -группы; ○ атомы Al .



Р и с. 160. Двойной слой в кристалле $\text{Mg}(\text{OH})_2$, подобный слою, изображенному на рис. 159. Атомы H в OH -группах не показаны.

что в таком растворе гидроокись алюминия находится в коллоидном состоянии, пептизированная едким натром (стр. 551). Это подтверждается и тем, что из разбавленных растворов алюминатов щелочных металлов гидроокись алюминия кристаллизуется при 50° в виде байерита (см. выше); очень слабые кислоты, например CO_2 , естественно, осаждают из растворов алюминатов только $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В геле $\text{Al}(\text{OH})_3$ молекулы соединены друг с другом водородными связями. Этот гель неустойчив. При его хранении, а еще быстрее при слабом нагревании происходит так называемое старение, которое выражается прежде всего заметным уменьшением растворимости в кислотах. Это объясняется кристаллизацией в виде гидраргиллита. Под названием «гель окиси алюминия», или «активированная окись», понимают полученные самыми различными промышленными способами, но дегидратированные на конечной стадии при $200\text{--}400^\circ$ аморфные гели. Эти гели имеют очень большую внутреннюю поверхность, легко поглощают пары воды и другие вещества, поэтому их используют в качестве катализаторов в некоторых органических реакциях.

Гидраргиллит, или *гиббсит*, $\text{Al}(\text{OH})_3$ встречается в природе в виде минерала. Он может быть получен и искусственно путем нагревания слабоаммиачной водной суспензии геля $\text{Al}(\text{OH})_3$ в течение 15 суток при 100° или быстрым осаждением с помощью CO_2 из раствора алюмината натрия при кипении. Гидраргиллит растворяется в кислотах лишь при нагревании.

Гидраргиллит кристаллизуется в слоистой решетке (рис. 159). Слой состоит из двух плоскостей атомов кислорода (вернее ионов OH^-) с ионами Al^{3+} между ними. Каждый атом Al окружен октаэдрически шестью атомами O . Для сравнения приводится подобный двойной слой решетки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 160). В этой решетке каждый ион металла также окружен шестью атомами O . (Такая решетка встречается у многих соединений состава MgX_2 , например у CdI_2 и PbI_2 ; рис. 52, стр. 121.)

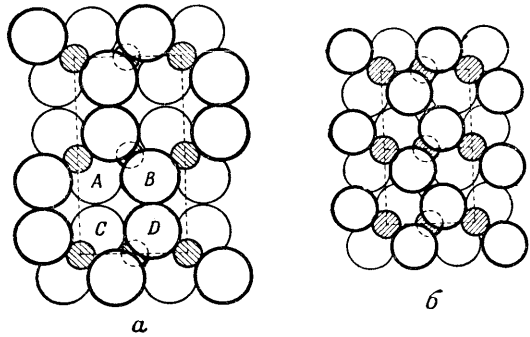
Следует отметить, что числа атомов O на рис. 159 и 160 одинаковы, но число атомов Al меньше числа атомов Mg (соотношение 2 : 3). Чтобы понять эти структуры, нужно

учесть, что в $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ соответствующие двойные слои атомов О имеют одно и то же расположение, характерное для компактной структуры, состоящей из одинаковых сфер (рис. 144). Между двумя слоями подобной структуры (рис. 162) находятся два вида пустот: одни расположены между четырьмя сферами (тетраэдрические пустоты), а другие — между шестью сферами (октаэдрические пустоты). Ионы Mg^{2+} занимают все октаэдрические пустоты между двумя плоскостями, а ионы Al^{3+} — только $\frac{2}{3}$ этих пустот.

Между структурами гидроокисей алюминия и магния имеется и другое важное различие, как это видно из рис. 161: в $\text{Al}(\text{OH})_3$ каждый атом О одного слоя соприкасается с ато-

Рис. 161. Кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3$ (а) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (б).

Перпендикулярные разрезы через три лежащих друг над другом слоя типа структур, представленных на рис. 159 и 160.



мом О соседнего слоя, тогда как в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ каждый атом О проникает в пустоту между тремя атомами О соседнего слоя. Это различие в строении обусловлено тем, что в решетке $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуются направленные водородные связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O} - \text{H}$, а в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ таких связей нет. Атомы Н не могут быть обнаружены рентгеноструктурным методом, но при измерении межатомных расстояний удалось установить, что между атомами А, В, С, D существуют водородные связи как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении.

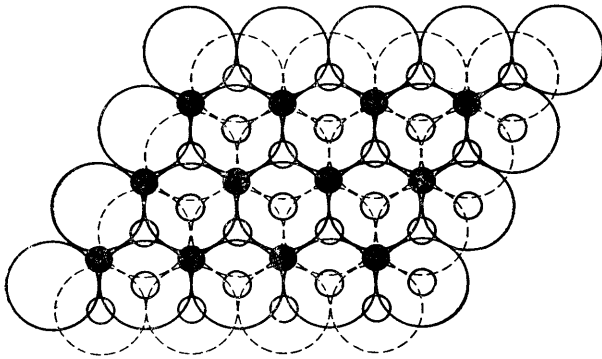


Рис. 162. Плотная упаковка одинаковых сфер, расположенных двумя слоями, с пустотами между ними, занятыми более мелкими сферами. Заметны тетраэдрические и октаэдрические пустоты.

○ тетраэдрические пустоты; ● октаэдрические пустоты.

Диаспор и *бёмит*, имеющие состав $\text{AlO}(\text{OH})$, встречаются в природе как минералы. Боксит содержит бёмит, аморфный $\text{AlO}(\text{OH})$ и неполную гидроокись железа(III). Бёмит может быть получен искусственно при нагревании геля гидроокиси алюминия с водным раствором аммиака при 200° . Диаспор также был получен в лаборатории. Бёмит растворяется в концентрированной соляной кислоте лишь с трудом, диаспор совсем не растворяется.

Смесь $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая получается при прокаливании гидроокиси, растворяется в кислотах тем труднее, чем выше температура прокаливания.

Оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ встречается в природе в виде минерала *корунда*. Корунд состоит из крупных бесцветных или желтоватых гексагональных кристаллов (т. пл. 2050° ; $d = 4,10$; твердость 9). *Сапфир* представляет собой корунд, окрашенный следами окисей титана и железа в голубой цвет, *рубин* — корунд, красную окраску которому придают окиси хрома. Эти драгоценные камни могут быть получены и искусственно по методу Верней, который состоит в расплавлении окиси алюминия в водородном пламени или в электрической дуге таким образом, чтобы расплавленные капли падали на острие глиняного конуса, где образуются большие монокристаллы, почти

не отличающиеся от природных. Примечательно, что стеклообразная Al_2O_3 при этом не образуется.

Оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ образуется при слабом прокаливании (300°) гидроокиси и кристаллизуется в кубической системе. Как и корунд, она совершенно нерастворима в кислотах, но переходит в растворимые соли при сплавлении с гидросульфатом калия, с которым образует квасцы, или с едким натром, с которым образует алюминат натрия.

Большая твердость корунда используется в технике для различных целей (например, рубиновые камни применяются в часовом производстве). Загрязненный кварцем и окисью железа природный корунд, известный под названием *наждака*, используют для полировки металлов и изготовления точильных камней. Для тех же целей в настоящее время используется окись алюминия, нагретая в электрических печах до температуры плавления.

Так называемые β - и δ -формы окиси алюминия не являются определенными веществами и не имеют точного состава Al_2O_3 .

В кристаллической решетке α -окиси алюминия (корунд) каждый атом алюминия окружен октаэдрически на равных расстояниях шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами алюминия. В противоположность тому как считали раньше, молекулы Al_2O_3 не обнаружены. Эта структура соответствует плотной гексагональной решетке, в которой отдельные октаэдрические пустоты заняты ионами алюминия. Прочность решетки обусловлена электрическим притяжением между ионами.

γ -Оксид алюминия кристаллизуется в такой же решетке, но в этом случае ионы O^{2-} образуют плотную кубическую структуру.

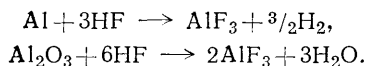
Смешанные окиси алюминия и других металлов. Шпинель $MgAl_2O_4$ является представителем группы минералов, образующих изоморфную серию (кубические кристаллы). В этих минералах магний может быть замещен другими двухвалентными металлами (Fe, Zn, Mn), а алюминий — другими трехвалентными металлами (Fe, Cr), как, например, в *ганите* $ZnAl_2O_4$, *герцините* $FeAl_2O_4$, *плеонасте* $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$ и *пикотите* $(Fe, Mg)(Al, Cr, Fe)_2O_4$. Эти соединения могут быть получены и искусственно сплавлением соответствующей смеси окисей. Шпинели совершенно нерастворимы в кислотах.

Ранее считали, что шпинели представляют собой алюминаты. Однако при рентгеноструктурном исследовании не обнаруживаются группы AlO_4 или AlO_3 , а решетка шпинелей содержит плотную кубическую упаковку ионов O^{2-} , такую, как в γ -окиси алюминия, в которой ионы Al^{3+} и Mg^{2+} частично замещены эквивалентным числом соответственно двухвалентных и трехвалентных ионов.

В большинстве соединений с кислородом координационное число алюминия равно шести, но, как было показано выше, его координационное число может быть равно четырем и даже может иметь необычное значение, равное пяти. Это объясняется тем, что соотношение ионных радиусов Al^{3+} и O^{2-} (или OH^- , радиус которого мало отличается от радиуса иона O^{2-}) равно 0,36, т. е. оно несколько меньше предельного соотношения ионных радиусов для октаэдрической координации (см. табл. 65, стр. 459).

Галогениды алюминия. Соединения алюминия с галогенами AlX_3 существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. В то время как фторид алюминия имеет ионную структуру, а бромид и иодид во всех агрегатных состояниях состоят соответственно из молекул Al_2Br_6 и Al_2I_6 , хлорид алюминия имеет ионную структуру в твердом состоянии, но в газообразной фазе состоит из молекул Al_2Cl_6 .

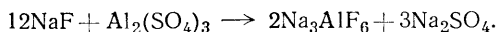
Фторид алюминия AlF_3 получают при пропускании безводного фтористого водорода над алюминием или окисью алюминия при повышенной температуре:



Фторид алюминия представляет собой белый порошок (т. пл. 1290°), нерастворимый в воде, кислотах и щелочах. Он имеет очень прочную кристаллическую решетку, которая состоит из ионов F^- с приблизительно плотной упаковкой и ионов Al^{3+} , занимающих отдельные октаэдрические пустоты между анионами.

Фторид алюминия образует с фторидами щелочных металлов *комплексные фтороалюминаты* с общими формулами $M[AlF_4]$, $M_2[AlF_5]$ и $M_3[AlF_6]$ (где M — ион одновалентного металла). К их числу относится минерал *криолит*,

который получают в промышленности из фторида натрия и сульфата алюминия:

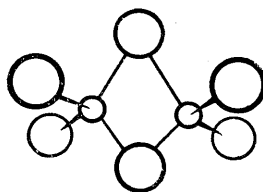


Температура плавления криолита сравнительно невысокая (примерно 1000°). Благодаря этому расплав криолита используется при получении алюминия путем электролиза.

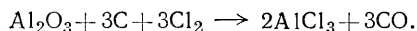
Ион $[\text{AlF}_6]^{3-}$ обладает структурой правильного октаэдра с шестью атомами фтора в вершинах. Во всех фтороалюминатах, как и во фториде алюминия, координационное число алюминия равно шести. При рентгеноструктурном исследовании фтороалюминатов таллия(I) было найдено, что в TlAlF_4 и Tl_2AlF_5 анионы имеют полимерное строение и состоят из октаэдров с ребрами (2F), обобществленными с двумя соседними тетраэдрами.

Безводный хлорид алюминия AlCl_3 образуется при слабом нагревании алюминия в токе хлора или хлористого водорода (экзотермическая реакция,

Р и с. 163. Структура молекул хлорида, бромида и иодида алюминия в парообразном состоянии.

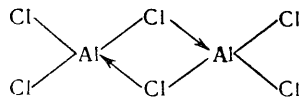


сопровождающаяся воспламенением) или при сильном нагревании смеси окиси алюминия и угля с хлором:



Хлорид алюминия образует бесцветные кристаллы [часто окрашенные в желтый цвет хлоридом железа(III)], которые возгоняются при атмосферном давлении при 183° и плавятся под давлением (в закрытой трубке) при $192,6^\circ$.

В газообразном состоянии хлорид алюминия состоит из молекул Al_2Cl_6 (которые обратимо диссоциируют на молекулы AlCl_3 только при 800°). С помощью метода дифракции электронов было установлено, что связь между молекулами AlCl_3 осуществляется через два атома Cl, которые образуют с двумя атомами Al ромб со сторонами $2,21 \text{ \AA}$ (и углами между связями Cl — Al — Cl 80°). Каждый атом хлора участвует в образовании связей двумя неподеленными парами электронов, дополняя таким образом октеты атомов алюминия (молекулярные орбитали, возникающие при перекрывании трех атомных орбиталей, аналогичны молекулярным орбитальям диборана). Остальные четыре атома Cl расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости ромба, на расстоянии $2,06 \text{ \AA}$ от атомов Al (рис. 163).

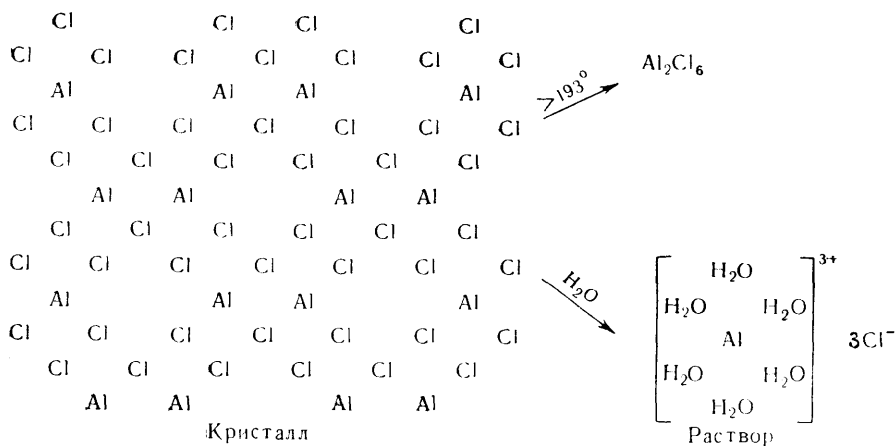


Молекула хлорида алюминия
 Al_2Cl_6

Таким образом, координационное число алюминия в молекуле Al_2Cl_6 равно четырем (как и в неустойчивом хлороалюминате натрия NaAlCl_4 , который образуется в расплаве хлорида алюминия с хлоридом натрия). Несмотря на то что его структура не установлена окончательно, весьма вероятно [по аналогии со структурами других галогенидов, в том числе хлорида железа(III)], что решетка хлорида алюминия имеет преимущественно ионный характер, в которой каждый атом алюминия окружен шестью атомами хлора. В кристалле не различаются молекулы Al_2Cl_6 . Эта структура образуется в результате

химического превращения, состоящего в разрыве связей и перегруппировке атомов во время плавления. В расплавленном состоянии (под давлением) хлорид алюминия состоит из молекул Al_2Cl_6 . Доказательством этого является большая теплота плавления хлорида алюминия (19,2 ккал/моль AlCl_3) по сравнению с теплотой плавления бромида алюминия, равной 5,4 ккал/моль. Поскольку бромид алюминия в кристаллическом состоянии также состоит из молекул Al_2Br_6 (как и иодид алюминия), при его плавлении энергия затрачивается только на разрыв вандерваальсовых связей между этими молекулами.

Растворение хлорида алюминия, как и плавление, представляет собой химический процесс. Хлорид алюминия нерастворим в таких жидкостях,



Р и с. 164. Превращения хлорида алюминия при испарении и растворении в воде.

как сероуглерод и углеводороды. Он растворяется только в растворителях, молекулы которых содержат неподеленные пары электронов, способные дополнять октет алюминия [например, в диэтиловом эфире, с которым хлорид алюминия образует комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]. В эфирном растворе хлорид алюминия имеет кажущийся молекулярный вес (измеренный эбулиоскопически) AlCl_3 в соответствии с требованиями к образованию этого комплекса. Бромид алюминия растворим также в инертных растворителях, например в бензоле, причем растворы содержат молекулы Al_2Br_6 .

Хлорид алюминия сильно дымит на воздухе вследствие взаимодействия с водой. Брошенный в воду хлорид алюминия реагирует с выделением большого количества тепла, шипит, как раскаленное железо, и быстро растворяясь. Раствор содержит ионы Cl^- и ионы гидратированного алюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Такой же раствор образуется при растворении алюминия в соляной кислоте. При упаривании раствора получается гексагидрат хлорида алюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Из этого гидрата уже нельзя регенерировать безводный хлорид алюминия, поскольку при нагревании выделяется HCl и образуются $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 и основные хлориды алюминия. Несмотря на то что между ионом алюминия и водой, вероятно, существует лишь ион-дипольное притяжение (стр. 106), большая устойчивость иона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ объясняется огромной теплотой гидратации иона Al^{3+} , намного превышающей теплоты гидратации ионов элементов I и II групп периодической таблицы (стр. 92). Соотношения между различными формами хлорида алюминия схематически показаны на рис. 164.

Водный раствор хлорида алюминия (а также и растворы других солей алюминия) имеет кислую реакцию. Это свойство можно использовать для количественного титрования раствором едкого натра с метилоранжем в качестве индикатора (см. стр. 263).

Хлорид алюминия широко используется в органической химии в качестве катализатора (в реакции Фриделя — Крафтса). Его каталитическое действие обусловлено описанным выше недостатком электронов в молекуле $AlCl_3$.

Бромид алюминия Al_2Br_6 образует бесцветные кристаллы (т. пл. 97° ; т. кип. 265°), которые могут быть очищены перегонкой. *Иодид алюминия* Al_2I_6 имеет температуру плавления 191° и температуру кипения 382° . Оба галогенида энергично взаимодействуют с водой.

Соли алюминия с неорганическими кислородными кислотами легко растворимы в воде (за исключением фосфата). Водные растворы солей являются кислыми вследствие гидролиза и имеют вязущий вкус. *Сульфат алюминия* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в больших количествах используется в бумажном производстве для склеивания целлюлозных волокон, так как он образует коллоидную соль алюминия с органическими кислотами, содержащимися в добавляемой в виде пасты канифоли. С этой же целью используются *квасцы* (стр. 387).

Соли алюминия со слабыми кислотами сильно гидролизуются в воде (см. ацетат алюминия, стр. 495).

Другие соединения алюминия. *Сульфид алюминия* Al_2S_3 получают при нагревании расплавленного металлического алюминия с парами серы. В водной среде он неустойчив и гидролизуеться в $Al(OH)_3$ и H_2S (см. стр. 372).

Нитрид алюминия AlN получают при нагревании алюминия в атмосфере азота до красно-белого каления или из окиси алюминия, угля и азота также при высокой температуре в электрической печи. Вещество имеет очень устойчивую кристаллическую решетку вюрцита (стр. 698), в которой атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями, образуют тетраэдр. При нагревании при атмосферном давлении нитрид азота разрушается при температуре несколько ниже температуры плавления; в закрытом сосуде примерно при 4 атм температура плавления равна 2200° . При нагревании в автоклаве с едким натром он образует алюминат натрия и аммиак. *Фосфид алюминия* AlP — также ковалентное соединение, которое кристаллизуется в решетке цинковой обманки. (Карбид алюминия, имеющий ионную структуру, описан на стр. 501.)

ГАЛЛИЙ Ga, ИНДИЙ In, ТАЛЛИЙ Tl

Элементы галлий, индий и таллий распространены по всему земному шару, но они нигде не встречаются в больших количествах. Галлий и индий даже могут быть отнесены к редким элементам. При их открытии важную роль сыграл спектральный анализ. В природе галлий, индий и таллий иногда сопутствуют цинку в некоторых цинковых обманках; таллий содержится в некоторых пиритах. Бокситы часто содержат немного галлия. Таллий встречается в силикатах.

Согласно их положению в периодической таблице, галлий, индий и таллий трехвалентны. В отличие от бора и алюминия галлий может быть также двухвалентным, индий — одно- и двухвалентным, а таллий — одновалентным (см. табл. 70, стр. 554). Галлий и индий в низших степенях окисления менее устойчивы, чем в трехвалентном состоянии. В своих трехвалентных соединениях галлий и индий во многом похожи на алюминий. Их гидроксиды, как и гидроксиды алюминия, амфотерны, а их соли в водных растворах гидролизуются. Оба металла образуют квасцы, изоморфные алюминиевым квасцам (стр. 387). Таллий в одновалентном состоянии более устойчив, чем в трехвалентном. В трехвалентном состоянии он сильно отличается от алюминия.

Теплоты образования окисей галлия, индия и таллия намного меньше теплоты образования окиси алюминия (стр. 563). По этой причине эти элементы легко получают в металлическом состоянии при восстановлении окисей, например, водородом или при электролизе водных растворов солей. Металлы имеют необычно низкие температуры плавления ($Ga 30^\circ$, $In 156^\circ$

и Tl 303°) и малую твердость. Таллий ($d = 11,8$) во многом похож на свинец, но более мягок и имеет меньшую прочность при растяжении, чем свинец. Таллий имеет блестящий белый свежий срез, но при хранении на воздухе он покрывается тонкой окисной пленкой серого цвета.

Соединения галлия. Хлорид галлия $GaCl_3$ образуется при нагревании металла в токе хлора. Вследствие низкой температуры кипения (т. кип. 215°; т. пл. 75°) он легко перегоняется и таким путем может быть очищен от других хлоридов. Несколько выше температуры кипения плотность паров хлорида галлия соответствует двойной молекуле Ga_2Cl_6 ; при 600° газ состоит из молекул $GaCl_3$. По реакции с водой, а также по каталитическому действию на органические вещества хлорид галлия(III) во многом напоминает $AlCl_3$.

Гидроокись галлия $Ga(OH)_3$ выпадает в виде бесцветного студенистого осадка из растворов солей галлия при их обработке щелочами. Она растворяется как в кислотах, так и в основаниях, даже в таких слабых, как водный раствор аммиака. При прокаливании гидроокиси, а также солей летучих кислородных кислот (сульфатов, нитратов) образуется окись галлия Ga_2O_3 — белый порошок, который по своей нерастворимости в кислотах сходен с Al_2O_3 .

Сульфат галлия $Ga_2(SO_4)_3$, как и сульфат алюминия, кристаллизуется с 18 молекулами воды. Сульфид галлия Ga_2S_3 — соединение желтоватого цвета — образуется при пропускании тока H_2S над Ga_2O_3 при 700°. Из галлия и серы образуется сульфид галлия GaS .

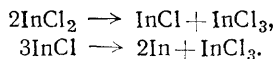
Из соединений двухвалентного галлия лучше других известны галогениды, например хлорид галлия $GaCl_2$. Его получают при нагревании хлорида $Ga(III)$ с металлическим галлием (т. пл. 164°; т. кип. 535°). В отличие от хлорида галлия(III) он в расплавленном состоянии проводит электрический ток и, следовательно, является ионным соединением. Окись галлия GaO образуется при частичном восстановлении Ga_2O_3 водородом при красном калении. Соединения двухвалентного галлия склонны к окислению до трехвалентного состояния, поэтому они являются сильными восстановителями.

Соединения индия. Хлорид индия $InCl_3$ (возгоняется при 418°; т. пл. 586°) получают прямым взаимодействием элементов. Плотность его паров при 800° соответствует простой формуле $InCl_3$. Как и $AlCl_3$, в воде хлорид индия(III) растворяется с шипением и выделением большого количества тепла.

Гидроокись индия $In(OH)_3$ выпадает в виде студенистого осадка из растворов солей индия при добавлении щелочей или аммиака. Она растворяется и в кислотах, и в основаниях, но из последних растворов через некоторое время выпадает в виде более трудно растворимой кристаллической формы $In(OH)_3$.

При прокаливании гидроокись индия превращается в окись In_2O_3 — соединение желтоватого цвета, которое образуется таким же путем из сульфата и нитрата. Сульфид индия In_2S_3 образуется при пропускании H_2S через слабокислые растворы солей индия в виде желтого осадка, который при длительном кипячении с разбавленной кислотой переходит в красную модификацию. Желтая форма легко растворяется, красная — труднорастворима в HNO_3 .

Хлорид индия $InCl_2$ получают при нагревании металлического индия в токе HCl в виде желтого плава, застывающего в бесцветные кристаллы. Приведенная выше формула была проверена путем измерения плотности паров при 1200°. Меньшая устойчивость дзухвалентного индия по сравнению с трехвалентным видна из следующей реакции окисления — восстановления, которая протекает в присутствии воды:



Хлорид индия $InCl$, который образуется на первой стадии приведенной выше реакции, неустойчив и диспропорционирует на $InCl_3$ и металличе-

ский индий. Однако хлорид индия(I) можно получить сухим путем, пропуская пары InCl_2 над нагретым металлическим индием. Он образует красноватые кристаллы, которые диспропорционируют в присутствии воды.

Соединения таллия. Таллий (открытый Уильямом Круксом в 1836 г.) легко растворяется в азотной кислоте и несколько труднее — в серной кислоте, напоминая этим серебро. Таким путем образуется *нитрат таллия* TlNO_3 и *сульфат таллия* Tl_2SO_4 . Оба соединения являются кристаллическими и бесцветными. Галоген-ионы с водными растворами этих солей образуют *галогениды одновалентного таллия* TlCl , TlBr и TlI в виде нерастворимых творожистых осадков, напоминающих галогениды серебра. Они кристаллизуются в решетке иодида цезия (стр. 115). *Хлорид таллия(I)* бесцветен, бромид имеет желтоватую окраску, а иодид встречается в двух формах — желтой и красной. *Фторид таллия* TlF , как и фторид серебра, легко растворяется в воде. *Сульфид таллия* Tl_2S — соединение черного цвета; он выпадает в осадок при пропускании H_2S через слабокислые растворы солей таллия, подобно Ag_2S .

Другие соединения одновалентного таллия больше похожи на соответствующие соединения щелочных металлов. Так, *гидроокись таллия* TlOH , которая образуется при обработке раствора сульфата таллия рассчитанным количеством гидроокиси бария, во многих отношениях напоминает NaOH и KOH . В воде и спирте гидроокись таллия легко растворяется, давая щелочную реакцию. При упаривании раствора образуются желтые кристаллы гидроокиси таллия. Однако в отличие от щелочей при нагревании до 100° она легко теряет воду и превращается в гигроскопичную *окись таллия* Tl_2O (т. пл. 300°). Пропуская CO_2 через раствор гидроокиси таллия, получают карбонат таллия, который, подобно карбонатам щелочных металлов, легко растворяется в воде, давая щелочную реакцию (т. пл. 272°). При нагревании до более высоких температур он разлагается с выделением CO_2 .

Соединения трехвалентного таллия легко восстанавливаются до соединений одновалентного таллия и поэтому имеют окислительные свойства. *Хлорид таллия* TlCl_3 получают из TlCl путем обработки хлорной водой. При упаривании полученного раствора образуются кристаллы $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые теряют воду при хранении в эксикаторе над H_2SO_4 , отличаясь этим от хлорида алюминия. Хлорид таллия(III) обладает склонностью образовывать комплексы. Например, при добавлении KCl он образует *хлороталлат (III) калия* $\text{K}_3[\text{TlCl}_6]$. Представляет интерес хлороталлат (I) одновалентного таллия $\text{Tl}_3[\text{TlCl}_6]$, который образуется при неполном окислении хлорида таллия(I) хлорной водой. *Бромид таллия* TlBr_3 менее устойчив, чем соответствующий хлорид, однако он образует устойчивые, хорошо кристаллизующиеся бромоталлаты. *Иодид таллия* TlI_3 существует только в растворе в равновесии с Tl^+I_3^- , содержащим одновалентный ион I_3^- (стр. 348).

Гидроокись таллия(III) образуется при действии аммиака на растворы солей таллия(III) в виде объемистого красно-коричневого осадка, растворимого в кислотах. Он легко теряет воду при высушивании и даже при кипячении во взвешенном состоянии в воде и переходит в окись таллия Tl_2O_3 — аморфное соединение темно-коричневого цвета. Выше 100° окись таллия(III) начинает выделять кислород, превращаясь при нагревании до температуры красного каления в Tl_2O .

Сульфат таллия(III) кристаллизуется в виде кислого сульфата $\text{TlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при растворении окиси таллия(III) в разбавленной серной кислоте. Возможно, это соединение имеет строение дисульфатоталлиевой кислоты $\text{H}[\text{Tl}(\text{SO}_4)_2]$. Соответствующие соли щелочных металлов хорошо кристаллизуются тоже с $4\text{H}_2\text{O}$ (а не с $12\text{H}_2\text{O}$, как квасцы). Соединения таллия токсичны. Сульфат таллия(III) используется как крысиный яд.

Соединения таллия окрашивают пламя в светло-зеленый цвет (линия в спектре при $\lambda = 5350 \text{ \AA}$). Это используется для аналитического определения Tl .

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Из элементов III группы (B, Al, Ga, In, Tl) только бор имеет неметаллический характер. Этот элемент как в свободном состоянии, так и в соединениях несколько напоминает кремний. Алюминий и остальные элементы III группы обладают металлическими свойствами. Следовательно, различие между первым и остальными элементами выражено, как и в IV группе, где также наблюдается заметное различие в уменьшении электроотрицательности при переходе от самого легкого к самому тяжелому элементу.

Поведение элементов III группы хорошо объясняется строением электронной оболочки атомов. Эти атомы содержат в своей валентной оболочке три электрона: два на *s*-орбитали и один на *p*-орбитали. Заполнение внешней оболочки пятью электронами с образованием отрицательного иона, имеющего электронную конфигурацию ближайшего в периодической таблице инертного газа, невозможно, поскольку заряд ядра недостаточен для связывания такого большого числа электронов. Наоборот, могут быть отданы три валентных электрона с образованием положительных ионов (которые у Ga, In и Tl не имеют электронной конфигурации инертного газа). Поэтому алюминий и остальные элементы III группы образуют преимущественно положительные трехвалентные ионы и, следовательно, обладают металлическим характером. (Вследствие своего сравнительно малого объема и большого заряда ион алюминия сильно гидратирован.)

Только бор ведет себя иначе. При потере трех валентных электронов должен образоваться ион B^{3+} с тем же электронным строением, что и гелий. Поскольку этот ион имеет очень малый объем, но большой заряд, он привел бы к таким сильным деформациям соседних анионов, что связи с ними были бы ковалентными. Поэтому положительные ионы бора не существуют. (По этой же причине углерод тоже не способен образовывать положительные ионы, см. стр. 470.) Наоборот, бор обладает почти исключительной способностью образовывать ковалентные связи. С другой стороны, малая склонность к образованию иона B^{3+} приводит к тому, что гидроксид бора $B(OH)_3$ имеет не основные, а лишь слабые кислотные свойства.

Сравнительно слабый кислотный характер гидроксида алюминия обусловлен другой причиной — тем, что координационное число алюминия может быть больше (4 или 6), чем валентность. По этой причине алюминий образует гидроксид-анионы. Подобное явление наблюдается и у других гидроксидов металлов, например $Sn(OH)_4$ и $Sb(OH)_5$ (стр. 452—453). По отношению к кислороду бор имеет координационное число, равное трем, чем напоминает углерод и азот, которые относятся к тому же горизонтальному ряду.

Ковалентные соединения элементов III группы содержат в своей внешней оболочке только шесть электронов. Они являются соединениями с недостатком электронов, что определяет их способность образовывать координационные соединения с молекулами, содержащими неподеленные пары электронов, или при отсутствии таких молекул димеризоваться (стр. 555, 564). Подобные явления наблюдаются у галогенидов бора и алюминия (за исключением фторида алюминия, который представляет собой ионное соединение вследствие большей электроотрицательности фтора). Структурные аномалии гидридов бора также вызваны способностью атома бора дополнять электронную оболочку до октета.

Двойные связи у бора редки, однако возможны, например в боразоле $B_3N_3H_6$, но не в соединениях с кислородом. Остальные элементы III группы не образуют двойных связей.

Химические свойства таллия, во многом отличающиеся от свойств остальных элементов III группы, удовлетворительно объясняются тем, что *6p*-электроны валентной оболочки отрываются гораздо легче, чем *6s*-электроны.

10. МЕТАЛЛЫ

А. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Введение. В твердом состоянии металлы отличаются от всех остальных веществ (как простых, так и соединений) своими характерными свойствами—очень высокими *теплопроводностью* и *электропроводностью*, почти полной *непрозрачностью* и высокой отражательной способностью по отношению к видимому свету благодаря так называемому *металлическому блеску*. Металлы характеризуются также тем, что только в исключительно редких случаях образуют гомогенные смеси или растворы с неметаллическими веществами, но они способны образовывать смеси с другими металлами (сплавы). Сплавы также имеют металлические свойства.

Кроме того, металлы обладают специфическими *механическими свойствами*. Они более или менее *ковкие*, а некоторые из них имеют большую *прочность при растяжении или при сжатии*.

В жидком состоянии металлам присуще большинство из перечисленных выше свойств, исчезающих для газообразного состояния. Пары металлов прозрачны (например, пары ртути, которые к тому же и бесцветны) и не проводят электрический ток. С другими газами они смешиваются в любых отношениях. Следовательно, металлические свойства связаны с твердым и жидким состоянием.

Пары металлов одноатомны, что следует из отношения атомных теплоемкостей C_p/C_v (стр. 45) и из определения плотности паров. Только для паров щелочных металлов была замечена слабая ассоциация в двухатомные молекулы. Пары натрия при температуре, несколько превышающей температуру кипения (883°), и атмосферном давлении содержат примерно 16% молекулы Na_2 .

Металлы могут вытеснять водород из кислот, образуя соли, в которых они содержатся как положительные ионы. В периодической таблице металлы расположены в левой нижней части. Число элементов с металлическими свойствами превышает число неметаллов. Переходные элементы, лантаниды и актиниды являются металлами.

Свободные электроны в металлах. Самым замечательным свойством металлов является легкость, с которой они проводят электрический ток. Металлы имеют не только более высокую удельную электропроводность, чем электролиты, но и другой механизм переноса электрического тока. Электрический ток проходит через металл без переноса вещества, в то время как через электролиты ток переносится ионами.

Электропроводность электролитов возрастает с повышением температуры, поскольку увеличивается подвижность ионов. Наоборот, электропроводность металлов возрастает с уменьшением температуры, достигая больших значений при низких температурах. Вблизи абсолютного нуля некоторые металлы не оказывают сопротивления прохождению тока (сверхпроводимость).

Электропроводность металлов давно приписывали *свободным* или очень подвижным *электронам* в металле. Присутствие последних делает невозможным установление электрического поля внутри самого металла. Разность потенциалов, которая появляется при приложении э. д. с. к концам металлического проводника, мгновенно компенсируется перемещением электронов.

Электрическое поле передается металлам со скоростью, близкой к скорости света. Электрический ток начинает проходить через металл по всей длине цепи в момент ее замыкания. (Это не означает, что скорость электронов в металле имеет порядок скорости света. Электроны движутся значительно медленнее. Точно так же в трубе, наполненной водой, ударная волна при открывании вентиля распространяется в жидкости со скоростью звука, в то время как скорость воды значительно меньше.)

Присутствие свободных электронов проявляется и в других явлениях. Так, при высоком напряжении электроны покидают поверхность металла в виде катодных лучей (стр. 64). Раскаленные металлы также испускают электроны (стр. 73).

Непрозрачность металлов также обусловлена присутствием свободных электронов. Свет проходит через прозрачные вещества (которые никогда не проводят электрический ток, т. е. через неметаллы, соли, ковалентные соединения) без потери энергии за счет упругих колебаний электронов атомных, молекулярных или ионных оболочек. Подвижные электроны металлов гасят световые колебания, превращая их энергию в тепло или в определенных условиях используя ее для высвобождения электронов с поверхности металла (фотоэлектрический эффект, стр. 71). Графит имеет черный цвет, поскольку в его решетке существуют подвижные электроны (появляющиеся в результате сопряжения связей между атомами), но движение электронов ограничивается двумерными плоскостями кристалла (см. стр. 121).

Большинство металлов почти полностью отражает свет всех длин волн спектра, вследствие чего они имеют белый или серый цвет. Только два металла — медь и золото — поглощают соответственно зеленый и голубой свет сильнее, чем свет других длин волн, и поэтому окрашены. Очень тонкий листок золота в проходящем свете кажется зеленым. (Из остальных металлов нельзя изготовить достаточно тонкие листки, через которые проходил бы свет.)

Некоторые элементы, расположенные в периодической таблице между неметаллами и металлами, например В, Si, Ge, As, Sb, Se и Te, имеют характерный металлический блеск, однако их кристаллические структуры отличаются от структуры металлов (*полуметаллы*). Все они являются полупроводниками. Электропроводность этих металлов обусловлена подвижностью некоторых из их электронов (стр. 528).

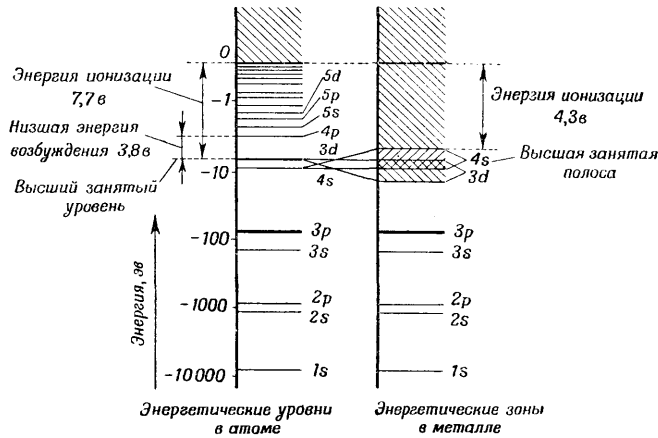
Очень большая теплопроводность металлов также обусловлена подвижными электронами. Это следует из того факта, что при постоянной температуре отношение между теплопроводностью и электропроводностью для всех металлов примерно постоянно (закон Видеманна — Франца), хотя числовые значения обоих типов проводимости у различных металлов изменяются в очень широких пределах.

Теория металлического состояния. Качественное доказательство существования свободных электронов в металлах в количестве, сравнимом с числом атомов, привело к различным попыткам выразить на этой основе количественно свойства металлов. Согласно одной из старых теорий, эти электроны ведут себя в металле как *электронный газ*, который свободно движется через решетку, состоящую из ионов металла (в соответствии с определенными положениями классической электромагнитной теории и кинетической теории газов). На основании этой теории оказалось возможным вывести математически точно закон Видеманна — Франца и описать некоторые термоэлектрические явления (Друде, 1900).

Однако при попытках вычислить с помощью теории электронного газа удельную теплоемкость металлов встретились принципиальные трудности. Если бы свободные электроны вели себя как газ, то атомная теплоемкость металлов (которая, согласно правилу Дюлонга и Пти, равна $3R$, см. стр. 48) должна быть больше на величину $\frac{3}{2}R$. В действительности правило Дюлонга

и Пти применимо как к металлическим проводникам, так и к изоляторам, которые не содержат свободных электронов. Следовательно, электроны не причастны к атомной теплоемкости металлов.

Теория металлов получила новую основу в работах Зоммерфельда, Ферми, Блоха, Бриллюэна и других исследователей (после 1927 г.). Исходя из нового принципа распределения энергии между атомами металла (статистика Ферми) в новой теории металлического состояния предполагается, что в сплошном куске металла валентные электроны располагаются иначе, чем в свободных



Р и с. 165. Энергетические уровни атома меди и металлической меди.

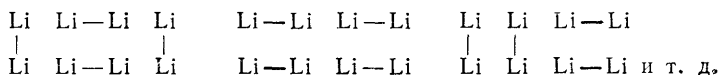
атомах. В то время как в свободных атомах электроны находятся на ограниченном числе энергетических уровней или орбиталей, в массе металла подобные уровни занимают только внутренние электроны атомов. Внешние уровни всех атомов в куске металла (например, все *s*-уровни или внешние *d*-уровни) сливаются в более широкие *энергетические зоны* (полосы). Каждая энергетическая зона состоит из множества энергетических уровней, например из всех *4s*- или *3d*-уровней в случае такого металла, как железо или медь, но эти уровни принадлежат уже не отдельным атомам, а всему металлу. Разность энергий уровней одной зоны очень мала. Уровень одной зоны заполняется электронами в соответствии с принципом Паули, поскольку на одном уровне могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Если рассматриваемая зона содержит *N* электронов, то при температуре абсолютного нуля электроны занимают *N/2* низших уровней зоны. При более высокой температуре некоторые из электронов переходят на более высокие энергетические уровни. Только это небольшое число электронов участвует в переносе тепла и электрического тока. (Поскольку они немногочисленны, их влияние на удельную теплоемкость незначительно, и правило Дюлонга и Пти соблюдается.) Когда прикладывается напряжение, электроны с низших уровней перемещаются на свободные высшие уровни соответствующей зоны. Таким путем могут быть ускорены все электроны зоны, благодаря чему значительно увеличивается их участие в переносе электрического тока и тепла. Поскольку, согласно принципу Паули, уровни не могут содержать больше двух электронов, в случае заполнения каждого уровня зоны двумя электронами их переход на более высокий уровень стал бы невозможным. Следовательно, самые высокие теплопроводность и электропроводность имели бы металлы, энергетические уровни которых заполнены электронами наполовину. На рис. 165 представлены энергетические уровни атома меди и металлической меди. За нулевой

уровень принят уровень одновалентного иона. Как мы видим, энергия ионизации металла меньше, чем у свободного атома.

С помощью теории металлического состояния, помимо электропроводности и теплопроводности, можно установить и количественно рассчитать ряд других свойств металлов, например термоэлектрическое явление, контактные потенциалы (эффект Вольта), эмиссию электронов при накаливании (эффект Ричардсона) и магнитные свойства, а также некоторые химические особенности металлов.

Теория металлических связей Полинга. Уже давно считалось возможным существование между атомами одного и того же металла связей, аналогичных ковалентным связям (Гольдшмидт, 1928). Координационное число атомов большинства металлов равно 12, что значительно превышает число свободных электронов. По Полингу (1938), между атомами возникают двухэлектронные связи, которые, однако, не фиксированы, а непрерывно разрываются и образуются между парами соседних атомов решетки (резонанс). Схематически это можно представить следующим образом:



На самом деле ни одна из этих структур не отражает действительного распределения электронов между атомами металла. Это распределение является промежуточным между неизмеримым числом возможностей. Число электронов слишком мало для образования истинных ковалентных связей, поэтому валентные электроны распределяются статистически одинаково между всеми атомами, будучи одновременно очень подвижными. Поскольку подобные связи не направлены, атомы или точнее ионы выбирают места с минимальной энергией, которые соответствуют экспериментально доказанным плотным структурам (см. ниже).

Чем больше валентных электронов имеет металл, тем большее число связей он может образовать между соседними атомами. В переходных металлах в образовании металлической связи, помимо s - и p -орбиталей внешнего уровня, принимают участие d -орбитали ближайшего уровня, неполностью заполненного электронами (например, у металла четвертого периода — гибридные $3d^5$ -, $4s$ - и $4p^3$ -орбитали). Максимальное число связей образуют переходные металлы VI группы (в которых каждая из пяти d -орбиталей занята одним электроном). Этим объясняется, почему атомные радиусы при переходе от элементов I группы к элементам VI группы уменьшаются, затем остаются постоянными (до VIII группы) и снова увеличиваются у следующих элементов. Другие свойства, например температура плавления, прочность при растяжении и при сжатии и твердость, имеют более высокие значения у металлов с малыми атомными радиусами. Следовательно, максимальным сцеплением в твердом состоянии обладают металлы побочной подгруппы VI и соседних с ней групп периодической таблицы.

Хотя эта теория в значительной степени является качественной, с ее помощью можно объяснить многие свойства металлов, используя обычные представления электронной теории.

Магнетизм металлов. Ранее были указаны (стр. 106) условия, определяющие диамагнетизм и парамагнетизм атомов, ионов и молекул. В случае металлов в твердом состоянии появляются некоторые осложнения вследствие взаимного влияния соседних атомов в решетке. Металлы главных групп периодической таблицы диамагнитны, за исключением элементов I, II и III групп, которые слабо парамагнитны (бериллий и бор, обладающие неметаллическим характером, диамагнитны). Ионы элементов этих групп имеют электронные конфигурации инертных газов и, следовательно, являются диамагнитными. Парамагнетизм металлов вызван свободными электронами их решетки.

Переходные металлы парамагнитны, за исключением элементов побочных подгрупп I и II групп (Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg). Парамагнетизм переходных металлов гораздо сильнее, чем у металлов главных подгрупп, и значительно возрастает с увеличением атомного

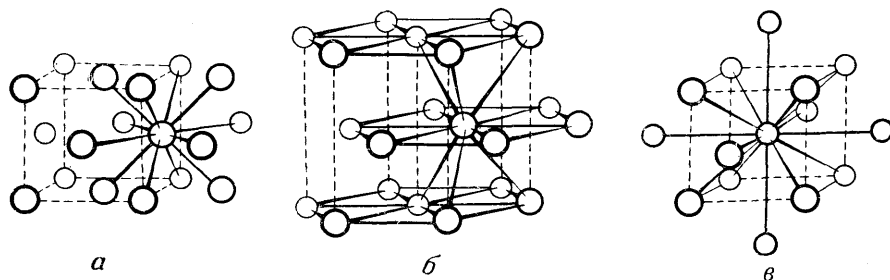
номера. Так, в первом ряду переходных металлов (см. табл. 12, стр. 84—85) парамагнетизм значительно возрастает от Sc к Mn, в то время как металлы, следующие за Mn (Fe, Co и Ni), ферромагнитны. Резко выраженный парамагнетизм переходных металлов объясняется тем, что их решетка состоит из ионов, содержащих в возрастающем количестве орбитали, занятые только одним электроном с некомпенсированным спином, парамагнетизм которого суммируется с парамагнетизмом свободных электронов. (О парамагнетизме ионов переходных металлов см. стр. 106, 714.) Большинство лантанидов парамагнитно (см. стр. 724).

Ферромагнетизм — частный случай парамагнетизма, характеризующийся тем, что ферромагнитный металл, помещенный предварительно в магнитное поле, неограниченно сохраняет свойство разбивать свое собственное подобное поле. Ферромагнетизм встречается только в случае нескольких элементов — железа, кобальта, никеля и некоторых лантанидов, а также некоторых сплавов этих металлов даже с неметаллическими элементами (C, Si, Al), более слабый — у окиси железа (Fe_3O_4). Особенно сильным ферромагнетизмом обладают некоторые сплавы неферромагнитных металлов, например сплав Гейслера $MnAlSi_{12}$.

Ферромагнетизм проявляется только в металлах, находящихся в твердом состоянии при низкой температуре, и быстро исчезает, когда металл нагревается выше определенной температуры, называемой *точкой Кюри* (769° Fe, 356° Ni, 1075° Co и 16° Gd). При этой температуре наблюдается также разрыв непрерывности в изменении других свойств, например удельной теплоемкости, однако при этом не происходит изменения кристаллической решетки.

В отличие от диамагнетизма и парамагнетизма ферромагнетизм является свойством кристаллической решетки, а не атомов металлов. В магните существуют довольно большие группы атомов, обладающие постоянными магнитными моментами (домены Вейсса, 1907). Соответствующие атомы ведут себя как крошечные магниты. В немагнитном металле эти атомы ориентированы беспорядочно, и их моменты компенсируются. Под действием магнитного поля эти элементарные магниты ориентируются так, что их спины располагаются параллельно (в чем проявляется их сходство с парамагнитными веществами), сохраняя эту ориентацию и после удаления поля (этим они отличаются от парамагнитных веществ). С помощью квантовой механики было показано, что для определенных типов кристаллических решеток параллельная ориентация электронных спинов более устойчива (или метастабильна), чем обычная противоположная ориентация (антипараллельная) (Гейзенберг, 1928). Точка Кюри является той температурой, при которой атомы с параллельно ориентированными спинами благодаря тепловому движению возвращаются в обычное состояние беспорядочной ориентации. После охлаждения металл уже не является постоянным магнитом, но может быть намагничен снова.

Кристаллическая структура металлов. Подавляющее большинство металлов кристаллизуется в одной из следующих трех типов кристаллической решетки: а) плотная кубическая решетка, б) плотная гексагональная решетка



Р и с. 166. Структуры металлов.

а — плотная кубическая решетка (гранцентрированный куб); б — плотная гексагональная решетка; в — объемноцентрированная кубическая решетка.

и в) объемноцентрированная кубическая решетка. В первых двух решетках каждый атом на одинаковом расстоянии окружен двенадцатью другими атомами. Такое расположение соответствует самому плотному заполнению пространства одинаковыми сферами (см. стр. 127). В обеих плотных структурах непосредственно за двенадцатью ближайшими соседями атома следует второй ряд атомов на расстоянии, на 41% большем, чем у первых. Эти атомы не связаны с первыми. Объемноцентрированная кубическая решетка (стр. 115) является более рыхлой, но лишь ненамного. Каждый атом имеет восемь равноотстоящих ближайших соседей и шесть более отдаленных (рис. 166). Однако

последние удалены от центрального атома всего на 15% больше, чем первые восемь (так что координационное число центрального атома можно считать равным 14).

Таблица 71

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И АТОМНЫЕ РАДИУСЫ МЕТАЛЛОВ

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| Li в 1,58 | Be б 1,12 | | | | | | | | | | | | |
| Na в 1,92 | Mg б 1,60 | Al а 1,43 | | | | | | | | | | | |
| K в 2,38 | Ca а (б) 1,97 | Sc б (а) 1,66 | Ti б (в) 1,47 | V в 1,35 | Cr в (б) 1,29 | Mn г (г) 1,28 | Fe в (а) 1,26 | Co б (а) 1,25 | Ni а (б) 1,25 | Cu а 1,28 | Zn б 1,37 | Ga г 1,38 | Ge г 1,39 |
| Rb в 2,53 | Sr а 2,15 | Y б 1,82 | Zr в (б) 1,60 | Nb в 1,47 | Mo в 1,40 | Tc — — | Ru б 1,34 | Rh а 1,34 | Pd а 1,37 | Ag а 1,44 | Cd б 1,52 | In г 1,67 | Sn г 1,58 |
| Cs в 2,72 | Ba в 2,24 | Лант. — — | Hf б 1,59 | Ta в 1,47 | W в (г) 1,41 | Re б 1,37 | Os б 1,35 | Ir а 1,36 | Pt а 1,39 | Au а 1,44 | Hg г 1,55 | Tl а (б) 1,71 | Pb а 1,75 |
| Fr — — | Ra — — | Ac — — | Th а 1,80 | Pa — — | U а (г) — | La а (б) 1,88 | Ce а (б) 1,82 | Pr б 1,84 | Nd б 1,81 | Er б 1,77 | | | |

Примечания: а — плотная кубическая решетка; б — плотная гексагональная решетка; в — объемноцентрированная кубическая решетка; г — особые решетки, отличающиеся от трех предыдущих. Для полиморфных металлов в скобках указаны устойчивые при более высоких температурах решетки. Атомные радиусы металлов (в Å) приведены к координационному числу 12 (см. текст).

Интересно отметить, что из 52 металлов с известными структурами, приведенными в табл. 71, 32 кристаллизуются (при низкой температуре) в плотной кубической или гексагональной решетке, а 14 — в объемноцентрированной решетке. Следовательно, эти структуры наиболее благоприятны. Их образование легко объяснить на основании природы металлических связей. Только немногие металлы кристаллизуются в особых решетках, отличающихся от приведенных выше.

Некоторые металлы кристаллизуются в двух или нескольких полиморфных формах с четкими температурами перехода и скрытыми теплотами превращения. Характерным примером может служить олово (стр. 531). Представляет интерес также полиморфизм железа. Этот металл кристаллизуется в трех формах: α -форме с объемноцентрированной кубической решеткой, устойчивой до 906° ; γ -форме — плотной кубической решетке, устойчивой между 906 и 1401° , и δ -форме — объемноцентрированной кубической решетке, устойчивой от этой температуры до температуры плавления (1530°). Парамагнитная β -форма, устойчивая между точкой Кюри (стр. 661) и 906° , кристаллографически не отличается от ферромагнитной α -формы. (Сплавы этих полиморфных форм железа с углеродом, имеющие большое техническое значение, описаны на стр. 661.)

Необычные структуры. Самый интересный случай представляет марганец. Этот металл кристаллизуется в трех полиморфных формах (α , β и γ), причем все они имеют сложные структуры. В одной из них (α) различают четыре кристаллографически отличаю-

щихся вида атомов Mn, причем каждый из них окружен 12, 13, 16 и 13 атомами, находящимися на различных расстояниях. Марганец обладает и другими необычными свойствами — температурой плавления, сжимаемостью, необычными радиусами в MnS_2 и $MnSe_2$, флуоресценцией, триболоминесценцией и др. Учитывая все это, предполагают, что структурная аномалия обусловлена тем, что все атомы решетки находятся в различных валентных состояниях, поскольку известно, что в своих обычных химических соединениях марганец тоже может проявлять переменную валентность. Вероятно, подобное объяснение справедливо также для W и U.

В кристаллической решетке галлия очень близко к каждому атому имеется еще один атом. Эти ассоциации из двух атомов наблюдаются и в расплавленном состоянии, чем, по-видимому, можно объяснить его низкую температуру плавления (примерно 30°).

Таллий и свинец, кристаллизующиеся в плотной кубической решетке, а также индий, структура которого очень напоминает плотную кубическую решетку, примечательны своими необычно большими атомными радиусами по сравнению с радиусами соседних металлов в периодической таблице. Очевидно, причина этого заключается в неполной ионизации: In^+ , Tl^+ и Pb^{2+} вместо In^{3+} , Tl^{3+} и Pb^{4+} . Склонность пары s-электронов этих металлов не отрываться обсуждалась выше (стр. 543). Низкая температура плавления и необычная структура ртути также обусловлены наличием неионизированной пары s-электронов. Алюминий тоже имеет необычно большой радиус ($1,43 \text{ \AA}$; вычисленный радиус равен $1,35 \text{ \AA}$), что также приписывается неполной ионизации атомов в решетке (Al^+ вместо Al^{3+}). Этим можно объяснить и температуру плавления алюминия, которая всего на 8° выше, чем у магния, что находится в противоречии с соседними элементами в периодической таблице:

| | | | |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Li (197°) | Be (1285°) | B (2200°) | C (3500°) |
| Na (98°) | Mg (650°) | Al (660°) | Si (1410°) |
| K (63°) | Ca (845°) | Sc (1400°) | Ti (1670°) |

Полуметаллы. Германий и олово в отличие от других металлов обладают структурой неметаллов с ковалентно связанными атомами. В соответствии с эмпирическим правилом (Юм-Розери) элементы правой части периодической таблицы (главные подгруппы) кристаллизуются в решетках, в которых каждый атом имеет 8 — n ближайших соседних атомов (где n — номер группы элементов, т. е. $n = 4$ для C, 5 для P и т. д.). В действительности галогены образуют двухатомные молекулы; S, Se и Te образуют цепи (а S еще и циклы), в которых каждый атом связан с двумя ближайшими соседними атомами; P, As, Sb и Bi образуют молекулы или слоистые решетки, в которых каждый атом имеет по три ближайших соседних атома (стр. 426, 442 и 451), а C, Si, Ge и Sn (серое) образуют трехмерные решетки, в которых каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами (см. алмаз, стр. 462). В то время как связи S, P и C являются истинными ковалентными связями, связи остальных вышеупомянутых элементов, хотя они по существу и ковалентные (поскольку направлены в пространстве), имеют промежуточный характер, который тем ближе к металлическому, чем элемент тяжелее. Олово кристаллизуется и в другой, особого типа решетке, более близкой к истинной металлической структуре (стр. 531). Правило 8 — n неприменимо к элементам I, II и III групп, а также к переходным элементам, которые кристаллизуются в решетках с чисто металлическими ненаправленными связями и с большими координационными числами (12 или 8, как было показано выше).

Структуры сурьмы и висмута особенно рыхлые. Этим объясняется увеличение объема и уменьшение плотности при их затвердевании (точно так же, как и в случае воды, см. стр. 331). В жидком состоянии атомы этих металлов располагаются более компактно, чем в кристалле. Как можно видеть, полуметаллы (стр. 576) очень похожи по своей кристаллической структуре на неметаллы. Межатомные связи, подобные ковалентным, обуславливают также отсутствие у них ковкости и их большую хрупкость.

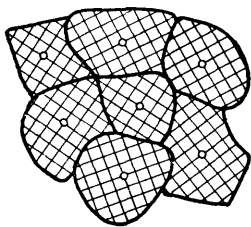
Интересно отметить, что связи с характером, промежуточным между металлическими и ковалентными связями, встречаются не только у полуметаллических элементов, но и в некоторых соединениях переходных металлов с неметаллами, например в пирите FeS_2 , арсенипирите $FeAsS$ и др. Эти соединения, которым можно было бы приписать структуры с локализованными ковалентными связями, все же имеют металлический блеск, электронную проводимость и другие свойства металлов. В ряду AgI , Ag_2S , Ag_2Te , Ag_3Sb , Ag наблюдается непрерывное увеличение металлической проводимости слева направо.

Атомные радиусы металлов. В табл. 71 приведены атомные радиусы металлов. Для металлов, кристаллизующихся в структурах с координационным числом 12 (плотные упаковки), за радиус в таблице взята половина межатомного расстояния, найденного рентгеноструктурным методом. В случае металлов, кристаллизующихся в решетке с координационным числом, не равным 12, значения атомных радиусов несколько исправлены с целью получения сравнимых величин, поскольку известно, что атомный радиус изменяется в зависимости от координационного числа решетки, в которой содержится данный атом (стр. 124). Эмпирическим путем установлено, что атомные радиусы в решетке с координационными числами 8 и 6 меньше, чем атомные радиусы в решетке с координационным

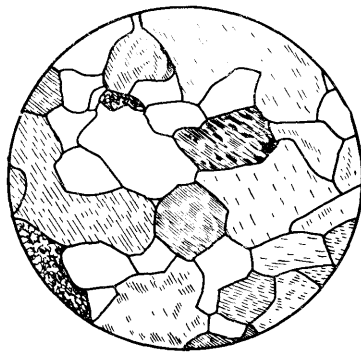
числом 12, соответственно на коэффициент 0,97 и 0,96. Следовательно, атомные радиусы металлов с объемноцентрированной кубической решеткой из таблицы равны экспериментальным значениям, умноженным на коэффициент 1,03. Как мы видим, различия очень малы.

Таким образом, атомные радиусы металлов шестого периода всего примерно на 0,02 Å больше атомных радиусов их гомологов из пятого периода, а у последних примерно на 0,15 Å больше, чем у их гомологов из четвертого периода. Хотя у элементов больших периодов число электронов больше, они сильнее притягиваются ядром с более высоким положительным зарядом, так что атомный объем изменяется мало.

Поликристаллическая структура металлов. При температуре затвердевания расплавленного металла кристаллизация начинается одновременно во многих точках или *центрах кристаллизации*. Начиная с этих центров, кристаллы растут во всех направлениях, пока их поверхности не будут соприкасаться



Р и с. 167. Схематическое изображение образования кристаллитов металлов при наличии нескольких центров кристаллизации.



Р и с. 168. Корродированная поверхность металла, показывающая кристаллиты с различной ориентацией.

с поверхностями соседних кристаллов (рис. 167). Поэтому кристаллы обычных микроскопических размеров имеют неправильную форму. Их называют кристаллитами. Металлы почти всегда представляют собой конгломераты подобных *кристаллитов*, беспорядочно ориентированных во всех возможных направлениях.

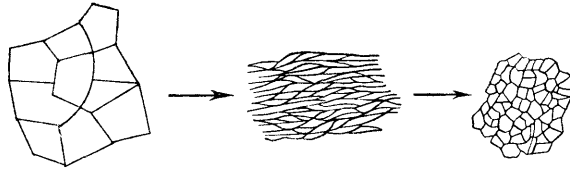
Для обнаружения кристаллитов хорошо отполированную поверхность металла обрабатывают жидким реагентом, например кислотой. Различно направленные кристаллиты поверхности растворяются с неодинаковыми скоростями и появляются в виде мозаики, хорошо видимой под микроскопом в отраженном свете (рис. 168). Таким образом определяют форму, ориентацию и (в случае сплавов) природу кристаллитов, составляющих металл, т. е. так называемую *поликристаллическую структуру* или *макроструктуру* металла (в отличие от собственно кристаллической решетки металла, определяемой рентгеноструктурным методом).

Только в особых условиях металлы образуют *монокристаллы*, когда все эквивалентные плоскости решетки строго параллельны друг другу. Так, металлы затвердевают в виде монокристаллов в медленно охлаждаемых капиллярных трубках. Можно получить монокристаллы, достигающие веса в несколько килограммов, начав кристаллизацию металла в одной-единственной точке.

Один из методов состоит в расплавлении металла в стеклянном или фарфоровом цилиндрическом сосуде с коническим дном. Последний медленно продвигается вниз через нижнюю часть вертикальной трубчатой печи, чтобы затвердевание происходило постепенно, начиная с нижней части сосуда. Вольфрамовые проволоки, используемые для изготовле-

ния нитей накала электрических ламп, представляют собой монокристаллы значительной длины. Их получают из смеси вольфрамового порошка со связующим, отформованной в виде проволоки, в небольшой печи, нагретой до 2500° . При этой температуре происходит рекристаллизация. Щелочные металлы К, Rb и Cs, которые при комнатной температуре находятся вблизи их температур плавления, также состоят из монокристаллов (и по этой причине не дают рентгеновских спектров по методу Дебая — Шеррера, который предполагает существование неориентированного порошка или конгломерата мелких кристаллов; см. стр. 113). В отличие от обычных кристаллов с ионными, молекулярными или атомными решетками монокристаллы металлов не имеют геометрически регулярного габитуса с параллельными поверхностями, а принимают форму того сосуда, в котором происходит кристаллизация.

Монокристаллы металлов значительно мягче, более текучи и обладают меньшей прочностью при растяжении, чем обычные поликристаллические конгломераты. Монокристалл меди, имеющий форму прутка, можно легко согнуть рукой до тех пор, пока он с характерным треском не превратится



Р и с. 169. Изменение кристаллической структуры стали при холодной обработке с последующей термообработкой.

в обычный поликристаллический конгломерат. Одновременно исчезает повышенная текучесть, и металл приобретает обычные механические свойства меди.

Поверхности, которые образуются при разрыве монокристалла, не зернисты или нитевидны, как в случае обычного металла, и имеют сильный блеск, поскольку они являются параллельными плоскостями атомов в решетке. Если монокристалл разрывается в нескольких местах, то образуются параллельные грани. Большая текучесть монокристалла также вызвана существованием на большом протяжении этих параллельных плоскостей атомов, которые могут легко перемещаться по отношению друг к другу (плоскости скольжения или спайности) при сжатии или растяжении металла. Монокристалл деформируется неодинаково в различных направлениях. Он анизотропен. Поскольку в поликристаллических конгломератах кристаллиты ориентированы беспорядочно, деформирующая сила прикладывается не к одной-единственной большой поверхности, так что разности направления компенсируются. Материал квазиизотропен. Этим объясняется значительно большая механическая твердость поликристаллического конгломерата по сравнению с твердостью монокристалла.

В металлургии металлам придают надлежащие свойства, с одной стороны, изменяя состав сплава (ибо только в редких случаях используются чистые металлы) и, с другой стороны, подвергая металл различным видам *механической и термической обработки*, например ковке, прессованию, прокатке, волочению, закалке и отпуску. В результате этих операций в контролируемых условиях изменяется поликристаллическая структура металла и образуются кристаллиты наиболее подходящей величины и ориентации. На рис. 169 показаны структурные изменения в стали при механической обработке (например, при прокатке). Первоначально большие кристаллиты сначала принимают форму пластинок или нитей определенной ориентации. Обработанная таким образом сталь имеет волокнистую макроструктуру, высокую прочность при растяжении, но небольшую ковкость. При термической обработке, состоящей в нагревании при определенной температуре, волокнистая структура переходит в мелкозернистую. Одновременно с этим уменьшается прочность при растяжении, но улучшается ковкость. Если увеличить время термообработки,

то кристаллиты становятся слишком крупными, вследствие чего значительно ухудшаются механические свойства.

Структурные изменения, наблюдаемые в процессе термообработки, показывают, что при высоких температурах атомы металлов легко диффундируют, и при этом происходит их перераспределение в кристаллической решетке. Такая легкость диффузии атомов металлов особенно заметна у сплавов.

Физическая металлургия, или металловедение, занимается установлением связи между физическими (например, механическими, магнитными и др.), а иногда и химическими свойствами металлов с их поликристаллической структурой, или структурой решетки. Для этого в основном используют рентгеноструктурный и термический анализы, а также металлографический метод — изучение протравленной поверхности металла с помощью микроскопа.

Б. СПЛАВЫ. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. РЕШЕТКИ ВНЕДРЕНИЯ

Одни металлы в расплавленном состоянии не растворяются в других металлах (например, Al — Pb, Ag — Fe, Te — Pb), тогда как многие другие образуют гомогенные смеси. Подобные смеси могут оставаться гомогенными и после затвердевания, образуя так называемые *твердые растворы*. Однако при затвердевании может происходить разделение на две или несколько твердых фаз. В первом случае сплав при рассмотрении под микроскопом представляет собой скопление идентичных кристаллитов. Во втором случае различается несколько видов кристаллитов, которые могут быть чистыми металлами, твердыми растворами обоих металлов или *интерметаллическими соединениями*. Поэтому природа сплавов иногда очень сложна. Их металлографическое исследование имеет большое значение. Здесь будет рассмотрено несколько простых примеров.

Диаграммы состояния. Термический анализ. При нанесении на диаграмму зависимости температуры затвердевания смесей двух металлов от их соотношения можно получить точное представление о возможных сплавах этих металлов. В случае необходимости диаграмму дополняют границами областей устойчивости образующихся твердых фаз при различных температурах (фазовые диаграммы, или диаграммы состояния).

Простейший случай представляет смесь двух металлов, полностью растворимых друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии (непрерывный ряд твердых растворов; изоморфные ряды, см. стр. 129). На рис. 170 приведена диаграмма состояния системы медь — никель. Верхняя кривая (ликвидус) показывает температуры, при которых из жидких смесей Cu + Ni начинают выделяться кристаллы. Так, в расплавленной смеси 20% Ni и 80% Cu первые кристаллы образуются при охлаждении до температуры, соответствующей точке ликвидуса. Как видно из диаграммы, эта температура равна 1200°. Соответствующая точка (расположенная на той же горизонтали) солидуса показывает состав выделившихся кристаллов, который примерно равен 35% Ni и 65% Cu. Такой состав имеют лишь кристаллы, образовавшиеся в первый момент, так как вследствие их образования в расплаве становится меньше никеля; поэтому температура все больше понижается и образуются обедненные никелем твердые растворы. Разумеется, при резком охлаждении равновесие не успевает установиться и твердые растворы имеют состав, близкий к составу жидкости.

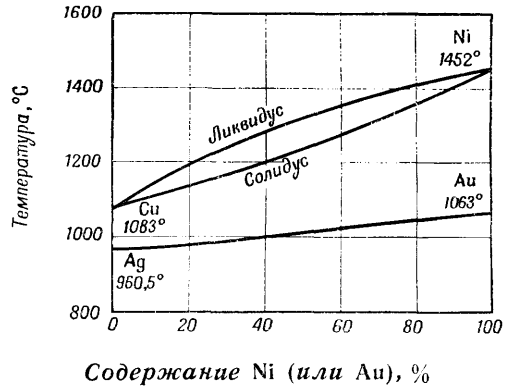
Несколько сплавов Cu + Ni имеют практическое значение. Так, сплавы с 20% Ni (*никелин*) и 40% Ni (*константан*) замечательны своим высоким электрическим сопротивлением. У константана сопротивление не изменяется с температурой. Сплав 68% Ni

и 20% Cu (остальное Mn и Fe) — так называемый монель-металл — особенно устойчив к коррозии при действии химических реагентов и используется для изготовления химического оборудования.

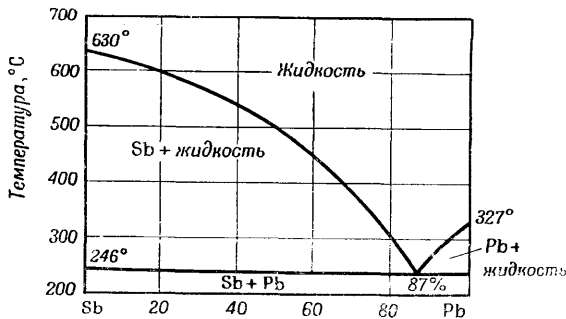
Золото с серебром образует непрерывный ряд твердых растворов. Как показывает диаграмма (рис. 170), в этом особенно простом случае ликвидус совпадает с солидусом. Твердые растворы имеют тот же состав, что и расплавы, из которых они образуются.

Другим простым примером является случай, когда металлы в жидком состоянии растворяются в любых отношениях, но полностью нерастворимы в твердом состоянии. На кривой солидуса подобной системы сплавов, например Sb + Pb (рис. 171), появляется резкий минимум. Жидкую смесь Sb + Pb,

Р и с. 170. Металлы, образующие непрерывные ряды твердых растворов. Системы Ni + Cu и Ag + Au.



соответствующую любой точке диаграммы, например смесь Sb + Pb в соотношении 1 : 1, при 600° можно рассматривать как ненасыщенный раствор Sb в Pb. При постепенном охлаждении (по вертикали) обнаруживается выделение кристаллов при достижении кривой плавкости примерно около 480°. При этой температуре раствор становится насыщенным сурьмой. Кристаллы выделяющейся твердой фазы представляют собой чистую Sb. Благодаря этому



Р и с. 171. Металлы, нерастворимые в твердом состоянии, с эвтектикой. Система Sb + Pb.

состав жидкого раствора изменяется и теперь соответствует некоторым точкам, расположенным правее на кривой плавкости. Одновременно уменьшается температура затвердевания. При дальнейшем охлаждении выделяется все большее количество Sb до того момента, когда жидкость будет иметь состав 13% Sb и 87% Pb. Раствор такого состава насыщен как Sb, так и Pb и поэтому затвердевает полностью. Температура 246°, при которой происходит затвердевание, или *эвтектическая точка*, является самой низкой температурой, при которой еще может существовать какая-либо жидкая смесь Sb + Pb.

Твердая смесь, содержащая 13% Sb и 87% Pb и кристаллизующаяся в эвтектической точке, представляет собой механическую смесь этих двух металлов. В этой *эвтектической смеси* (или *эвтектике*, см. стр. 164) оба металла видны под микроскопом в виде хорошо различимых пластинок или слоев. Смесь равных частей Sb и Pb, рассмотренная выше, при затвердевании

образует сплав, в котором различаются отдельные кристаллы чистой Sb, которые выделяются первыми (первичные кристаллы), окруженные застывающей позже эвтектикой. Если первичная жидкая смесь содержит больше Pb по сравнению с количеством, соответствующим эвтектике, то полученный сплав состоит из первичных кристаллов свинца, вкрапленных в массу эвтектики, кристаллизующейся в последний момент.

Равновесие между жидкой фазой и твердыми фазами сплавов подчиняется *правилу фаз* (стр. 148). Обычно состав сплавов очень мало зависит от давления, поскольку давление паров металлов в большинстве случаев незначительно, а твердые и жидкие металлы чрезвычайно мало сжимаемы. Поэтому правило фаз может быть использовано в упрощенной форме:

$$C' + \Phi = K + 1.$$

Система, состоящая из двух металлов — Sb и Pb ($K=2$) (рис. 171), над кривой застывания содержит лишь одну гомогенную жидкую фазу ($\Phi=1$). Следовательно, в этой области система имеет две степени свободы ($C'=2$), т. е. можно изменять как температуру, так и концентрацию без появления или исчезновения какой-либо фазы (бивариантная система). Вдоль обеих ветвей кривой затвердевания в равновесии находятся две фазы — твердая (Sb или Pb) и жидкая (раствор Pb, насыщенный Sb, или раствор Sb, насыщенный Pb). В этом случае система имеет одну степень свободы: если задана температура, то концентрация (соотношение металлов) в жидкой фазе точно определена; если устанавливается определенная концентрация расплава, то температура, при которой начинается выделение какой-либо твердой фазы, точно известна (моновариантная система). Наконец, в эвтектической точке расплав находится в равновесии с эвтектикой. Поскольку эвтектика является механической смесью двух фаз, при концентрации и температуре, соответствующих эвтектической точке, существуют три фазы, и, следовательно, система не обладает ни одной степенью свободы (инвариантная система). На всей диаграмме имеется лишь одна точка ($87\% \text{ Pb}, 246^\circ$), при которой могут сосуществовать жидкость и обе твердые фазы.

Практическое значение имеют только сплавы Pb + Sb с малым содержанием Sb (твердый свинец, стр. 537). Сплавы, более богатые Sb, чем эвтектика, являются хрупкими. Известно применение сплавов Pb + Sb (с небольшим содержанием Sn для увеличения текучести) для изготовления типографских знаков. Белые сплавы для подшипников (Sn с Sb, Pb и Cu) содержат твердые кристаллы сурьмы, распределенные в массе мягкого олова. Если бы подшипники состояли только из олова, то ось вскоре остановилась бы. В другом типе подшипниковых сплавов (Pb + Na) также существует более твердая фаза (интерметаллическое соединение этих двух металлов), включенная в свинец.

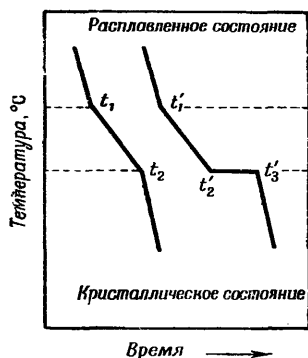
Термический анализ. Диаграммы состояния строят с помощью *кривых охлаждения*. Как известно, кривая, которая показывает изменение температуры чистого вещества, например металла, в зависимости от времени, имеет площадку при температуре затвердевания (рис. 66, стр. 146). Хотя металл теряет тепло и в процессе затвердевания (путем излучения и конвекции), температура остается постоянной благодаря выделению теплоты кристаллизации (теплота плавления). Как только исчезает жидкая фаза, охлаждение продолжается с обычной скоростью. Для построения диаграммы состояния сначала определяют кривые охлаждения нескольких смесей двух металлов, например смесей, содержащих 10, 20, 30% и т. д. одного металла в другом.

В случае двух металлов, образующих твердые растворы, кривая плавкости изменяет свой наклон в двух точках (рис. 172): первая точка t_1 соответствует температуре, при которой начинается выделение твердого раствора, а вторая точка t_2 указывает температуру, при которой сплав затвердевает полностью. На протяжении всего времени затвердевания кривая охлаждения имеет небольшой наклон, что указывает на медленное охлаждение из-за выделения скрытой теплоты. Точки t_1 сплавов разного состава, соединенные друг с другом, образуют кривую ликвидуса, а точки t_2 — кривую солидуса.

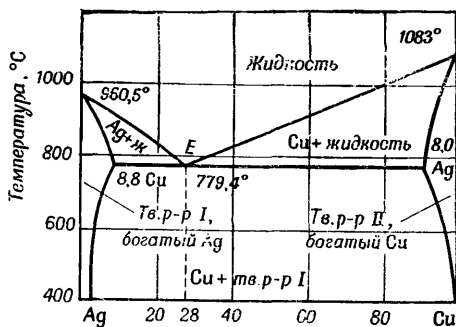
Аналогично поступают также в случае сплавов, состоящих из металлов, которые кажутся неразстворимыми в твердом состоянии и образуют эвтектику. В этом случае кривая охлаждения $t'_1 t'_2$ показывает изменение наклона, точка t'_1 — начало выделения кристаллов, а площадка $t'_2 t'_3$ соответствует температуре эвтектики. Площадка тем длиннее, а отрезок $t'_1 t'_2$ тем короче, чем сплав по своему составу ближе к эвтектике. Когда сплав имеет состав, отвечающий составу эвтектики, кривая затвердевания сводится к единственной площадке, как и для чистого металла (см. рис. 66, стр. 146).

Другие типы диаграмм состояния. Системы, состоящие из двух полностью неразстворимых металлов (рис. 171), редки. Наоборот, часто встречаются случаи, когда два металла лишь частично растворимы в твердом состоянии. В этих случаях диаграммы состояния представляют собой нечто среднее между рассмотренными выше двумя типами диаграмм. В качестве примера приведем

систему $Ag + Cu$. Из диаграммы состояния (рис. 173) видно, что образование твердых растворов происходит при малых концентрациях Ag в Cu и Cu в Ag , вследствие чего на диаграмме появляются кривые ликвидуса и солидуса. При концентрациях, соответствующих середине диаграммы, металлы нерастворимы (разрыв непрерывности в растворимости). Здесь наблюдается эвтектика при температуре 779° и составе 72% Ag и 28% Cu . Однако в отличие от системы $Sb + Pb$ обе фазы, составляющие эвтектику, представляют собой не чистые

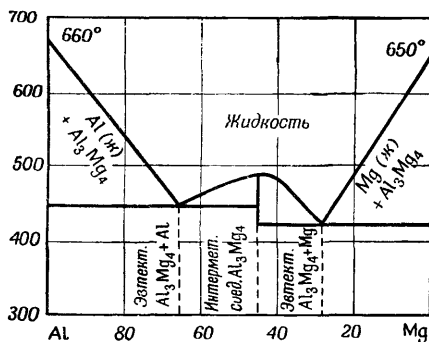


Р и с. 172. Кривые охлаждения; *слева* — сплав, образующий твердые растворы; *справа* — сплав, образующий эвтектику.



Р и с. 173. Два частично растворимых металла. Система $Ag + Cu$.

металлы Ag и Cu , а твердые растворы небольшого количества Cu в большом количестве Ag , и наоборот. Замечателен и тот факт, что состав твердых растворов изменяется с температурой. При охлаждении металлы выделяются частично (левая часть диаграммы) или полностью (правая часть диаграммы). Из диаграммы видно, что при температуре ниже 400° из твердого раствора выделяется чистая медь. О практическом значении этого явления речь пойдет ниже.

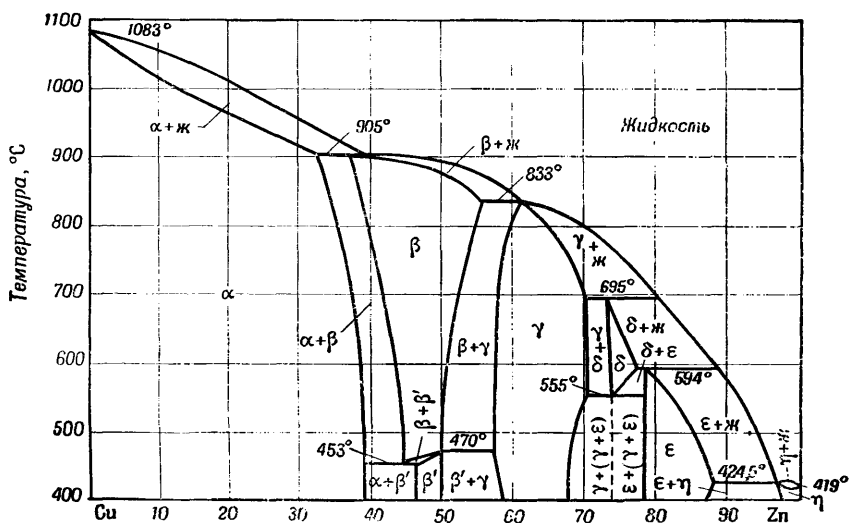


Р и с. 174. Образование устойчивого интерметаллического соединения. Система $Al + Mg$.

Другим важным типом диаграмм состояния является диаграмма с одним максимумом. Максимум указывает на существование промежуточной фазы, которая представляет собой интерметаллическое соединение. На диаграмме системы $Mg + Al$ (рис. 174) максимум соответствует соединению Al_3Mg_4 . Эту диаграмму можно рассматривать как диаграмму состояния двух простых систем (квазибинарных), одна из которых является сплавом Al и Al_3Mg_4 , а другая — сплавом Al_3Mg_4 и Mg . Каждая из этих систем имеет эвтектику. Два металла могут образовывать между собой несколько соединений, которые распознаются по нескольким максимумам, разделенным эвтектиками на кривой затвердевания.

Образование *промежуточной фазы* или *интерметаллического соединения* не всегда проявляется в виде максимума на кривой затвердевания. Максимум отсутствует, если соединение неустойчиво при высокой температуре в расплавленном состоянии. В этом случае на диаграмме наблюдается появление отдельной фазы с областью устойчивости, ограниченной определенными концентрациями и температурами. Пределы этих областей устойчивости промежуточных фаз определяются путем измерения других физических свойств (помимо температуры затвердевания): плотности, коэффициента теплового расширения, степени намагничивания и др. Ниже будет рассматриваться вопрос, можно ли считать промежуточные фазы сплавов химическими соединениями в обычном смысле этого слова.

Только в немногих случаях диаграммы состояния бинарных смесей металлов имеют простые формы, описанные выше. Часто на одной и той же диаграмме при различных концентрациях и температурах существуют твердые растворы, эвтектики и максимумы,



Р и с. 175. Диаграмма состояния сплавов медь — цинк (латуни).

соответствующие различным соединениям или промежуточным фазам. Как пример рассмотрим диаграмму состояния системы $\text{Cu} + \text{Zn}$ (латуни) (см. также диаграмму состояния системы $\text{Fe} + \text{C}$, стр. 662).

На диаграмме состояния латуней (рис. 175) различают две области твердых растворов — одну, обогащенную медью (α), и другую, обогащенную цинком (η), — и несколько промежуточных фаз (β , γ , ϵ), разделенных смесями (эвтектоиды $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$). Различные твердые фазы системы $\text{Cu} + \text{Zn}$ устойчивы в следующих пределах концентраций (при температурах ниже 400°): α 100—61% Cu , β 54,5—50% Cu , γ 41,5—32,5% Cu , ϵ 21,5—13,5% Cu , η 2,5—0% Cu . Эти твердые растворы и промежуточные фазы обладают различными свойствами, что имеет большое практическое значение. Так, α -латуни, например обычная латуни (70% Cu и 30% Zn), хорошо поддаются холодной обработке и являются ковкими. Из этой латуни можно вытягивать длинные предметы (трубки, патроны). При этом происходит изменение макроструктуры металла, как и у нелегированных металлов. Она разрушается путем отпуска при 300° . β -Латуни — более хрупкие и твердые. Они не поддаются холодной обработке, но хорошо прессуются при нагревании и имеют лучшую химическую устойчивость, чем α -латуни. Латуни $\beta + \gamma$ и γ еще более хрупки и тверды. Однако они имеют более низкие температуры плавления и поэтому могут быть использованы для пайки железа с латунью.

Лишь в очень редких случаях сплавы можно использовать сразу после затвердевания расплава, например после отливки в формы. Поэтому сплавы подвергают *термической обработке* в твердом состоянии с целью изменения физических, механических, магнитных и других свойств, а иногда и химических свойств (устойчивость к коррозии). Эти превращения можно хорошо понять с помощью диаграмм состояния. Термическая обработка представляет собой одну из наиболее важных областей физической металлургии.

Иногда необходимо получить при низкой температуре в метастабильном состоянии фазу, устойчивую только при высокой температуре. В этом случае сплав, нагретый до температуры, при которой эта фаза устойчива, резко охлаждают (закалка). Таким образом, латунь с 60% Cu при комнатной температуре состоит из смеси $\alpha + \beta$. При нагревании до 850° она вся переходит в β -состояние. β -Латунь может быть получена в неустойчивом при комнатной температуре состоянии путем резкого охлаждения. Как видно из диаграммы, β -фазу можно получить также и в устойчивом при низкой температуре состоянии, исходя из сплава, более бедного медью (46—50%) (о закалке см. стр. 662).

Часто сплавы при обычном охлаждении не успевают превратиться в фазы, устойчивые при низкой температуре. Однако это превращение может происходить как с течением времени (старение), так и при выдерживании сплава определенное время при более высокой температуре, но все же значительно более низкой по сравнению с температурой плавления (отжиг, нормализация или отпуск). Латунь и другие сплавы при резком охлаждении образуют кристаллы неустойчивых твердых растворов с особой структурой древовидной формы (дендритная структура). Они имеют неблагоприятные физические свойства. Эта структура исчезает при отпуске, поскольку сплав переходит в другие, устойчивые формы. Таким же образом сплав Ag + Cu с 7,5% Cu затвердевает в виде мягкого твердого раствора (рис. 173). При его повторном нагревании значительно повышаются твердость и механическая прочность. Под микроскопом наблюдается выделение кристаллитов меди (упрочнение путем осаждения). Подобное улучшение механических свойств при выпадении твердой фазы наблюдается также у сплава Al+4% Cu и 0,5% Mn (дюралюминий). Последний кристаллизуется при резком охлаждении в виде твердого раствора с низкими показателями механических свойств. Твердость и прочность при растяжении значительно возрастают при стоянии в течение нескольких суток при комнатной температуре или при слабом нагревании. Одновременно происходит выделение пересыщенного твердого раствора.

Кристаллические решетки сплавов. С точки зрения склонности образовывать друг с другом сплавы металлы можно классифицировать, как показано в табл. 72.

Таблица 72

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----------------|-----|----|----------------|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | (B) | (C) | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po |
| — | Ra | Ac | Th | Pa | U | | | | | | | | | | |
| A ¹ | | A ² | | | | | | | | | B ¹ | | | B ² | |

Склонность к образованию непрерывных рядов твердых растворов присуща химически родственным металлам. К их числу относятся как металлы, входящие в одну и ту же группу или подгруппу периодической таблицы (например, K + Rb, Au + Ag, Cu + Au, Mo + W, Ni + Pd, As + Sb), так и металлы ближайших подгрупп (например, Au + Mn, Au + Ni, Au + Pt, Ag + Pd, Cu + Ni, Cu + Pd, Fe + Mn, Fe + Ni, Fe + V, Pt + Rh, Pt + Ir, In + Pb). Наоборот, склонность к образованию твердых растворов между металлами, сильно отличающимися друг от друга по своей электроотрицательности, — металлами групп А и металлами групп В (табл. 72) — ограничена (наблюдаются разрывы непрерывности в смешиваемости в твердом состоянии). Однако эти металлы могут образовывать интерметаллические соединения.

Твердые растворы. Условием образования непрерывных рядов твердых растворов (изоморфные ряды; см. стр. 129) является изоморфность обоих металлов или большое сходство их кристаллических решеток. Это необходимо для того, чтобы атомы одного металла могли замещаться в любом отношении атомами другого металла в решетке, сохраняющей тот же тип, что и у чистого металла. Решетки такого типа называются *твердыми растворами замещения* (другой тип твердых растворов — твердые растворы внедрения — описан на стр. 594). Еще одним условием является не очень большое различие в величине атомных радиусов. Если атомные радиусы различаются больше чем на 15% (см. табл. 71, стр. 580), становится невозможным образование непрерывного ряда твердых растворов. Металлы уже не растворяются в любом отношении. При введении посторонних атомов межатомные пространства решетки твердого раствора изменяются примерно пропорционально количеству посторонних атомов, вошедших в решетку (закон Вегарда).

Однако химического сходства и почти одинаковых кристаллических решеток еще недостаточно для образования твердого раствора. Так, серебро и медь, хотя и сходны химически, проявляют лишь ограниченную взаимную растворимость (см. рис. 173). Это тем более неожиданно, что и серебро и медь образуют непрерывные ряды твердых растворов с золотом. Вероятно, объяснение необычного поведения серебра заключается в том, что этот металл одновалентен (в обычных химических соединениях), в то время как медь может быть еще двухвалентной, а золото — трехвалентным. Металлические связи, которые образуются между атомами в решетке сплава, определяются числом электронов, отданных атомами металлов. Природа этих связей еще очень мало известна, чтобы можно было удовлетворительно объяснить взаимную растворимость двух металлов. Во всяком случае, очевидно, что размеры атомов — не единственный фактор, определяющий изоморфное замещение в металлической решетке, как в случае ионных решеток.

Сверхструктуры. Твердый раствор $\text{Au} + \text{Cu}$ с соотношением атомов примерно 1 : 1 при высокой температуре кристаллизуется в плотной кубической решетке (гранцентрированный куб), причем оба вида атомов распределены в решетке статистически. При медленном охлаждении или при отпуске сплава (метастабильный с неупорядоченно расположенными атомами) происходит упорядочение решетки. При этом атомы меди располагаются в вершинах кубов, а атомы золота — в центрах боковых граней, так что в решетке различаются параллельные плоскости из атомов Cu и Au . В этой новой форме первоначально кубическая симметрия кристалла становится квадратной.

Подобное упорядочение атомов в решетке было замечено и у β -латуни, но в этом случае макросимметрия упорядоченной формы не отличается от макросимметрии неупорядоченной формы. β -Латунь кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке. В устойчивой форме при высокой температуре атомы Cu и Zn (соотношение примерно 1 : 1) расположены неупорядоченно. В устойчивой форме при низкой температуре (обозначенной β' на рис. 175) атомы одного вида расположены в вершинах, а другого вида — в центрах кубов (подобно ионам противоположного знака в кристаллах CsI , стр. 115).

Описанные выше упорядоченные решетки называются *сверхструктурами*. Переходы между упорядоченными и неупорядоченными формами отличаются от обычных полиморфных превращений кристаллов тем, что занятые атомами положения в решетке остаются неизменными или почти неизменными; при этом атомы лишь меняются местами, в то время как в истинных полиморфных формах вещества положения атомов сильно изменяются. Изменение положений атомов в решетке при переходе из упорядоченного состояния в неупорядоченное происходит под действием их тепловой энергии и является обратимым. При охлаждении атомы возвращаются в упорядоченное состояние. Следовательно, явление сходно с плавлением, и, как и для плавления, для него требуется скрытая теплота, но оно происходит не при определенной, а при постепенно возрастающей температуре. Удельная теплоемкость β -латуни начинает повышаться примерно с 200° ($0,10$), достигает резкого максимума при 460° ($0,25$) и затем круто падает при этой температуре примерно до первоначального значения.

Интерметаллические соединения или промежуточные фазы. Более удаленные друг от друга в периодической таблице металлы сплавляются, образуя интерметаллические соединения. Различают два хорошо известных типа подобных соединений: одни, в которых разность электроотрицательностей обоих металлов резко выражена (один из них является полуметаллом), и другие, в которых эта разность менее резко выражена (сплавы между истинными металлами). По своим физическим свойствам и решетке сплав отличается от входя-

щих в его состав металлов тем сильнее, чем больше сродство между этими металлами (разность электроотрицательностей).

1. К первому типу интерметаллических соединений относятся сплавы между металлами группы B^2 и металлами групп A^1 и A^2 (см. табл. 72). Диаграммы состояния сплавов A^1B^2 обычно имеют простую форму с одним выраженным *максимумом*, соответствующим *интерметаллическим* соединениям с формулами, отвечающими обычным валентностям элементов (например, Mg_2Ge , Mg_3As_2 , $MgSe$ и др.). Эти соединения кристаллизуются в ионных решетках известных типов, иногда обращенных (с неметаллом вместо металла). Так, Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2In и Mg_2Pb кристаллизуются в решетке антифлюорита (стр. 115), MgS — в решетке хлорида натрия, а $MgTe$ — в решетке вюрцита. Низкая электропроводность указывает на решетки, которые можно считать промежуточными между металлическими и ионными решетками.

Сплавы A^2B^2 также часто имеют простые стехиометрические формулы, например $CuSn$, $CrSb$, $CrSe$, $CrTe$, $MnAs$, $MnSb$, $FeSn$, $FeSb$, $CoSb$, $NiAs$, $NiBi$, $NiSe$, $PbSb$, $PtSn$, $PtTe$ и т. д. Соответствующие решетки можно рассматривать как промежуточные между атомными и металлическими решетками, какими, впрочем, и являются решетки элементов As , Sb , Sn , Te .

2. Особый интерес представляют сплавы между истинными металлами, принадлежащими группам A^2 и B^1 (табл. 72). В зависимости от соотношения металлов сплавы могут образовывать несколько характерных решеток, обозначаемых β , γ и ϵ , которые появляются на диаграмме состояния как *промежуточные фазы* (твердый раствор в части диаграммы, богатой металлом группы A^2 , обозначается буквой α ; см. диаграмму состояния латуни, рис. 175). Промежуточные фазы не всегда устойчивы при комнатной температуре (например, в системе $Cu + Al$ β -фаза может существовать только при температуре выше 440°). Промежуточным фазам соответствуют следующие структуры:

β -Фазы: объемноцентрированная кубическая решетка (иногда решетка β -Mn)

γ -Фазы: особая кубическая решетка с 52 атомами в элементарном параллелепипеде

ϵ -Фазы: плотная гексагональная решетка

Рассматривая промежуточные фазы как интерметаллические соединения, их средний состав можно выразить стехиометрической формулой, а не в процентах, как обычно. Так, в системе $Ag + Cd$ и $Cu + Zn$ β -фаза имеет атомный состав примерно 1 : 1. В системе $Cu + Sn$ и $Cu + Al$ β -фаза соответствует составу Cu_5Sn и Cu_3Al . В табл. 73 приведены формулы промежуточных фаз многих систем, состоящих из двух металлов.

Таблица 73

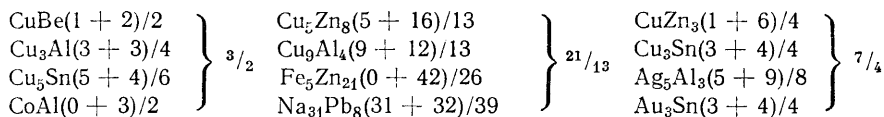
ФОРМУЛЫ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

| Электроны/Атомы | | | |
|---|----------------------------------|-------------------------------|---|
| 3/2 | | 21/13 | 7/4 |
| Решетка: β объемноцентрированная | β -Mn особая кубическая | γ особая кубическая | ϵ плотная гексагональная |
| CuBe | Ag_3Al | Cu_5Zn_8 | $CuZn_3$ |
| CuZn | Au_3Al | Cu_6Al_4 | Cu_3Sn |
| Cu_5Sn | Cu_5Si | Fe_5Zn_{21} | $AgZn_3$ |
| CoAl | $CoZn_3$ | Ni_5Cd_{21} | Ag_5Al_3 |
| | | $Na_{31}Pb_8$ | Au_3Sn |

Эти формулы замечательны тем, что соответствующие элементы не проявляют своих обычных валентностей, свойственных им в химических соединениях. Не соблюдаются также и основные химические законы. Соотношение между числами атомов обоих видов непостоянно. Так, β -фаза латуни, которая при 800° устойчива в пределах 39% Zn — 61% Cu и 55% Zn — 45% Cu , содержит все возможные между Cu_8Zn_5 и Cu_5Zn_8 соотношения. Выбранное промежуточное значение $CuZn$ в значительной мере произвольно. Следовательно, промежуточные фазы не являются химическими соединениями в обычном

смысле этого слова. Они представляют только область ограниченной взаимной растворимости двух металлов.

Тем не менее формулы промежуточных фаз отражают замечательную закономерность (Юм-Розери): соотношение между общим числом валентных электронов и общим числом атомов равно 21 : 14 для β -фаз, 21 : 13 для γ -фаз и 21 : 12 для ϵ -фаз. (Число валентных электронов считается равным номеру подгруппы: 1 для I подгруппы, 2 для II подгруппы и т. д., но 0 для VIII группы):



Как мы видим, устойчивость каждой промежуточной фазы определяется средней плотностью электронов вокруг каждого атома.

Правило Юм-Розери хорошо согласуется с описанной ранее теорией, в которой металлическая связь определяется общим числом валентных электронов, локализованных в энергетических зонах металла. Когда решетка состоит из двух металлов, электроны одного металла могут занять одну из энергетических зон другого металла. Это подтверждается в случае сплава Cu — Pd, в котором палладий теряет свой парамагнетизм, безусловно, за счет заполнения зоны *d*-электронами, отданными медью. Одновременно палладий теряет и свою каталитическую активность в реакциях гидрирования. Промежуточные фазы, в которые металлы VIII группы входят с нулевой валентностью, напоминают карбонильные соединения этих металлов, в которых они также имеют нулевую валентность (стр. 718).

Интересен тот факт, что результаты квантовомеханических расчетов соотношения общих чисел электронов и атомов в промежуточных фазах оказались практически одинаковыми со значениями, эмпирически установленными Юм-Розери.

В заключение можно сказать, что все четыре типа обнаруженных в сплавах гомогенных металлических фаз — твердые растворы, сверхструктуры, промежуточные фазы и интерметаллические соединения — отвечают возрастающему химическому сродству соответствующих металлов. Твердые растворы образуются тогда, когда атомы металлов имеют определенное химическое сходство, т. е. примерно одинаковую электроотрицательность (и не очень отличаются по величине атомных радиусов). В этом случае атомы одного металла могут замещать атомы другого металла в решетке в любом отношении. Наоборот, если один из металлов отдает, а другой — легко присоединяет электроны, образуются интерметаллические соединения с определенным соотношением атомов, отвечающим валентностям соответствующих металлов. Промежуточные фазы с точки зрения сродства также представляют промежуточный случай. Соотношения между атомами не являются строгими, как в истинных соединениях, но и не могут изменяться неограниченно, как в случае твердых растворов, а их решетки устойчивы лишь в определенных пределах состава (который изменяется с температурой). Тот факт, что решетки промежуточных фаз отличаются от решеток входящих в их состав чистых металлов, указывает на химическое сродство между этими металлами. Установлено также, что это сродство обусловлено определенным соотношением между общим числом атомов в решетке и общим числом электронов, которые участвуют в образовании связей между этими атомами. Однако из самой природы металлической связи, осуществляемой очень подвижными электронами, следует, что это соотношение не является строго определенным, как в случае ковалентных связей, и может изменяться в достаточно широких пределах.

Гидриды металлов. Водород образует с другими элементами три типа соединений, отличающихся природой химической связи. С элементами главных подгрупп III — VII групп периодической таблицы водород образует газообразные ковалентные гидриды. С металлами главных подгрупп I и II групп водород образует ионные гидриды (табл. 74). С некоторыми переходными элементами, лантанидами и актинидами водород образует так называемые гидриды внедрения.

Таблица 74

ГИДРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

| Ионные гидриды | | Ковалентные гидриды | | | | |
|----------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----|
| LiH | BeH ₂ | (BH ₃) ₂ | CH ₄ | NH ₃ | OH ₂ | FH |
| NaH | MgH ₂ | (AlH ₃) _n | SiH ₄ | PH ₃ | SH ₂ | ClH |
| KH | CaH ₂ | (GaH ₃) ₂ | GeH ₄ | AsH ₃ | SeH ₂ | BrH |
| RbH | SrH ₂ | (InH ₃) _n | SnH ₄ | SbH ₃ | TeH ₂ | IH |
| CsH | BaH ₂ | — | PbH ₄ | BiH ₃ | PoH ₂ | — |

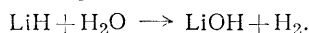
Ковалентные гидриды были описаны вместе с соответствующими элементами. Образование ковалентных гидридов характерно для электроотрицательных и слабо электроположительных элементов правой части и середины периодической таблицы. Сильно электроположительные элементы образуют ионные гидриды. Гидриды элементов главной подгруппы III группы вследствие недостатка электронов в их молекулах имеют полимерную структуру.

Ионные гидриды получают нагреванием щелочных или щелочноземельных металлов примерно при 350—400° в атмосфере сухого водорода. Li, Ca, Sr и Ba реагируют легко. Теплота реакций последних трех элементов настолько велика, что реакционная масса разогревается до белого каления. Натрий и другие щелочные металлы реагируют с бóльшим трудом, причем лучше всего при повышенном давлении водорода. Ионные гидриды образуют бесцветные кристаллы. Гидрид лития плавится при 680°; остальные ионные гидриды разлагаются на элементы примерно при 450°.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов содержат *гидрид-ион* H⁻ наряду с катионами соответствующих металлов. При электролизе расплавленного гидрида лития, который происходит в соответствии с законом Фарадея, H₂ выделяется на аноде (а не на катоде, как, например, при электролизе разбавленных кислот и водных растворов солей). Следовательно, водород в этих соединениях играет ту же роль, что и ион Cl⁻ в NaCl. Иначе говоря, гидриды щелочных металлов имеют структуру NaCl, а из измеренных межионных расстояний следует, что радиус гидрид-иона равен 1,54 Å, т. е. несколько меньше, чем у иона Cl⁻ (стр. 122).

Какую структуру имеет гидрид бериллия — ионную или ковалентную, еще не установлено.

Ионные гидриды при комнатной температуре устойчивы по отношению к кислороду, но они очень быстро разлагаются водой:



Восстановительное действие гидрида лития и синтез алюмогидрида лития уже были описаны (стр. 565). Гидрид натрия восстанавливает сульфаты до сульфидов и серную кислоту до сероводорода.

Гидриды внедрения переходных металлов получают непосредственным взаимодействием этих металлов с водородом на холоду (Pd, La) или чаще при нагревании. Гидриды внедрения образуют металлы побочных подгрупп IV группы (Ti, Zr, Hf), V группы (V, Nb, Ta), а также некоторые элементы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt).

Количество поглощенного водорода зависит от давления и температуры. Поэтому гидриды внедрения имеют нестехиометрические составы, например TiH_{1,7}, ZrH_{1,9}, TaH_{0,8}, PdH_{0,6} и VH_{0,6}, и в отдельных случаях могут рассматриваться как твердые растворы водорода в металлах. Палладий и ванадий поглощают водород (первый до 850 объемов) при комнатной температуре. Остальные упомянутые металлы поглощают водород только при нагревании. При поглощении водорода решетка металла не изменяется, но набухает, как

это было доказано путем дифракции рентгеновских лучей и измерения плотности. Макроскопически заметно набухание металла (Pd), который становится ломким. Это наблюдение совпадает с изложенным ниже мнением, согласно которому в подобных гидридах атомы водорода включаются между атомами металлической решетки. Этим объясняется легкость диффузии водорода через металл при высокой температуре (растворение и десорбция у Pd начинаются при 240° и происходят очень интенсивно при 1000°). Аналогичным образом объясняется уменьшение механической прочности железа, находящегося в контакте с водородом при повышенной температуре. Часто гидриды внедрения обладают сильными восстановительными свойствами. Так, гидрид палладия осаждает металлическую ртуть из хлорида ртути(II).

В гидридах металлов водород содержится в виде атомов H (с атомным радиусом 0,37 Å). Предполагается, что электроны водорода занимают свободные уровни в энергетических зонах атомов металла. Природа связи между атомами водорода и металлом еще не выяснена окончательно. По-видимому, при реакции образования гидридов внедрения потребляются большие энергии, достаточные для разрыва молекулы H₂ на атомы. Теплоты образования гидридов внедрения (31—42 ккал/моль H₂ у различных гидридов, но только 9,3 ккал/моль H₂ у PdH_{0,6}) имеют тот же порядок величин, что и теплоты образования ионных гидридов (33—43 ккал/моль H₂).

Последние исследования некоторых гидридов показали, что соотношение металл/водород непостоянно и наряду с другими факторами зависит от чистоты реактивов. В случае титана удалось получить стехиометрическое соединение TiH₂. Возникает вопрос, не обусловлено ли нестехиометрическое соотношение металл/водород несовершенством техники эксперимента. Возможно, что атомы водорода осуществляют между атомами металлов связи той же природы, что и связи между молекулами с дефицитом электронов типа диборанов (стр. 556).

Гидриды элементов побочной подгруппы III группы периодической таблицы — лантанидов и актинидов — по своему поведению занимают промежуточное положение между гидридами внедрения и ионными гидридами. С первыми эти гидриды сходны в том, что иногда образуют соединения нестехиометрического состава (например, LaH_{2,8}, CeH_{2,8}, PrH_{2,7}, PaH₃, ThH₃, UH₃ и AmH₃) и обладают металлической проводимостью. Со вторыми они сходны своей значительно более высокой реакционной способностью. Например, гидрид урана пирофорен и реагирует с нитратом серебра в водном растворе, образуя металлическое серебро, нитрат уранила UO₂(NO₃)₂ и H₂.

Карбиды, нитриды и бориды внедрения. Углерод образует с более электроположительными металлами ионные карбиды (стр. 501). Карбиды переходных металлов побочных подгрупп IV, V и VI (за исключением хрома) групп периодической таблицы по своим свойствам сильно отличаются от ионных карбидов. Подобными свойствами обладают также соединения этих металлов с азотом и бором.

Эти соединения получают нагреванием порошкообразного металла соответственно с углеродом или лучше с парами какого-либо углеводорода, например толуола (при 2200°), с бором (при 2000°) и в атмосфере азота или аммиака (при 1100—1200°). Таким образом получают карбиды в виде порошков, которые могут быть превращены в компактные куски нагреванием в инертной атмосфере (аргон) до начала плавления (спекания) между 2500° и температурой плавления. Одновременно происходит очистка полученного соединения, поскольку при таких высоких температурах испаряется любая примесь.

Полученные таким образом карбиды, нитриды и бориды отличаются высокими температурами плавления и большой твердостью, как это видно из следующих примеров:

| | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------------------|------|
| | TiC | ZrC | HfC | NbC | TaC | W ₂ C | WC |
| Т. пл., °С | 3140 | 3535 | 3890 | 3500 | 3880 | 2860 (разл.) | 2860 |
| Твердость | 8—9 | 8—9 | — | — | — | 9—10 | 9 |
| | TiN | ZrN | TaN | TiB | ZrB | | |
| Т. пл., °С | 2950 | 2985 | 3090 | — | 2995 | | |
| Твердость | 8—9 | 8 | — | 9 | 9 | | |

Твердость этих соединений занимает промежуточное место между значениями твердости для алмаза (10) и топаза (8) (см. стр. 462), а их температуры плавления выше, чем у самых тугоплавких металлов (рений, вольфрам) и даже у углерода (углерод можно испарять в тигле из спеченного карбида тантала). Отсюда и произошло часто используемое название *жаростойкие карбиды*.

Все эти соединения химически весьма инертны. На карбид титана не действуют ни H_2O , ни HCl даже при 600° , а карбид ванадия реагирует с хлором и серой только при температуре красного каления. Жаростойкие карбиды медленно реагируют с такими окислителями, как царская водка и кислород, при температуре красного каления.

Формулы рассматриваемых соединений не отвечают обычным валентностям соответствующих элементов. Часто эти соединения не имеют определенного стехиометрического состава (соотношение металл/неметалл не является небольшим целым числом). В этом отношении они аналогичны интерметаллическим соединениям или металлическим промежуточным фазам. Впрочем, физические свойства тоже сходны с физическими свойствами металлов: соединения непрозрачны, проводят электрический ток (несколько хуже, чем чистый металл), электропроводность с повышением температуры уменьшается, а при низкой температуре появляется сверхпроводимость. Кроме того, соединения проявляют слабый парамагнетизм, почти не зависящий от температуры, что характерно для свободных электронов в металлических решетках.

Перечисленные свойства определяются специфической структурой этих соединений. В их кристаллических решетках атомы неметаллов занимают пустоты в решетке соответствующего металла, который сохраняет симметрию неизменной, но с несколько увеличенными расстояниями (Хегг, 1931). По этой причине описанные выше гидриды, карбиды, нитриды и бориды называются *соединениями внедрения*. Поскольку они образуются в твердом состоянии путем диффузии атомов неметаллов в пустоты металлической решетки, легко понять, почему некоторые металлы остаются незанятыми, а состав соединений часто является нестехиометрическим.

Как уже было показано (стр. 580), большинство металлов кристаллизуется в плотных кубических или гексагональных решетках. Между двумя плоскостями атомов плотной решетки (предполагается, что атомы представляют собой равные сферы) образуется два вида пустот: одни ограничены четырьмя атомами (тетраэдрические пустоты), а другие — шестью атомами (октаэдрические пустоты) (см. стр. 567). Число октаэдрических пустот равно числу сфер. При заполнении октаэдрических пустот плотной кубической решетки образуются соединения MX , например TiC , TiN , VC , TaN , TiV и др., которые имеют решетку хлорида натрия (стр. 128). Если заполняется только половина октаэдрических пустот в правильном порядке, то образуются соединения M_2X , например W_2N , Mo_2N и др. Число тетраэдрических пустот в плотной кубической решетке вдвое больше, чем число сфер. Эти пустоты меньшего размера могут занимать только атомы водорода. Если бы все тетраэдрические пустоты были заняты, то образовалось бы соединение MX_2 со структурой флюорита (стр. 115). Таким соединением являлся бы TiH_2 (см. выше). В гидриде палладия занята, вероятно, примерно $1/4$ тетраэдрических пустот, что приводит к идеальной формуле Pd_2H (или $PdH_{0,5}$).

Металлы с плотными гексагональными решетками образуют соединения внедрения таким же путем. Так, например, в V_2C и Mo_2C атомы углерода занимают $1/2$ октаэдрических пустот, а в Zr_2H и Ti_2H атомы водорода занимают $1/4$ тетраэдрических пустот гексагональной решетки.

Карбиды внедрения образуют только металлы, атомные радиусы которых больше примерно $1,3 \text{ \AA}$, так как решетки только этих металлов имеют октаэдрические пустоты, достаточно большие, чтобы вместить атомы углерода. Этим объясняется, почему карбиды внедрения образуют только металлы, расположенные слева от ломаной линии в табл. 75. Марганец, обладающий особой решеткой (стр. 580), образует карбид, подобный цементиту.

Природа связи между металлом и атомами C, N и B еще не выяснена. Вполне очевидно, что при образовании связи металл — неметалл в этих соединениях металлическая решетка не может разрушиться, как это происходит, например, при взаимодействии металлов с хлором или кислородом. С другой стороны, атомы C, N или B в октаэдрической пустоте металлической решетки не имеют количества электронов, достаточного для образования ковалентных связей со всеми шестью атомами металла, которыми он окружен. Следовательно, необходимо допустить, что эти связи того же типа, что

Таблица 75

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Å)

| Группы | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| IV | V | VI | VII | VIII |
| Ti 1,47 | V 1,35 | Cr 1,29 | Mn 1,28 | Fe 1,26 |
| Zr 1,60 | Nb 1,47 | Mo 1,40 | | Co 1,25 |
| Hf 1,59 | Ta 1,47 | W 1,41 | | Ni 1,25 |

и в металлических решетках, которые также имеют дефицит электронов (по этой причине энергетические зоны атомов металла с электронами, отданными неметаллом, заняты неполностью).

Карбиды вольфрама и тантала используются в сплавах с металлами семейства железа, в особенности с кобальтом, для изготовления инструментов с большой твердостью (победит).

Карбиды хрома, марганца и железа. Переходные элементы, находящиеся в правой части табл. 75, имеют слишком небольшие атомные радиусы, чтобы они могли внедрить посторонний атом без значительной деформации. Поэтому образующиеся соединения обладают кристаллическими структурами, отличающимися от структур исходного металла, а их состав не согласуется с обычными валентностями элементов (Cr_3C_2 , Cr_4C , Mn_3C , Fe_3C и Ni_3C). К этому классу относится *карбид железа — цементит* Fe_3C , практическое значение которого будет рассмотрено ниже. В решетке цементита необычного типа одни атомы Fe имеют 12 соседей на почти одинаковых расстояниях, другие — 11, в то время как атом C имеет 6 соседних атомов, занимающих вершины искаженной треугольной призмы. Соединения этого класса относительно легко реагируют с водой и разбавленными кислотами (см. стр. 661).

В. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Общие методы получения элементов из их соединений — термическое разложение, электролиз и вытеснение (стр. 309) — в многочисленных вариантах применяют и для получения металлов. Здесь мы ограничимся несколькими общими замечаниями.

Одни металлы могут быть получены из ионного состояния легко, другие с трудом. Это объясняется, с одной стороны, сильно различающимися значениями нормальных потенциалов металлов (стр. 229) и, с другой стороны, большими различиями в теплотах образования определенных соединений металлов, например окисей (табл. 76).

Таблица 76

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ^a

| | | | |
|----------|---------|------------|---------|
| La 153,3 | Na 99,1 | Fe 65,1 | As 49,3 |
| Ca 151,7 | Mn 96,5 | W 63,1 | Bi 45,2 |
| Mg 146,1 | B 87,3 | Cd 62,1 | Cu 37,5 |
| Li 141,7 | K 86,3 | Ni 57,8 | Hg 21,6 |
| Sr 140,7 | Zn 83,3 | (H) (57,8) | Pd 21,3 |
| Al 131,3 | Pb 82,9 | Co 57,5 | Ag 6,9 |
| Ba 126,1 | P 72,0 | Sb 55,1 | |
| Si 104,2 | Sn 69,0 | Pb 52,4 | |

^a Тепло, выделяющееся при реакции 1 *g*-атома кислорода с эквивалентным количеством элемента, ведущей к образованию наиболее обычной окиси (*v* ккал).

Металлы с отрицательными (или слабо положительными) окислительными потенциалами имеют резко выраженную склонность образовываться из своих ионов и устойчивы в металлическом состоянии (благородные металлы — серебро, золото, платина и др.). Металлы с большими положительными потенциалами образуются с трудом и способны превращаться в ионы (щелочные,

щелочноземельные и редкоземельные металлы, принадлежащие к главным подгруппам первых трех групп периодической таблицы). И наконец, другие металлы занимают промежуточное положение.

1. Термическое разложение. Соединения металлов с низкими окислительными потенциалами разлагаются при более низких температурах, чем аналогичные соединения других металлов. Особенно легко получить таким путем благородные металлы. Это осуществляют простым нагреванием некоторых их соединений. Окиси Pt, Ag и Hg при нагревании легко разлагаются на кислород и металл. Окиси остальных металлов разлагаются только при высокой температуре (см. стр. 317). Таким образом, для обычных металлов этот метод не имеет практического значения. Подобно окисям разлагаются и соли, например AuCl_3 , PtCl_4 и некоторые комплексы:



Помимо платины, в результате этой реакции образуются только летучие соединения, так что металл получают в чистом виде. При прокаливании калиевой соли платинохлористоводородной кислоты наряду с Pt образуется и KCl.

Однако термическое разложение дает хорошие результаты даже и для обычных металлов, например щелочноземельных металлов, в частности при использовании соединений, в результате разложения которых образуются молекулы, устойчивые в газовой фазе. Это наблюдается в случае азидов (например, азиды Pb и Ra, см. стр. 408). При разложении карбониллов металлов также образуются металлы. Промышленный способ очистки никеля и отделения его от других металлов основан на образовании карбонила никеля (стр. 717) и пропускании его паров над нагретой до 200° керамикой. При этом карбонил никеля разлагается, выделяя металл.

2. Электролиз. Из водного раствора путем электролиза могут быть получены только металлы, которые расположены в ряду напряжений за водородом, а из металлов, предшествующих водороду, — только те, которые имеют высокое перенапряжение (стр. 236).

Широко распространена *электролитическая очистка меди*. Для очистки берут достаточно чистую медь (98—99%), менее чистую медь нельзя очищать путем электролиза, так как она недостаточно хорошо проводит электрический ток. Очищаемая медь используется как анод, а катодом служит медная фольга. Электролитом является раствор сульфата меди в серной кислоте. Напряжение выбирают таким образом, чтобы на катоде осаждалась только медь (электролитическая медь содержит всего 0,05% примесей). Металлы с относительно высокими окислительными потенциалами (Fe, Ni и Zn) остаются в растворе, а с низкими потенциалами (Ag и Au, а также окись и сульфид меди) осаждаются в виде шлама. Таким путем выделяют многие ценные металлы. Только As, Sb и Bi с трудом отделяются этим методом, поскольку их напряжение разложения мало отличается от соответствующего напряжения для меди.

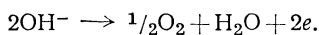
Электролитическую очистку иногда проводят и в случае никеля. Электролизом водных растворов можно получать также и свинец, железо, цинк, олово и другие металлы, но для этих металлов электролитический метод применяется редко. Большое значение электролитические процессы имеют при покрытии менее благородных металлов более благородными, т. е. более пассивными в отношении коррозии. При *никелировании* в качестве электролита применяют раствор сульфата никеля с сульфатом аммония, сульфатом магния или борной кислотой. *Хромирование* производят в подкисленном растворе хромовой кислоты. При *серебрении* и *золочении* плотные покрытия получают только тогда, когда концентрация ионов металла ничтожно мала. Это осуществляется путем использования в качестве электролитов комплексных солей, например $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. По мере расходования ионов Ag^+ из раствора при восстановлении равновесия образуются новые ионы.

Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, имеющие высокие положительные потенциалы, могут быть получены электролизом водных растворов, содержащих их ионы, при использовании в качестве катода металла, с которыми они образуют сплав с более отрицательным окислительным потенциалом, чем их собственный потенциал. Так получают амальгаму натрия

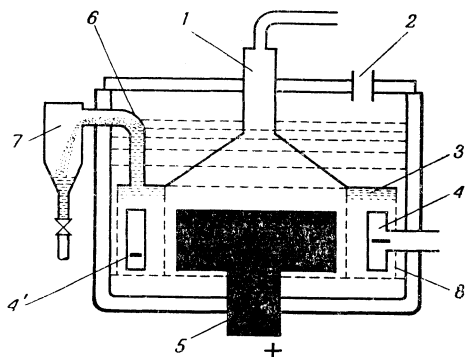
при электролизе раствора хлорида натрия с ртутным катодом (стр. 608). Амальгама натрия очень медленно реагирует с водой.

Металлы с высокими положительными потенциалами могут быть получены при электролизе их *расплавов*. Этот метод является основным методом получения металлов I, II и III групп.

Натрий и *калий* впервые были получены Дэви * (1807) электролизом соответствующих гидроокисей в расплавленном состоянии с платиновыми электродами. Длительное время этот метод использовался для промышленного получения натрия с применением железных электродов, погруженных в расплавленный NaOH. Поскольку образующийся натрий легче расплава, он накапливался сверху в колоколе. На аноде разряжались ионы гидроксила, образуя кислород и воду:



Большая часть воды испарялась. Оставшаяся в расплаве часть воды разлагалась током, так что на катоде вместе с натрием выделялся водород.



Р и с. 176. Электролизер Даунса для получения металлического натрия.

1 — колокол для сбора хлора; 2 — отверстие для ввода соли; 3 — пространство для сбора натрия; 4,4' — железный катод; 5 — угольный анод; 6 — трубопровод для расплавленного натрия; 7 — сосуд для сбора натрия; 8 — железная сетка.

Метод электролиза галогенидов щелочных металлов в расплавленном состоянии имел тот недостаток, что образующийся металл растворялся в расплаве, а это быстро приводило к прекращению электролиза. Этого удалось избежать, поддерживая температуру электролитической ванны на низком уровне. Температуру регулировали путем добавления соли с одноименным катионом или анионом, в результате чего понижалась температура плавления электролита. Таким путем в настоящее время получают металлический натрий электролизом смеси NaCl и CaCl₂, которая плавится лишь немного выше 600° (рис. 176).

Подобным образом получают калий из смеси KCl и KF, кальций из смеси CaCl₂ и CaF₂ и магний из смеси MgCl₂ и KCl (карналлит). Бериллий был получен электролизом комплексной соли Na[BeF₃].

Важный электролитический метод получения алюминия был описан на стр. 562. Электролиз хлорида алюминия практически не может быть осуществлен из-за низкой электропроводности и слишком высокой летучести этого соединения. Однако электролизом хлоридов получают редкоземельные металлы. Поскольку их хлориды имеют низкие температуры плавления, отпадает необходимость добавлять флюсы.

3. Метод вытеснения. а. Восстановление водородом. Как известно, окиси металлов могут быть восстановлены до металла нагреванием в атмосфере водорода (стр. 314). Равновесие тем больше смещается вправо, чем меньше теплота образования окиси по сравнению с теплотой образования воды. Таким обра-

* Гемфри Дэви (1778—1829) — известный английский химик. Основной его заслугой было открытие щелочных металлов. Дэви изобрел безопасную лампу для шахтеров, пламя которой защищено металлической сеткой.

зом, между легкостью образования металла и теплотой образования окиси наблюдается та же закономерность, что и в случае термического разложения окисей.

Согласно законам химического равновесия, все окиси должны восстанавливаться этим путем в токе водорода, так как по мере непрерывного удаления образующейся воды концентрация металла должна увеличиваться со временем до полного израсходования окиси (стр. 179). В действительности так могут восстанавливаться только окиси металлов с меньшими потенциалами, чем потенциал марганца (стр. 229).

Возможно, что при восстановлении в кристаллической решетке сначала образуется небольшое количество воды, которая, прежде чем испариться, должна достичь определенного давления пара. У окисей металлов, которые в ряду напряжений предшествуют марганцу, соответствующее давление пара не достигается. В случае окисей, восстанавливаемых водородом, температура, при которой реакция достигает значительной скорости, тем выше, чем больше теплота образования окиси. Например, в то время как Ag_2O восстанавливается водородом даже при комнатной температуре, Fe_2O_3 и CuO восстанавливаются при температуре 200—400°, а MnO реагирует только при 2500°.

При восстановлении окисей водородом металлы образуются в тонкодисперсном состоянии и являются очень реакционноспособными и пирофорными. Некоторые полученные таким образом металлы (Fe, Ni) используются в качестве катализаторов в реакциях, имеющих большое значение (стр. 297 и 401). Вольфрам также получают из WO_3 путем восстановления водородом при 700—1000°. Образующийся порошок формируется в виде нитей описанным выше способом (стр. 582).

б. Восстановление мокрым путем. Металлы с более отрицательными потенциалами, чем у водорода, например медь, мышьяк, висмут и ртуть, осаждаются из водных растворов своих солей под действием многих восстановителей — гидразина, гидроксилamina (стр. 408), солей дитионистой (стр. 389) и фосфорноватистой (стр. 435) кислот, фосфористого водорода и т. д. Фосфорный стержень, погруженный в раствор сульфата меди(II), покрывается слоем металлической меди. Свинцовая полоска, обернутая вокруг фосфорного стержня, погруженного в раствор нитрата свинца(II), покрывается кристаллами свинца, а фосфор превращается в фосфорную кислоту. Ионы Sn^{2+} осаждают металлы с отрицательными окислительными потенциалами из их солей, в том числе и ртуть (стр. 532).

Серебро, золото и платина легко осаждаются из водных растворов такими органическими восстанавливающими реагентами, как формальдегид и глюкоза. Особенно легко восстановление происходит в щелочных растворах на холоду или при слабом нагревании. В зависимости от условий металл можно получить либо в тонкодисперсном или коллоидном состоянии (стр. 547), либо в виде тонкого слоя на поверхности сосуда. По последнему способу изготовляют зеркала.

Опыты. В пробирку, содержащую разбавленный раствор AgNO_3 , добавляют несколько капель раствора NaOH , а затем водный раствор NH_3 до растворения образовавшегося осадка Ag_2O . Добавляют несколько капель раствора формальдегида (формалина) или глюкозы и слабо нагревают в пламени. На стенках пробирки оседает серебряное зеркало.

в. Вытеснение другими металлами. Из табл. 76 (стр. 596) видно, что самую большую теплоту образования имеют окиси лантанидов (представленные в таблице лантаном), затем идут кальций и магний. Магний и лантаниды (последние в виде смеси) вытесняют более тяжелые щелочные и щелочноземельные металлы из их расплавленных окисей и солей, реагируя при этом очень бурно. Теплота реакции настолько велика, что щелочные металлы могут быть вытеснены даже из карбонатов. Карбонат лития, нагретый с порошком магния, реагирует со взрывом и громким треском. Метод рекомендуется применять для получения рубидия и цезия, карбонаты которых реагируют менее бурно. Путем нагревания окиси бария с металлическим кальцием получают чистый барий. Интересен тот факт, что металлический калий можно получать

нагреванием гидроокиси калия с железом (окиси которых имеют значительно меньшую теплоту образования), если отгонять образующийся при реакции щелочной металл (сдвиг равновесия).

Алюминотермический метод основан на совместном горении смеси окиси металла с порошком алюминия (стр. 564). Поскольку теплота реакции очень большая, металлы получают в расплавленном состоянии. Этот метод наиболее удобен для получения марганца, хрома и ванадия в чистом виде.

Многие металлы получают из хлоридов при нагревании, например с металлическим натрием. Этим путем некоторое время получали алюминий (стр. 562). Так же можно получать хром и марганец (используя металлический кальций или магний вместо натрия).

Из некоторых сульфидных руд металлы получают непосредственно путем сплавления с другими металлами без предварительного превращения в окиси. Так, киноварь HgS при нагревании с железом дает ртуть (которая затем отгоняется). Сульфиды сурьмы (стр. 453) и висмута тоже могут быть превращены в металл при сплавлении с железом.

Как известно, металлы с более отрицательными потенциалами, чем у водорода, можно осаждать из водных растворов их солей другими металлами (стр. 228). На этой реакции основан практический способ получения меди из бедных медью минералов, например из пиритов. Последние сначала частично прокаливают. При этом одновременно с окисью железа(III) образуется сульфат меди CuSO_4 , который растворяют в воде. Из полученного раствора осаждают медь, используя железный лом («цементация»). Полученную загрязненную медь подвергают очистке обычными способами.

г. *Восстановление углеродом.* Из всех восстановителей, используемых на практике для получения металлов из их окисей, наибольшее значение имеет углерод.

Литий, кальций, стронций и барий, так же как и металлы III группы, включая лантаниды, не могут быть получены восстановлением углеродом, поскольку они сразу же после выделения в свободном состоянии взаимодействуют с избытком углерода, образуя карбиды. Таким путем в промышленности получают, например, карбид кальция (стр. 502).

Магний можно получать восстановлением углеродом, однако для этого требуется очень высокая температура. В одном из существующих промышленных методов окись магния восстанавливают коксом в электрической печи при 2000° . Пары магния конденсируют в атмосфере водорода.

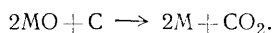
Даже переходные металлы (Cr, W, Mn, Ti и Zr), которые образуют устойчивые при высокой температуре карбиды, не могут быть получены в чистом виде восстановлением окисей углеродом. Получить эти металлы, имеющие высокие температуры плавления, в чистом виде раньше было довольно трудно. В настоящее время это осуществляют электролизом хлоридов, алюминотермическим методом или восстановлением водородом (вольфрам). Образование карбидов упомянутых выше металлов при сплавлении с железом в значительной мере затрудняется. Восстановлением углеродом смеси железной руды с окисями Cr, Mo, W или Mn в промышленности получают сплавы, содержащие примерно 70% указанных металлов и очень небольшие количества углерода. Эти *ферросплавы* (*ферромарганец, феррохром, ферромolibден* и др.) служат для получения специальных легированных сталей (см. стр. 663). Восстановление обычно проводят в электрических печах с угольными электродами, подобными электродам, используемым при получении карбида кальция. Электрический ток служит источником тепла и не используется для проведения электролиза. Часто к реакционной смеси добавляют различные компоненты для образования шлака. *Феррованадий*, который также используется для получения специальных сталей, получают алюминотермическим методом или восстановлением ванадиевой руды ферросилицием (стр. 504) в электрической печи.

Прежде чем проводить восстановление углеродом, многие руды подвергают обогащению, в процессе которого их отделяют от пустой породы. Если обогащение не может быть осуществлено механически, то применяют процесс *флотации*, состоящий в обработке измельченной руды струей воды и маслами, которые обычно содержат фенолы. Эти масла легче воды. Они смачивают руду, которая переходит в пену, в то время как смоченная водой пустая порода оседает. Таким образом руда в значительной степени обогащается ценными компонентами.

Для восстановления углеродом пригодны только окиси. Из руд, используемых для получения нужных металлов, лишь немногие встречаются в природе в виде окисей, например оловянные (стр. 530) и железные руды. Сульфидные руды (цинковые, свинцовые, медные и др.) сначала подвергают окислительному прокаливанию, в результате которого они превращаются в окиси, а сера — в SO_2 (стр. 374 и 682).

Для удаления посторонних примесей из руд в процессе восстановления углеродом добавляют вещества, которые образуют с ними легкоплавкие соединения с малой плотностью, всплывающие на поверхность расплавленных металлов в виде шлака. Искусство сталевара состоит в умении выбрать подходящие добавки. Если пустая порода кислая (SiO_2), то добавляют основные вещества (известь, окись железа), если же она основная, — кислые вещества (песок, гидросиликаты, для более тонких целей буру). Необходимо брать такие количества, чтобы образующийся шлак (соль) был подвижен в расплавленном состоянии и легко отделялся от металла.

Восстановление углеродом проводят в доменных печах, в которые смесь руды с углем и добавками, образующими шлак, непрерывно вводят через верхнюю часть. Из нижней части, через которую дувается воздух, время от времени выпускают шлак и металл в расплавленном состоянии. Химическая реакция восстановления окиси двухвалентного металла углеродом имеет следующий вид:



На практике температуры восстановления обычно настолько высокие, что устанавливается равновесие между C и CO_2 (стр. 477) и образующийся газ содержит большое количество CO . Окись углерода в свою очередь способна восстанавливать окись металла, образуя металл и CO_2 . Дальше будет подробнее описано получение чугуна и стали.

11. I И II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

А. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Таблица 77

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 3 | Литий | Li | 6,939 | 197 | 1340 | I |
| 11 | Натрий | Na | 22,9898 | 97,8 | 880 | I |
| 19 | Калий | K | 39,102 | 63,5 | 760 | I |
| 37 | Рубидий | Rb | 85,47 | 39,0 | 696 | I |
| 55 | Цезий | Cs | 132,905 | 28,5 | 708 | I |
| 87 | Франций | Fr | [223] | — | — | I |

Распространенность в природе. Вследствие высокой реакционной способности щелочные металлы встречаются в природе не в свободном состоянии, а только в виде положительных ионов. Натрий и калий относятся к самым распространенным элементам. В земной коре они содержатся почти в равных количествах — 2,6 и 2,4% (см. стр. 27). Литий менее распространен, а рубидий и цезий являются редкими элементами.

Натрий и калий — важные компоненты многих минералов, в особенности силикатов (см. стр. 524—525). При постепенном разложении силикатов под действием атмосферных агентов ионы натрия и калия переходят в растворимую в воде форму. Ионы натрия, связанные в основном с ионами хлора, попадают таким путем в реки (воды Дуная содержат 0,004 г NaCl, а воды Рейна — 0,016 г NaCl в 1 л), а затем в моря. Калий большей частью адсорбируется на коллоидах почвы, откуда переходит в растения. По этой причине в океанской воде концентрация ионов калия равна примерно $\frac{1}{40}$ концентрации ионов натрия.

Содержание солей в океанской воде почти постоянно (примерно 3,5%, в том числе 2,8% NaCl). Внутренние моря, в которых испарение велико, более богаты солями (например, Средиземное море содержит 3,9% солей, из них 3,1% NaCl, в то время как моря, в которых испарение мало, а приток речной воды большой, содержат меньше солей (в восточной части Балтийского моря содержится примерно 1,1%, в Черном море — примерно 1,7%). 100 г смеси солей из морской воды содержат 78 г NaCl, 9 г MgCl₂, 6,5 г MgSO₄, 2 г KCl и небольшие количества CaSO₄, CaCO₃ и MgCO₃ (в виде бикарбонатов). Мертвое море имеет совсем другой состав (примерно 23% солей, из которых 7,9% NaCl, 10,8% MgCl₂, 3% CaCl₂ и 0,45% MgBr₂). (Такой способ выражения концентраций солей, естественно, является условным, поскольку соответствующие ионы могут соединяться и другим путем.)

При испарении некоторых внутренних морей, отделенных от океана полосами земли (лагун), в различные геологические эпохи (вплоть до третичного периода) в многочисленных районах земного шара образовались огромные залежи солей. В Европе залежи солей находятся на протяжении всей северной равнины континента, от Вестфалии до Урала. Эти массивы, простирающиеся на многие квадратные километры и имеющие толщину в несколько сотен метров (в Стасфурте 900 м), содержат сотни миллионов кубических метров соли. Эксплуатацию осуществляют в рудниках, соляных коях или путем растворения залежных солей в воде, накачиваемой через бурильные трубы. Чистота соли, добываемой в СРР, обычно превышает 99,5%. Часто встречаются соляные озера и источники. Раньше из этих источников соль получали принудительным выпариванием. В южных странах даже в настоящее время соль добывают испарением морской воды в огромных бассейнах под действием солнечного тепла.

Значительно реже встречаются залежи калийных солей. Подобные залежи находятся в Испании, Польше и СССР (залежи сильвинита). Однако значительно более важными являются калийные соли, сопутствующие соляным массивам в ГДР, в особенности в Стасфурте (58% мировой добычи) и во Франции (Лотарингия) (17% мировой добычи). В этих коях в верхней части соляных массивов находятся слои, богатые солями калия.

При испарении морской воды при 25° сначала наряду с сульфатом кальция (в виде ангидрита и гипса) осаждаются карбонаты магния и кальция. Затем кристаллизуется основной компонент — NaCl, за которым следует сульфат магния в виде *кизерита* $MgSO_4 \cdot H_2O$ и смешанные соли — *карналлит* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и *каинит* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Остаточная вода еще содержит $MgCl_2$. Примерно в таком же порядке расположены различные соли в коях Стасфурта. В меньшем количестве содержатся *сильвин* KCl, который обычно смешан с *галитом* NaCl (*сильвинит*), *полигалит* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и *шенит* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Карналлит содержит также в изоморфной смеси небольшое количество *бромкарналлита* $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$.

Литий встречается в некоторых силикатах, например в сподумене (стр. 522). Литий встречается также в некоторых минеральных источниках, откуда его и извлекают. В США в больших количествах литий получают из минерала амблигонита $LiAl[PO_4F]$. При обработке минерала серной кислотой сначала получают сульфат лития, который затем действием Na_2CO_3 превращают в карбонат Li_2CO_3 .

Рубидий и *цезий* в малых количествах сопутствуют натрию и калию как в некоторых силикатах, так и в минерале, содержащем калий, — карналлите.

Соль была известна еще с древних времен. Загрязненный карбонат калия (*борит*) получали, фильтруя воду через растительную золу и выпаривая ее досуха. Этот процесс использовали, например, римляне. Давно был известен также и природный карбонат натрия, имевший различные названия: нетер, трона, нитрон и нитрум. Алхимики все эти названия объединили в одно — *натрон*. Нитрат калия начали называть *нитрум* с конца XVIII в. Слово «сода» впервые ввел Гебер (см. стр. 13).

Долгое время карбонат натрия путали с карбонатом калия, хотя еще в средние века было замечено, что лучшее мыло получается из золы морских, а не наземных растений (см. стр. 485). Различие между этими двумя солями было обнаружено Дюамелем в 1736 г., который установил также, что из поваренной соли и из соды получается одинаковая щелочь. Натрий и калий окрашивают пламя в разные цвета, что впервые было замечено Маркграфом (1758).

Физические свойства щелочных металлов. Щелочные металлы имеют свежий срез белого цвета с серебристым металлическим блеском, который на воздухе быстро исчезает и остается неизменным только в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Температуры плавления щелочных металлов ниже, чем у других металлов, и уменьшаются с атомным номером (см. табл. 77). Сплав натрия и калия в атомном отношении 1 : 2 имеет температуру плавления 4,3° и при комнатной температуре представляет собой подвижную серебристую жидкость.

В подавляющем большинстве пары щелочных металлов одноатомны, что было найдено из отношений атомных теплоемкостей C_p/C_v (стр. 45). В результате спектральных исследований обнаружена слабая ассоциация в двухатомные молекулы. На основании плотности паров установлено, что при температуре кипения натрия и атмосферном давлении 16% атомов Na ассоциированы в молекулы Na_2 , что согласуется со спектральными данными.

Плотность натрия и калия меньше, чем у воды; литий даже легче керосина и плавает на его поверхности:

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|----------|------|------|------|------|------|
| <i>d</i> | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,87 |

Щелочные металлы являются мягкими и сжимаемыми. Самый твердый из них, литий, мягче талька — первого минерала шкалы твердости (стр. 462). Цезий, имеющий в этом ряду наименьшую твердость, по консистенции напоми-

нает воск. Натрий легко можно выдавливать в виде проволоки в ручных прессах при комнатной температуре.

Щелочные металлы имеют высокую электропроводность, уступая только серебру, меди и золоту. Электропроводность натрия равна 36% электропроводности серебра. Теплопроводность этих металлов также высокая. Удельные теплоемкости щелочных металлов (за исключением теплоемкости лития) согласуются со значениями, вычисленными по правилу Дюлонга и Пти.

Пары щелочных металлов имеют интенсивную окраску. Пары натрия окрашены в пурпурный цвет, напоминающий разбавленный раствор перманганата калия. Пары калия — зелено-голубые, а рубидия и цезия — сине-зеленые. Такой же цвет имеют коллоидные растворы щелочных металлов, получаемые при измельчении последних в электрической дуге в инертном растворителе, например в абсолютном эфире. Коллоидный раствор лития, полученный этим же путем, имеет коричневый цвет, чем похож на раствор магния.

Щелочные металлы образуют в жидком аммиаке растворы темно-синего цвета, в которых сохраняют химические свойства свободных металлов. Эти растворы используют в различных химических реакциях, в особенности с органическими веществами. В природе встречаются кристаллы NaCl и KCl, окрашенные в темно-синий цвет, что обусловлено присутствием небольших количеств щелочных металлов в кристаллической решетке (дефектная решетка, см. стр. 669). Подобные окрашенные кристаллы можно получить также искусственным путем, нагревая кристаллы NaCl и KCl в парах щелочного металла или подвергая их бомбардировке частицами, испускаемыми радиоактивными элементами.

Химические свойства. Атомы щелочных металлов исключительно легко отдают один электрон, превращаясь в положительные одновалентные ионы с конфигурацией инертного газа. Этим объясняется их очень высокая реакционная способность по отношению к электроотрицательным элементам и многим соединениям, содержащим подобные элементы. Реакционная способность возрастает в ряду Li, Na, K, Rb, Cs, т. е. с усилением электроположительного характера.

Как уже было сказано (стр. 345), щелочные металлы энергично реагируют с галогенами. Они реагируют так же с кислородом и влагой воздуха. По этой причине щелочные металлы следует хранить в хорошо закрытых сосудах или под слоем керосина, с компонентами которого — углеводородами — они не взаимодействуют.

Щелочные металлы разлагают воду. Литий реагирует с водой без плавления, натрий расплавляется и плавает на ее поверхности (стр. 310), а калий мгновенно воспламеняется. Рубидий и цезий реагируют еще более энергично. Они самовоспламеняются в атмосфере кислорода, в то время как более легкие щелочные металлы загораются на воздухе или в сухом кислороде только в том случае, если они предварительно нагреты до высокой температуры. Со спиртами, которые являются производными воды, щелочные металлы реагируют менее энергично, чем с водой, образуя алкоголяты.

Щелочные металлы при повышенной температуре энергично реагируют с серой. С азотом непосредственно взаимодействует только литий, образуя нитрид Li_3N . В присутствии следов влаги реакция протекает даже при низкой температуре (стр. 399). С аммиаком щелочные металлы образуют амиды, например амид натрия $NaNH_2$ (стр. 404). Литий — единственный щелочной металл, который непосредственно взаимодействует с углеродом, образуя карбид Li_2C_2 . Карбид лития при повышенной температуре снова разлагается на элементы. Карбиды остальных щелочных металлов получают прямым взаимодействием металлов с ацетиленом (стр. 502). Литий является также единственным щелочным металлом, который непосредственно взаимодействует с кремнием при нагревании, образуя силицид Li_6Si_2 . Последний образует весьма реакционноспособные гигроскопичные кристаллы фиолетового цвета.

Благодаря сильному электроположительному характеру щелочные металлы могут реагировать с водородом. Водород ведет себя как электроотрицательный элемент, образуя ионные гидриды (стр. 592).

Области применения. Получаемый в промышленности в большом количестве металлический натрий служит исходным сырьем для получения перекиси натрия и амида натрия, из которого в свою очередь получают цианид натрия (стр. 499). Кроме того, металлический натрий в больших количествах используют в различных органических синтезах. Сплавы свинца с натрием и кальцием служат для заливки вагонных подшипников (стр. 537). Представляет интерес также применение натрия для изготовления монохроматических ламп, заполненных парами натрия. Эти лампы имеют исключительно высокий коэффициент полезного действия. Калий и в особенности цезий используются при изготовлении фотоэлементов.

Соединения щелочных металлов широко применяются в самых различных областях. Ограничимся упоминанием того, что как в лабораториях, так и в промышленности наиболее часто используются гидроокиси и карбонаты натрия и калия (наряду с гидроокисью кальция).

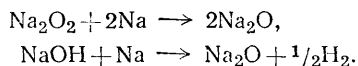
СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Окиси и перекиси щелочных металлов. При непосредственном взаимодействии с кислородом только литий образует обычную окись Li_2O и небольшое количество перекиси Li_2O_2 . Остальные щелочные металлы образуют перекиси четырех различных типов, например



Окиси M_2O . Чистую окись лития Li_2O , как и окиси щелочноземельных металлов, можно получить путем нагревания его гидроокиси, карбоната или нитрата в токе водорода при 800° . (Аналогичные реакции других щелочных металлов невозможны.) Окись лития представляет собой пористую белую массу, медленно реагирующую с водой с образованием гидроокиси LiOH . Окиси остальных щелочных металлов энергично реагируют с водой, выделяя огромное количество тепла, также с образованием гидроокисей.

Окиси более тяжелых щелочных металлов получают нагреванием перекисей или гидроокисей со свободными металлами, например

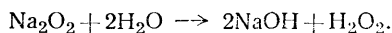


Кроме того, окиси M_2O получают термическим разложением нитратов или нитритов, лучше всего в присутствии металлического натрия (в этом случае выделяется N_2).

Окись натрия Na_2O имеет белый, окись калия — желтоватый, окись рубидия — светло-желтый, а окись цезия — оранжевый цвет. Все они кристаллизуются в решетке антифлюорита (стр. 115), в которой ион металла имеет координационное число четыре, а ион кислорода — восемь. (Так же кристаллизуются Li_2S , Na_2S , K_2S и Rb_2S .) Окиси щелочных металлов, за исключением окиси лития, взаимодействуют с кислородом воздуха даже при комнатной температуре, образуя перекиси.

Перекиси M_2O_2 . Перекись натрия Na_2O_2 получают сжиганием натрия в токе сухого воздуха в алюминиевых сосудах (алюминий — один из немногих металлов, устойчивых в этих условиях). После охлаждения образуется желтоватая масса, легко растирающаяся в порошок и плавящаяся без разложения.

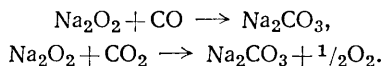
С большим количеством воды на холоду перекись натрия реагирует с образованием перекиси водорода:



Полученный раствор ведет себя как смесь перекиси водорода с едким натром. После нейтрализации едкого натра серной кислотой его можно использовать

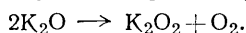
для получения перекиси водорода перегонкой в вакууме (стр. 337) и непосредственно в качестве обесцвечивающего раствора для шелка, шерсти, перьев, волос, костей, слоновой кости, соломы и др. При обработке небольшим количеством воды перекись натрия сильно разогревается и интенсивно выделяет кислород.

Перекись натрия — очень сильный окислитель. Смеси перекиси натрия с легко окисляющимися веществами, например с серой, алюминиевым порошком или органическими веществами (следует соблюдать осторожность при перемешивании!), быстро воспламеняются, когда их обрызгивают несколькими каплями воды. В аналитической химии смесь равных частей перекиси натрия и соды используют для окисления сульфидных минералов путем сплавления в серебряном тигле. Окись углерода, имеющая невысокую реакционную способность, с перекисью натрия все же реагирует медленно, образуя карбонат натрия. Двуокись углерода реагирует более энергично:



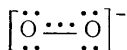
Последняя реакция используется для освежения воздуха в закрытых пространствах, например в подводных лодках или в дыхательных приборах, используемых пожарниками и водолазами.

Перекись калия K_2O_2 получают при нагревании окиси K_2O :



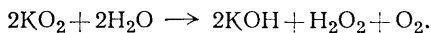
Перекиси M_2O_2 содержат ион O_2^{2-} , аналогичный иону, содержащемуся в перекиси бария (стр. 338), что было установлено при рентгеноструктурном исследовании кристаллов.

Надперекиси MO_2 . Надперекиси калия (темно-желтая), рубидия (оранжевая) и цезия (коричневая) образуются в качестве конечных продуктов при сгорании соответствующих металлов в сухом воздухе. Эти соединения раньше рассматривались как окиси M_2O_4 , например K_2O_4 . Однако рентгеноструктурные исследования кристаллов показали, что эти надперекиси содержат одновалентный ион O_2^- :



Это подтверждается тем, что кристаллическая надперекись KO_2 парамагнитна и обладает магнитной восприимчивостью, равной примерно 2 магнетонам Бора (что соответствует одному неспаренному электрону; стр. 106). Ион O_2^- имел бы четное число электронов и, следовательно, был бы диамагнитным.

Водой надперекиси MO_2 гидролизуются, образуя, помимо перекиси водорода, кислород:



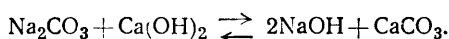
При реакции гидроокисей калия и цезия с озоном образуются *надперекиси* KO_3 и CsO_3 . Обе они растворяются в жидком аммиаке с образованием растворов красного цвета. При рентгеноструктурном исследовании было доказано присутствие иона O_3^- , аналогичного иону азиды N_3^- . В соответствии с этой структурой соединения парамагнитны.

Окиси калия, рубидия и цезия типа M_2O_3 представляют собой соединения состава $2\text{MO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}_2$, устойчивые только в твердом состоянии. Химическое поведение соответствует такой формулировке.

Для получения гидроокисей щелочных металлов применяются следующие методы:

1. *Реакция между металлом и водой* (стр. 310). Эта реакция используется редко, только для получения очень чистых гидроокисей.

2. *Реакция каустификации* — самый старый из известных методов получения едкого натра и едкого кали, довольно часто используемый еще и теперь. Этот метод состоит в обработке раствора соды при кипении гидроокисью кальция (гашеной известью). Образующийся нерастворимый карбонат кальция отфильтровывают или с него декантируют прозрачную жидкость:



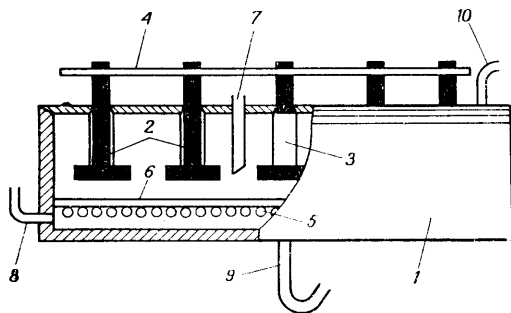
Полученный раствор едкого натра концентрируют путем упаривания в вакууме. Твердый едкий натр плавят при 500° для полного удаления воды и затем выливают в формы. Таким образом получают NaOH, содержащий 3—4% Na_2CO_3 .

3. *Электролиз хлоридов щелочных металлов* в водном растворе представляет собой современный промышленный метод получения едкого натра и едкого кали одновременно с хлором (см. стр. 343). Когда раствор NaCl подвергают электролизу с инертными электродами (например, с платиновыми или угольными), на аноде выделяется Cl_2 , а на катоде — H_2 . В растворе в катодном пространстве остаются ионы Na^+ и ионы OH^- воды, которые образуют NaOH (см. раздел «Механизм реакции», стр. 236).

При проведении этой реакции, чтобы избежать некоторых побочных процессов, следует соблюдать определенные меры предосторожности. Ионы OH^- , образующиеся в растворе, сразу же начинают участвовать в переносе тока. Вместе с ионами Cl^- они

Р и с. 177. Электролиз с диафрагмой.

1 — сосуд для электролиза; 2 — аноды; 3 — защитные трубы анодов; 4 — ввод тока; 5 — сетчатый катод; 6 — диафрагма; 7 — ввод электролита; 8 — выход водорода; 9 — выход раствора гидроксида; 10 — выход хлора.



мигрируют к аноду. Благодаря этому выход по току падает, причем тем больше, чем выше концентрация ионов OH^- . На аноде ионы OH^- разряжаются, образуя, как известно, молекулы O_2 , которые выделяются одновременно с хлором. Если, как обычно, используют угольный анод, то он частично окисляется атомарным кислородом в момент его образования. При этом выделяются CO и CO_2 , которые также присутствуют в хлоре в качестве примесей. Этих реакций можно избежать, если не доводить электролиз до конца, когда содержание NaOH или KOH еще невелико, и отделить хлорид от гидроксида, концентрируя раствор. Другим нежелательным побочным процессом является образование гипохлорита вблизи анода в результате взаимодействия ионов OH^- с хлором. Эти недостатки метода можно устранить путем подбора электролизера подходящей конструкции.

Процессы, используемые в промышленности для получения едкого натра (и едкого кали), подразделяются на три группы.

а. *Процесс с диафрагмой.* Анодное пространство отделяется от катодного пористой перегородкой, которая препятствует диффузии газов и растворов, но не мешает прохождению ионов, что обеспечивает перенос электрического тока. Первые подобные приборы (ячейки Грисгейма) состояли из анода (угольного или из расплавленного магнетита Fe_3O_4) в виде вертикального стержня, окруженного на некотором расстоянии диафрагмой (из цементных пластин; пористость достигалась при введении добавки NaCl). Катодом служили железные стенки сосуда. Работу вели периодически до достижения концентрации NaOH, равной примерно 5%.

Непрерывный процесс представлен на рис. 177. В качестве катода служит железная сетка, поверх которой находится диафрагма. Эта диафрагма состоит из асбестового полотна, покрытого пастой из сульфата бария и асбестового волокна. Аноды из графита (Ачесон) находятся на небольшом расстоянии над диафрагмой. В ячейку непрерывно подается сверху раствор NaCl. Раствор NaOH (+NaCl) вытекает через нижнее отверстие по мере подачи NaCl. Жидкость течет в сторону, противоположную движению ионов OH^- к аноду. Благодаря этому концентрация NaOH в растворе электролита может достигать 12—16%. Ток используется на 95%. Напряжение равно 3,5 в. Хлор содержит примерно 1,5% CO_2 .

б. *При проведении процесса с колоколом* отпадает необходимость в диафрагме. При этом используется разность в плотностях жидкостей анодного и катодного пространств (рис. 178). В ячейку непрерывно подается раствор NaCl через отверстие в графитовом аноде, продолжающееся стеклянными трубками, снабженными отверстиями. Катодная жидкость проходит под колокол (изготовленный из керамики) в катодное пространство, откуда и вытекает. Хлор собирают из колокола, а водород — из катодного пространства (на рисунке не указано).

в. В процессе с ртутным катодом также исключается применение диафрагмы, поскольку выделяющийся на катоде металлический натрий растворяется в ртути, образуя жидкий сплав (амальгаму). В одном из способов (Сольвэ) используют закрытые кюветы из бетона (15/0,5 м), на дне которых находится тонкий слой (2 мм) ртути, служащий катодом. В крышке в нескольких сантиметрах от катода установлены графитовые аноды. В свободном пространстве кюветы собирается хлор. Поскольку дно кюветы наклонно, амальгама натрия непрерывно стекает во вторую кювету такой же формы, но выполненную из железа и расположенную параллельно первой, но несколько ниже. В этой кювете происходит реакция между амальгамой натрия и чистой водой с образованием NaOH и H₂. Вытекающая из кюветы ртуть после разложения накачивается небольшим насосом в первую электролитическую кювету. Таким образом осуществляется закрытая циркуляция ртути.

Амальгама натрия (содержащая 1—1,5% Na) вследствие своего высокого перенапряжения (стр. 236) с водой реагирует очень медленно. Однако в кювете разложения, где амальгама соприкасается с железом, образуется электрическая цепь Na(Hg)/NaOH/Fe, в которой железо играет роль положительного полюса. На последнем выделяется водород H₂, а металлический натрий переходит в раствор. Так получают примерно 25%-ный

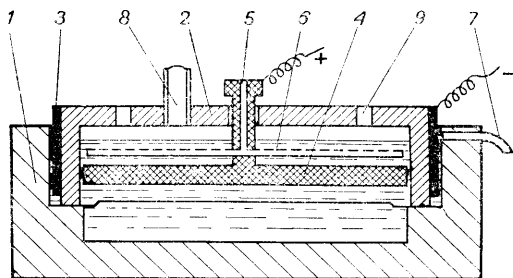


Рис. 178. Электролиз с колоколом.

1 — сосуд для электролиза; 2 — керамический колокол; 3 — катод из листового железа; 4 — графитовый анод; 5 — ввод раствора NaCl; 6 — стеклянная трубка для распределения раствора; 7 — слив раствора NaOH; 8 — выход хлора; 9 — отверстия, соединяющие колокол с соседней ячейкой.

раствор NaOH, который затем концентрируют, а твердый едкий натр плавят, как обычно. Электролиз осуществляется при напряжении 5 в. Выход по току равен 95%. Едкий натр получается очень чистым, в частности не содержит NaCl. Хлор также очень чистый (99,7% при использовании платиновых анодов).

Гидроокиси Na, K, Rb и Cs имеют очень сходные свойства. Гидроокись лития во многом отличается от них, приближаясь к гидроокисям щелочноземельных металлов.

Гидроокиси щелочных металлов представляют собой непрозрачные кристаллические гигроскопичные вещества белого цвета (NaOH $d = 2,13$, KOH $d = 2,04$). Они плавятся при относительно низких температурах, образуя прозрачные подвижные жидкости:

| | LiOH | NaOH | KOH | RbOH | CsOH |
|------------|------|------|-----|------|------|
| Т. пл., °С | 445 | 328 | 360 | 301 | 272 |

При нагревании до температуры белого каления гидроокиси щелочных металлов испаряются без потери воды. Только LiOH теряет воду, образуя, как уже было сказано, окись лития.

В воде гидроокиси щелочных металлов, за исключением гидроокиси лития, растворяются очень легко, как это видно из следующих данных:

| Т, °С | 0 | 20 | 50 | 100 |
|--------------------|----|-----|-----|-----|
| NaOH, г/100 г воды | 42 | 109 | 145 | 342 |
| KOH, г/100 г воды | 97 | 112 | 140 | 178 |

Вода очень прочно удерживается даже при более высокой температуре и удаляется полностью только при плавлении. Гидроокись лития менее растворима (9,6% при 10°).

Растворение гидроокисей щелочных металлов в воде происходит с выделением небольшого количества тепла (примерно 10 ккал/моль). Соответственно следовало ожидать уменьшения растворимости с температурой, согласно принципу Ле Шателье (стр. 146). Опыт показывает обратное. В действительности выделение тепла обусловлено гидрата-

цией положительных ионов (стр. 183). Гидроокиси щелочных металлов образуют гидраты, которые могут быть получены в кристаллическом виде; например, КОН образует моно-, ди- и тетрагидраты. При комнатной температуре устойчив дигидрат, который в воде растворяется с поглощением тепла. Этим и объясняется приведенное выше изменение растворимости с температурой.

Гидроокиси щелочных металлов легко растворимы также в спиртах, например в метаноле CH_3OH и этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии гидроокиси щелочных металлов полностью ионизированы. Растворы гидроокисей щелочных металлов по сравнению с гидроокисями всех остальных металлов одинаковой молярной концентрации имеют наиболее высокое содержание ионов гидроксидов, благодаря чему они являются самыми сильными из известных оснований. Коэффициенты электропроводности (указывающие на соотношение активных индивидуальных ионов, см. стр. 211) растворов КОН различных концентраций имеют следующие значения:

| | | | |
|------------------------------|------|------|------|
| Концентрация раствора КОН, М | 1 | 0,1 | 0,01 |
| f_c | 0,77 | 0,89 | 0,96 |

Отклонения от $f_c = 1$ (все ионы в растворе активны) обусловлены, согласно теории сильных электролитов (стр. 213), электростатическим притяжением между ионами противоположного знака. Это притяжение тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

В растворах КОН возрастающей концентрации содержание ионов OH^- сначала увеличивается до максимума, а затем падает. Максимальная концентрация ионов OH^- (установленная при измерении электропроводности) наблюдается у 37,5%-ного раствора КОН (6,7 моль/л). Этот раствор содержит 2,3 моля OH^- в 1 л. При более высоких концентрациях КОН преобладает электростатическое притяжение и ионы OH^- все больше ассоциируются с другими ионами.

Электростатическое притяжение ионов противоположного знака зависит от их зарядов и радиусов. Согласно закону Кулона (на котором основана теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля), притяжение между двумя ионами тем сильнее (работа, необходимая для их разделения тем больше), чем больше заряды и меньше радиусы ионов. Гидроокиси щелочных металлов являются более сильными основаниями, чем гидроокиси щелочноземельных металлов, поскольку их катионы имеют меньший заряд и больший радиус. С другой стороны, в ряду гидроокисей щелочных металлов основность увеличивается одновременно с ионным радиусом от LiOH к CsOH , как это следует из коэффициентов электропроводности растворов всех пяти гидроокисей одинаковой концентрации (0,03 н. при 25°):

| | | | | | |
|---------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| Раствор | LiOH | NaOH | KOH | RbOH | CsOH |
| f_c | 0,918 | 0,935 | 0,938 | 0,944 | 0,955 |

Кристаллическая структура гидроокисей щелочных металлов при комнатной температуре неизвестна. При более высокой температуре гидроокись калия имеет кубическую структуру хлорида натрия. Это обусловлено вращением ионов OH^- в решетке, что и придает им сферическую симметрию (см. аналогичное поведение ионов CN^- , стр. 131). Гидроокись лития LiOH обладает слоистой структурой (стр. 121), в которой каждый ион Li^+ тетраэдрически окружен четырьмя ионами OH^- , а каждая OH^- -группа притянута с одной стороны четырьмя ионами Li^+ , а с другой — четырьмя ионами OH^- соседнего слоя. В этих структурах (даже у КОН) водородных связей между OH^- -группами не существует.

Гидроокись натрия, или *едкий натр*, получают в промышленности в огромных количествах и широко применяют во многих областях. Так, едкий натр используется в мыловарении, производстве искусственного шелка, древесной целлюлозы (по так называемому сульфатному способу), для мерсеризации хлопчатобумажных тканей, рафинирования растительных масел и нефти, а также в промышленности органического синтеза (красителей и лекарственных средств). Гораздо реже применяют *гидроокись калия*, или *едкое кали*

(поскольку она менее доступна и дороже). Едкое кали используется в производстве специального мягкого мыла и благодаря его гигроскопичности для сушки газов и поглощения CO_2 (например, в производстве жидкого воздуха и при изготовлении электрических ламп).

Соли щелочных металлов. Почти все соли натрия и калия получают из природных хлоридов натрия и калия. Соли лития обычно получают из карбоната лития и кислот.

Отделение солей рубидия и цезия связано с трудностями, так как их растворимость очень близка к растворимости солей калия. Обычно исходят из маточных растворов, остающихся после перекристаллизации карналлита (стр. 603), и выделяют из них квасцы рубидия и цезия, которые очищают перекристаллизацией. Отделение рубидия от цезия производят, используя различную растворимость их карбонатов в спирте.

Ионы щелочных металлов бесцветны, и, следовательно, их соли не поглощают света (естественно, когда соответствующие анионы не окрашены).

Почти все соли щелочных металлов *легко растворяются* в воде. Только литий образует несколько относительно трудно растворимых солей. Ионы щелочных металлов сильно гидратированы. Этим объясняется их растворимость в воде. Соли легких щелочных металлов (Na, Li), часто даже в кристаллическом состоянии, содержат молекулы воды, образуя гидраты (стр. 333), в то время как соли K, Rb, Cs (и NH_4) часто безводны. Как правило, склонность катиона к гидратации тем больше, чем меньше его объем, а в случае аниона — чем больше его объем. Впрочем, гидратация анионов в кристаллах — явление исключительное. Это встречается в случае $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и, вероятно, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором допускается образование водородных связей между ионом F^- и H_2O . (Помимо радиуса, склонность катиона к гидратации зависит также от его заряда; стр. 617.)

В спирте (и в других жидкостях, которые не сольватируют ионы) соли щелочных металлов вообще нерастворимы. Исключение и на этот раз составляют некоторые соли лития, которые сольватируются и, следовательно, растворимы в спирте. Некоторые соли лития способны образовывать кристаллы, в которых спирт занимает место кристаллизационной воды («кристаллизационный спирт»).

Сопоставление растворимости солей щелочных металлов с общим анионом показало, что у некоторых из них наблюдается увеличение растворимости от Li к Cs (фториды, фосфаты, карбонаты), у других — уменьшение (хлораты, перхлораты, гексахлороплатинаты) и, наконец, у остальных — минимальная растворимость солей калия (сульфаты) или полное отсутствие закономерности (нитраты). Ниже приведены данные по растворимости безводных солей при $18-20^\circ$ ($g/100$ г раствора):

| | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| F ⁻ | 0,3 | 4,2 | 48 | | |
| CO ₃ ²⁻ | 1,3 | 18 | 53 | | |
| PO ₄ ³⁻ | 0,04 | 11 | Очень хорошая | | |
| ClO ₃ ⁻ | 75 | 50 | 7 | 5 | 5,9 |
| ClO ₄ ⁻ | 38 | 65 | 1,5 | 0,8 | 1,2 |
| [PtCl ₆] ²⁻ | Очень хорошая | Очень хорошая | 1,1 | 0,03 | 0,009 |
| SO ₄ ²⁻ | 26 | 16 | 10 | 32 | 64 |
| NO ₃ ⁻ | 41 | 47 | 24 | 35 | 19 |

Соли аммония по многим свойствам очень похожи на соли щелочных металлов. Это объясняется тем, что ион NH_4^+ одновалентен и, как и ионы щелочных металлов, имеет конфигурацию инертного газа. Кроме того, его радиус примерно равен радиусу иона рубидия. Важнейшие соли аммония были описаны на стр. 404.

Поскольку соли щелочных металлов, являясь типичными ионными соединениями, полностью ионизированы, они проявляют характерные для соответствующих ионов реакции.

Важнейшие соли щелочных металлов были описаны вместе с кислотами, из которых они происходят (галогениды, соли кислородных кислот галогенов,

сульфиды, сульфиты, сульфаты, пероксосульфаты, тиосульфаты, нитриты, нитраты, фосфаты, арсениты, арсенаты, стибаты, карбонаты, цианиды, силикаты и др.; см. указатель формул в конце книги).

Здесь мы ограничимся несколькими дополнениями, касающимися свойств галогенидов щелочных металлов (кристаллическая структура этих галогенидов описана на стр. 114).

Температуры плавления и кипения хлоридов щелочных металлов уменьшаются от NaCl к CsCl (LiCl не подчиняется этой закономерности):

| | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
|-------------|------|------|------|------|------|
| Т. пл., °C | 606 | 801 | 768 | 717 | 638 |
| Т. кип., °C | 1350 | 1440 | 1411 | 1385 | 1300 |

Уже при температуре плавления летучесть хлоридов относительно велика. Так, давление пара хлорида натрия при 800° равно 1 мм рт. ст., тогда как у хлорида калия при 800°—4,5, а при 700°—1,5 мм рт. ст. Плотности паров соответствуют формулам NaCl, KCl и т. д. Следовательно, образуются ионные пары.

Растворимость в воде хлорида натрия мало изменяется с температурой, а растворимость хлорида калия — в значительно большей степени:

| Т, °C | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| NaCl, г/100 г воды | 35,6 | 35,7 | 35,8 | 36,0 | 36,7 | 37,5 | 38,5 | 39,1 |
| KCl, г/100 г воды | 28,5 | 32,0 | 34,7 | 37,4 | 42,8 | 48,3 | 53,8 | 56,6 |

Теплота растворения хлорида натрия (+1,3 ккал/моль) меньше, чем у хлорида калия (+4,4 ккал/моль). Из-за небольшого различия в растворимости на холоду и при нагревании (стр. 152) хлорид натрия не может быть очищен перекристаллизацией из воды. Необходимо применять другой способ (стр. 265). Однако это свойство можно использовать для разделения смесей NaCl и KCl (например, природного сильвинита). Насыщенный раствор NaCl при нагревании растворяет из подобной смеси почти только KCl, который затем при охлаждении выпадает в виде кристаллов. После этого раствор NaCl опять можно использовать для подобной экстракции.

Хлорид лития гигроскопичен в отличие от галогенидов остальных щелочных металлов, которые не поглощают влагу воздуха. (Хорошо известная гигроскопичность поваренной соли обусловлена небольшими примесями MgCl₂.) Из водного раствора LiCl кристаллизуется с 1, 2 или 3 молекулами H₂O (в зависимости от температуры). Это свойство также не встречается у галогенидов остальных щелочных металлов. LiCl и остальные галогениды лития и в водном растворе и в твердом состоянии поглощают аммиак (твердые соли поглощают 1—4 моля NH₃). Этим они похожи на галогениды щелочно-земельных металлов. Наконец, LiCl растворяется в спирте и в других кислородсодержащих органических соединениях.

Для качественного определения иона натрия используют осадок гексагидроксостибата натрия Na[Sb(OH)₆], который образуется при добавлении гексагидроксостибата калия (стр. 453) к раствору, содержащему ионы Na⁺. Натриевая соль растворяется в воде в соотношении 1 : 350, в то время как калиевая соль значительно более растворима, в особенности при 40—50°.

Качественное определение иона калия основано на образовании относительно трудно растворимого осадка при добавлении к раствору хлорной или платина(IV)хлористоводородной кислоты (см. таблицу на стр. 610). Соль калия с последней кислотой кристаллизуется в виде небольших желтых октаэдров, которые разлагаются при прокаливании, как было показано выше (стр. 597). Для качественного определения иона K⁺ используют винную кислоту, которая образует с ним кислый тартрат калия KHC₄H₄O₆. Растворимость этой соли равна 0,6 г в 100 г H₂O при 20° и значительно уменьшается при добавлении спирта. Незначительной растворимостью в разбавленном спирте и обуславливается выпадение в осадок кислого тартрата калия (винного камня) из молодого вина после брожения. Следует отметить, что средний тартрат калия K₂C₄H₄O₆ · 1/2 H₂O и двойной тартрат натрия и калия NaKC₄H₄O₆ · 4H₂O (сегнетова соль) легко растворяются в воде. Плохо растворим гексанитрокобальтат(III) калия (1 : 1000).

Самым быстрым и точным методом количественного определения натрия и калия является спектральный анализ.

Франций, элемент с атомным номером 87, образуется при радиоактивном (α) распаде небольшой части актиния (1,2%). Этот элемент также радиоактивен (см. стр. 761). Наиболее устойчивый изотоп ^{223}Fr , полученный таким образом в очень малом количестве, был исследован с помощью методов сосаждения элементов. Этим путем было доказано, что франций является щелочным металлом.

Б. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Таблица 78

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------|
| 4 | Бериллий | Be | 9,0122 | 1285 | 2970 | II |
| 12 | Магний | Mg | 24,312 | 650 | 1100 | II |
| 20 | Кальций | Ca | 40,08 | 845 | 1439 | II |
| 38 | Стронций | Sr | 87,62 | 757 | 1366 | II |
| 56 | Барий | Ba | 137,34 | 710 | 1696 | II |
| 88 | Радий | Ra | [226] | 700 | — | II |

Распространенность в природе. Как и щелочные металлы, щелочноземельные металлы встречаются в природе только в виде катионов. *Кальций* и *магний*, относящиеся к самым распространенным элементам, содержатся в земной коре в количестве 3,4 и 1,9% соответственно. Достаточно широко распространены аналоги кальция — *стронций* и *барий* (см. стр. 27), в то время как *бериллий* (называемый также *глюцинием*) встречается реже, а *радий* — очень редко.

Как и щелочные металлы, эти элементы находятся в земной коре главным образом в виде силикатов. При описании силикатов (стр. 520—524) была отмечена большая распространенность ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в этих минералах. Вполне вероятно, что почти все эти ионы после отверждения земной коры входили в силикаты и что современные осадочные породы — карбонаты, сульфаты и др. — являются вторичными образованиями, появившимися в результате разложения силикатов под действием атмосферных агентов. В отличие от ионов щелочных металлов ионы щелочноземельных металлов не накапливаются в морской воде, так как они осаждаются в виде нерастворимых солей.

В огромных количествах *карбонат кальция* CaCO_3 встречается в виде *известняка* и более чистого материала — *мрамора*. Обе модификации представляют собой микрокристаллические агрегаты кальцита. *Мел* образуется из скоплений раковин корненожек и других морских микроорганизмов. Реже встречаются монокристаллы карбоната кальция в виде *кальцита* и *арагонита* (стр. 109 и 115). Целые горы состоят из двойного карбоната кальция и магния — *доломита* ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Большие количества находятся также в природе в виде сульфата кальция — *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и реже *ангидрит* CaSO_4 . *Алебастр* является особо чистой разновидностью гипса. К другим более важным минералам, содержащим кальций, относятся *апатиты*, *фосфориты* (стр. 425) и *флюорит* (стр. 115).

Магний встречается в природе в виде *магнезита* MgCO_3 , но значительно реже, чем доломит, и в виде хлоридов и смешанных сульфатов, сопутствующих калийным солям в поверхностных слоях месторождений каменной соли. Помимо *каинита* и *шёнита* (стр. 603), к ним относятся *астраханит* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и *полигалит* $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реже встречается магниевый минерал *шпинель* MgAl_2O_4 (стр. 568).

О содержании магния и кальция в морской воде упоминалось на стр. 602. Магний в виде сульфата часто находится в некоторых источниках горьких вод (стр. 327).

Важнейшими минералами стронция и бария являются *стронцианит* SrCO_3 , *целестин* SrSO_4 , *витерит* BaCO_3 и *барит* BaSO_4 .

Бериллий содержат некоторые более редкие силикаты, из которых самым распространенным является *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Берилл добывается в СССР, Бразилии и Северной Америке. Чистые видоизменения берилла — *изумруд* и *аквамарин* (стр. 521) — являются драгоценными камнями. *Хризоберилл* BeAl_2O_4 и его разновидность *александрит*, используемый как драгоценный камень, кристаллизуются в ромбической системе и, следовательно, неизоморфны шпинели, несмотря на сходство формул.

О минералах радия см. в разделе «Радиоактивность и природные радиоактивные элементы» (стр. 739).

Получение извести обжигом известняка и ее использование после гашения водой для приготовления растворов и штукатурки известно с древних времен. Различие между окисью кальция и окисью магния было установлено Блэком (1755). Окись магния была названа *горькой землей*, поскольку при ее взаимодействии с серной кислотой образовывался сульфат магния, или горькая соль. В конце XVII в. эту соль получали испарением воды Эпсонского минерального источника (Англия) и использовали как лекарственное средство. Окиси бария и стронция научились отличать от других окисей в конце XVIII в., а окись бериллия — только в XIX в. (Вокелен).

Металлы в свободном состоянии впервые были получены Дэви (1808) в виде амальгам электролизом твердых, несколько увлажненных гидроокисей в присутствии ртути.

Эти элементы были названы *щелочноземельными металлами* потому, что окиси и гидроокиси характерных представителей этой группы — кальция, стронция и бария — по своим свойствам занимали промежуточное положение между сильноосновными гидроокисями щелочных металлов и окисями, называвшимися в то время «землями», типичным представителем которых является очень слабоосновная окись алюминия.

Название «щелочноземельные металлы» после появления периодической таблицы было распространено и на первые два элемента главной подгруппы II группы — бериллий и магний, хотя они по своим свойствам значительно отличаются, в особенности первый, от щелочноземельных металлов.

Физические свойства. Металлы главной подгруппы II группы периодической таблицы имеют серебристо-белый или сероватый цвет. Бериллий и магний на воздухе сохраняют металлический блеск. Подобно алюминию (стр. 563), на воздухе эти металлы покрываются тонкой защитной окисной пленкой. Остальные металлы этой подгруппы, как и щелочные металлы, быстро теряют блеск.

Температуры плавления металлов главной подгруппы II группы выше, чем у металлов главной подгруппы I группы (см. табл. 78 и стр. 668). Такая же закономерность наблюдается и для температур кипения. От щелочных металлов щелочноземельные металлы отличаются тем, что их температуры плавления изменяются незакономерно. Это обусловлено тем, что металлы этой подгруппы кристаллизуются в различные решетки (стр. 580).

Плотности щелочноземельных металлов значительно выше, чем у щелочных металлов (они содержат больше валентных электронов, благодаря которым осуществляются более прочные металлические связи; см. стр. 576—578):

| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|-----|------|------|------|------|------|----|
| d | 1,86 | 1,74 | 1,54 | 2,60 | 3,74 | ~6 |

Однако если считать все металлы с плотностью меньше 5 легкими, то все металлы главной подгруппы II группы (за исключением радия) будут считаться легкими металлами.

Самую большую твердость (6—7) имеет бериллий, который царапает стекло, затем идет магний (2,5), в то время как более тяжелые металлы этой подгруппы являются более мягкими (твердость кальция равна примерно 2,3).

При обыкновенной температуре бериллий хрупок, а в раскаленном состоянии становится ковким. Магний обладает очень хорошими механическими свойствами, являясь ковким и прочным. Магний и кальций имеют высокую электропроводность, равную примерно $\frac{1}{3}$ электропроводности серебра.

Химические свойства. Как и щелочные металлы, щелочноземельные металлы обладают большой склонностью отдавать электроны и превращаться в положительные ионы с конфигурацией инертного газа. Вследствие этого если не все, то подавляющее большинство соединений этих металлов являются ионными. Исключение составляет только бериллий, который образует и ковалентные соединения. Различия между первым элементом — бериллием — и остальными элементами главной подгруппы II группы выражены в значительно большей степени, чем между литием и остальными элементами главной подгруппы I группы. Магний также во многих отношениях отличается от собственно щелочноземельных элементов кальция, стронция и бария, которые имеют очень сходные химические свойства. К последним трем элементам присоединяется радий — наиболее электроположительный элемент этой подгруппы.

Свойства гидридов были описаны выше (стр. 592).

Реакционная способность по отношению к кислороду и воде, очень невысокая у бериллия, постепенно повышается у остальных элементов главной подгруппы II группы.

Магний в виде порошка или проволоки горит на воздухе ослепительным белым светом с образованием густого белого дыма MgO . Из-за большой теплоты образования его окиси (стр. 596) магний при нагревании отнимает кислород от многих других окисей, высвобождая соответствующий элемент (восстановитель, стр. 503 и 554).

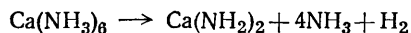
Магний не взаимодействует с холодной водой. С теплой водой он реагирует легче (стр. 305). Амальгама магния реагирует с водой даже при комнатной температуре.

Кальций, стронций и барий по отношению к кислороду и воде напоминают щелочные металлы. С водой они образуют гидроксиды $M(OH)_2$. При ударе барий воспламеняется на воздухе. Поэтому эти металлы хранят в отсутствие воздуха под слоем керосина.

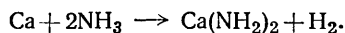
Бериллий отличается от всех остальных металлов главной подгруппы II группы своей растворимостью в концентрированных растворах гидроокисей щелочных металлов (50%-ном растворе KOH). Это обусловлено амфотерным характером его гидроксиды (см. ниже).

С такими сильно электроотрицательными элементами, как галогены и сера, металлы главной подгруппы II группы энергично реагируют при нагревании, образуя соли. Представляет интерес поведение металлов этой подгруппы по отношению к молекулярному азоту N_2 , с которым при $100-500^\circ$ они образуют ионные нитриды (см. образование нитридов Mg , стр. 399). Барий реагирует легче других металлов даже при низкой температуре.

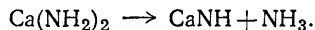
Как и щелочные металлы, щелочноземельные металлы образуют в безводном жидком аммиаке растворы сине-черного цвета. При испарении аммиака остаются кристаллы золотистого цвета с постоянным составом аминоккомплексов $[M(NH_3)_6]$, где M может быть Ca , Sr или Ba . Образованием этих гексааминокомплексов объясняется необычно большая растворимость щелочноземельных металлов (так же как и щелочных металлов) в жидком аммиаке. Характер связи между металлом и NH_3 еще не выяснен. Эти *гексааминокомплексы* (подобно растворам металлических Ca , Sr и Ba в жидком NH_3) при каталитическом действии платины превращаются в *амиды* (стр. 404):



или

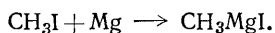


Амиды в результате нагревания при пониженном давлении превращаются в *имиды* желтого цвета:



Амиды и имиды являются ионными соединениями. Помимо ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и т. д., кристаллы амидов содержат ионы NH_2^- , а кристаллы имидов — ионы NH^- . Эти соединения устойчивы только в твердом кристаллическом состоянии. Они энергично разлагаются водой на NH_3 и гидроксид щелочноземельного металла.

Большое практическое значение имеет реакция между металлическим магнием и органическими галогенопроизводными. Магниевую стружку растворяют в растворе органического галогенопроизводного в абсолютном эфире. При этом образуется *магнийорганическое соединение*, или *соединение Гриньяра*. Таким образом, с иодистым метилом образуется *иодид метилмагния*:



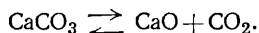
О многочисленном использовании этих реакций в органическом синтезе см. в учебниках органической химии.

Применение. Единственным достаточно широко используемым металлом этой подгруппы является магний. В металлургии легких металлов магний играет важную роль, занимая второе место после алюминия. Основное применение он находит в самолетостроении. О *магналии* — сплаве магния с алюминием — упоминалось раньше (стр. 564). Другой сплав, названный *электроном*, содержит примерно 90% Mg, остальное алюминий и небольшие количества Zn, Mn и Si. Хотя его плотность исключительно мала ($d = 1,8$), этот сплав обладает хорошими механическими свойствами. Сплав электрон неустойчив по отношению к кислотам. По отношению к щелочам он более устойчив, чем алюминий.

Поскольку бериллий имеет меньшую атомную массу, чем алюминий, он значительно более проникаем для рентгеновских лучей, чем последний. Поэтому бериллий используют для изготовления окон в рентгеновских трубках. В последнее время нашли применение также и сплавы бериллия.

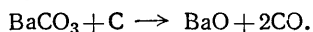
СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Окиси. Современный метод получения окисей металлов главной подгруппы II группы состоит в прокаливании их кислородсодержащих солей, в особенности карбонатов, реже нитратов:



Легче всего термически разлагаются соли бериллия, труднее всех — соли бария (стр. 482). Прокаливание карбоната кальция (известняка), смешанного с углем, обычно осуществляют в вертикальных печах. Образующаяся двуокись углерода непрерывно удаляется вместе с продуктами сгорания, нарушая таким образом равновесие, что необходимо, поскольку давление диссоциации превышает 1 *атм* только при 817°.

Окись бария BaO лучше всего получать прокаливанием нитрата бария. При недостаточно высокой температуре полученная таким путем окись содержит перекись бария. В промышленности окись бария получают из карбоната бария при прокаливании с углем:



Роль этой добавки заключается в уменьшении давления двуокиси углерода путем ее превращения в окись углерода. Таким образом, можно осуществлять разложение карбоната при относительно низкой температуре, при которой давление CO₂ карбоната бария еще мало. (Последнее достигает 1 *атм* только при 1300°.)

Окиси щелочноземельных металлов представляют собой белые порошки или комки с высокими температурами плавления:

| | BeO | MgO | CaO | SrO | BaO |
|------------|------|------|------|------|------|
| Т. пл., °C | 2530 | 2800 | 2575 | 2430 | 1923 |

При плавлении в электрической печи эти окиси могут быть получены в кристаллическом состоянии. Окиси Mg, Ca, Sr и Ba образуют ионные кри-

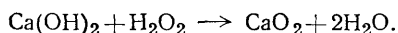
сталлы с решеткой, подобной решетке NaCl, в которой узлы заняты не одновалентными, а двухвалентными ионами. Эти кристаллические окиси значительно менее реакционноспособны, например, по отношению к воде, чем окиси, полученные из карбонатов без плавления. BeO кристаллизуется в гексагональной решетке вюрцита (вероятно, в атомной решетке).

Окись магния MgO образуется при нагревании карбоната или гидроокиси и даже из сульфата при сильном прокаливании. Полученная таким путем окись магния представляет собой рыхлый белый порошок с малой кажущейся плотностью (жженная магнезия). При красно-белом калении порошок становится значительно плотнее. В природе MgO встречается в виде минерала *периклаза*, кристаллизующегося в кубической решетке и обычно окрашенного в зеленый цвет из-за содержания изоморфного с ним FeO.

Имея высокие температуры плавления, окиси элементов этой подгруппы являются превосходными тугоплавкими материалами. Из них чаще других применяют окись магния, из которой изготовляют кирпичи для футеровки промышленных печей (магнезиальные кирпичи). Кусок окиси кальция, нагретый в пламени смеси водорода и кислорода, испускает чрезвычайно интенсивный белый свет (свет Друммонда).

Окись кальция, или *негашеную известь*, CaO используют главным образом для получения гидроокиси кальция — гашеной извести, затем карбида кальция (стр. 502) и как щелочной реагент, образующий шлаки, в металлургии (стр. 502).

Переокиси. Переокись бериллия до сих пор неизвестна. Переокиси остальных металлов главной подгруппы II группы получают мокрым способом при действии переокиси водорода на соответствующие гидроокиси. Эта реакция представляет нейтрализацию основания кислотой:



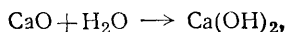
Этим путем неустойчивая переокись магния получается лишь в загрязненном состоянии (в виде гидрата, содержащего также MgO₂). Вместе с тем так можно получать переокиси Ca, Sr и Ba в виде гидратов с восемью молекулами воды, например CaO₂·8H₂O. Эти переокиси дегидратируются при нагревании до 100—130°. Эта температура ниже температуры, при которой начинается разложение на окись и O₂.

Переокиси стронция SrO₂ и бария BaO₂ можно получать также прямым взаимодействием между кислородом и соответствующими окисями. Эта реакция подробно обсуждалась применительно к переокиси бария. Были указаны условия, при которых это соединение разлагается на BaO и O₂ при гетерогенном равновесии (стр. 179). Образование SrO₂ из SrO происходит таким же путем, но при более высоком давлении O₂.

Переокись бария — самая доступная и известная из переокисей этой группы элементов. Структура кристаллов BaO₂ представляет собой структуру кристаллов BaO (решетка NaCl), в которой ионы O²⁻ заменены ионами O₂²⁻. При этом одна из размерностей кристаллов (ось *c*) удлиняется по сравнению с двумя остальными, а симметрия решетки становится квадратной (как в решетке CaC₂, стр. 502). SrO₂ имеет такую же кристаллическую структуру.

Переокиси щелочноземельных металлов — порошкообразные вещества белого цвета. В воде они труднорастворимы. Их растворы вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию и в реакциях ведут себя подобно переокиси водорода. При реакции с кислотами переокиси щелочноземельных металлов образуют переокись водорода и соответствующие соли металлов (стр. 337).

Гидроокиси щелочноземельных металлов. Реакция между окисями щелочноземельных металлов и водой, например



легко протекает только с окисями Ca, Sr и Ba. В результате этой реакции выделяется большое количество тепла (табл. 79). Окись магния имеет значительно меньшую склонность к гидратации. Рыхлая порошкообразная модификация

Таблица 79

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОКИСЕЙ, РАСТВОРИМОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

| | Be(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ | Ca(OH) ₂ | Sr(OH) ₂ | Ba(OH) ₂ |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| MO + H ₂ O → M(OH) ₂ ΔH, ккал/моль | -2,7 | -7,3 | -15,2 | -14,7 | -17,3 |
| M(OH) ₂ имеет давление пара, равное 1 атм, при температуре (°C) | — | 150 | 550 | 750 | 1000 |
| Растворимость M(OH) ₂ при 20°, г/100 г раствора | 2·10 ⁻³ | 2·10 ⁻³ | 0,1 | 0,7 | 3,4 |
| Коэффициент электропроводности f _c 0,03 н. раствора при 25° | — | — | 0,703 | 0,737 | 0,831 |

окиси магния реагирует с водой очень медленно, а кристаллическая (и предварительно сильно прокаленная окись магния) совсем не реагирует с водой. Окись бериллия практически нерастворима в воде и не реагирует с ней, как и окись алюминия.

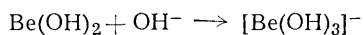
Гидроокиси щелочноземельных металлов теряют воду при нагревании, превращаясь в окиси. У щелочных металлов подобная реакция наблюдается только в случае гидроокиси лития. Легче всего дегидратируется гидроокись магния, в то время как температура разложения гидроокиси бария равна примерно 1000° (см. табл. 79), так что в случае этой гидроокиси вода не может быть удалена простым нагреванием в тигле на пламени обычной горелки.

Гидроокись магния, исключительно труднорастворимая в воде, осаждается из растворов магниевых солей при добавлении щелочей. Гидроокись аммония (слабое основание) неполностью осаждает гидроокись магния. Осаждения не происходит вообще, если раствор содержит ионы аммония (о причинах этого явления см. стр. 372).

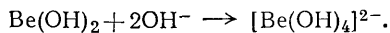
Гидроокись бериллия получают из растворов его солей при добавлении растворов, содержащих ионы гидроксила.

Как и гидроокиси щелочных металлов, гидроокиси щелочноземельных металлов полностью состоят из ионов металлов и ионов OH⁻. Поскольку заряды ионов металлов в данном случае больше, а их объем меньше, электростатическое притяжение между этими ионами и ионами OH⁻ сильнее. Вследствие этого растворимость и щелочность гидроокисей щелочноземельных металлов меньше, чем у гидроокисей щелочных металлов. (Сравните с коэффициентами электропроводности щелочей, стр. 609.) Щелочность гидроокисей бериллия и магния настолько мала, что соли этих металлов в водных растворах в значительной степени гидролизваны. Гидроокись бария является самым сильным основанием этого ряда, поскольку барий — наиболее электроположительный металл главной подгруппы II группы.

Гидроокись бериллия Be(OH)₂, осажденная из раствора описанным выше способом, представляет собой студенистый белый осадок, похожий на гидроокись алюминия. Свежеосажденная аморфная гидроокись бериллия растворима в растворах гидроокисей щелочных металлов, с которыми она образует *бериллаты*. Эти соединения, вероятно, содержат гидроксо-ионы:



или



Гидроокись бериллия ведет себя не только как основание (растворяется в кислотах), но и как кислота (растворяется в щелочах). Этим она отличается от гидроокисей остальных щелочноземельных металлов, которые обладают только основными свойствами. Поскольку бериллаты — соли слабой кислоты, их растворы в воде гидролизуются. По своим амфотерным свойствам гидроокись бериллия похожа на гидроокись алюминия (стр. 565), от которой она, однако, отличается растворимостью в водном растворе карбоната аммония. Со временем из щелочных растворов гидроокиси бериллия выпадает труднорастворимая кристаллическая модификация. Этим она также напоминает гидроокись алюминия (стр. 563). Гидроокись бериллия может быть высушена при 100°, но она дегидратируется при несколько более высокой температуре.

Гидроокись бериллия, полученная из минерала берилла, служит сырьем для получения остальных соединений бериллия.

Гидроокись магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ встречается в природе в виде *бруцита* — мягкого минерала (твердость 2), кристаллизующегося в виде тонких гексагональных пластинок, имеющих стеклянный блеск и окраску с перламутровой интерференцией. Слоистая структура этих кристаллов с решеткой типа CdI_2 была описана раньше (рис. 52, стр. 121, и рис. 160, стр. 566). Гидроокись магния дегидратируется при температуре темно-красного каления, превращаясь в окись магния.

Гидроокись кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*гашеная известь*) является продуктом взаимодействия окиси кальция с водой. При этой реакции температура повышается до 450° (вода бурно кипит, а сера и бездымный порошок могут воспламениться).

Гашеная известь, приготовленная с определенным количеством воды, представляет собой пасту, имеющую характер коллоидного геля. Эта паста содержит значительно больше воды, чем соответствует формуле $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Избыток воды нельзя удалить даже при пониженном давлении. Полученная таким образом «жирная известь» благодаря своему коллоидному характеру с песком образует консистентную и липкую массу — так называемый раствор, который используется для штукатурных работ. Раствор схватывается сначала за счет потери избытка воды (поглощение пористым кирпичом и испарением), а позже (через годы, а на толстых стенах через десятки лет) — при взаимодействии с CO_2 воздуха. При этой реакции происходит превращение в карбонат кальция. Если гашение извести производится очень малым количеством воды, то гидроокись кальция получается в порошкообразном виде и не приобретает связующего характера пасты, свойственного жирной извести, даже при последующем добавлении воды. Известь, погашенная слишком большим количеством воды, также не обладает схватывающей способностью. Тощая известь — порошкообразная, подобная грязи — получается из нечистого известняка, содержащего глину или окись железа, которые вызывают начало плавления при обжиге.

Растворимость гидроокиси кальция в воде мала и уменьшается с температурой:

| $T, ^\circ\text{C}$ | 0 | 20 | 50 | 100 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Количество CaO | 0,131 | 0,126 | 0,098 | 0,060 |
| в 100 г воды, г | | | | |

Это обусловлено тем фактом, что при растворении выделяется тепло (+2,8 ккал/моль; согласно принципу Ле Шателье, в этом случае при нагревании растворимость уменьшается).

Водный раствор гидроокиси кальция (известковая вода) имеет сильнощелочную реакцию. При пропускании CO_2 этот раствор мутнеет, так как осаждается CaCO_3 . Так называемое известковое молоко, используемое для побелки стен, — это суспензия гидроокиси кальция в воде. Помимо применения на строительстве, гидроокись кальция используют в промышленности в качестве самого дешевого основания для нейтрализации кислот.

При упаривании водного раствора гидроокиси кальция получается в виде гексагональных пластинок с той же решеткой, что и у $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Реакционная способность этой модификации ниже, чем у гидроокиси кальция, полученной гашением извести.

Гидроокиси стронция и бария образуются из соответствующих окисей и воды с выделением большого количества тепла. Оба соединения кристаллизуются из водных растворов в виде октагидратов $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Последние теряют воду при температурах выше 100°, превращаясь в моногидраты и затем в безводные гидроокиси, которые превращаются в окиси, как уже было ска-

зано, только при высоких температурах. Октагидраты гидроокисей стронция и бария растворяются в воде с поглощением большого количества тепла (~ 15 ккал/моль). Поэтому их растворимость в воде значительно увеличивается с температурой (в 100 г их насыщенных растворов при 80° растворяется 18,6 г SrO и соответственно 90,8 г BaO). Раствор гидроокисей бария применяется как в качественном (при обнаружении CO_2 путем образования нерастворимого осадка), так и в количественном (в том случае, когда необходим раствор гидроокиси, не содержащий карбоната) анализах.

Соли щелочноземельных металлов. Как и соли щелочных металлов, соли щелочноземельных металлов и в кристаллическом состоянии и в растворе состоят только из ионов. Ионы щелочноземельных металлов, подобно ионам щелочных металлов, бесцветны.

Из солей щелочноземельных металлов легко растворяются в воде только хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, ацетаты, сульфиды, цианиды и тиоцианаты. Фториды труднорастворимы. Единственный фторид бериллия, кристаллизующийся с кристаллизационной водой из раствора BeO во фтористоводородной кислоте, легко растворяется в воде и гигроскопичен.

Сульфаты, за исключением сульфатов бериллия и магния, с трудом растворяются в воде. Исключительно малая растворимость сульфата бария делает эту соль особенно подходящей для количественного определения ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Труднорастворимыми являются карбонаты (за исключением сильно гидролизующегося карбоната бериллия), фосфаты, оксалаты и хроматы.

Ниже приводятся растворимости важнейших солей этого ряда (указаны количества солей в 100 г раствора при 18 и 20°).

| | Be^{2+} | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Sr^{2+} | Ba^{2+} | |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| F^- | Гигроскопичен | 0,76 мг | 1,6 мг | 11,7 мг | 163 мг | (18°) |
| Cl^- | Очень легко | 55 г | 75 г | 54 г | 36 г | (20°) |
| SO_4^{2-} | Легко | 36,2 г | 202 мг | 11,4 мг | 0,22 мг | (18°) |
| NO_3^- | Гигроскопичен | Гигроскопичен | 121 г | 71 г | 9 г | (18°) |
| CO_3^{2-} | Легко | 9,4 мг | 1,3 мг | 1,0 мг | 1,7 мг | (18°) |

Ионы щелочноземельных металлов в водных растворах гидратированы. Сильнее всех гидратированы ионы меньшего объема — Mg^{2+} и Ca^{2+} (стр. 332). Все растворимые соли металлов этой подгруппы кристаллизуются с кристаллизационной водой.

Соли бериллия и магния, гидроокиси которых менее щелочные, способны гидролизоваться в водной среде.

Большинство солей этой подгруппы труднорастворимы в спирте. Исключение составляют хлорид и нитрат кальция. На растворимости в спирте последней соли основан метод ее отделения от нитрата стронция, который очень мало растворим в этом растворителе.

Фторид магния кристаллизуется в решетке рутила (стр. 540). Фториды кальция, стронция и бария, как и хлорид стронция, кристаллизуются в решетке флюорита (стр. 115). CaCl_2 и CaBr_2 имеют искаженную решетку рутила, а CaI_2 — слоистую структуру CdI_2 (стр. 121).

Мы ограничимся описанием нескольких наиболее характерных солей металлов главной подгруппы II группы.

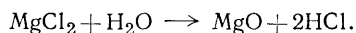
Хлорид бериллия BeCl_2 получают в безводном состоянии при нагревании металлического бериллия в токе Cl_2 или сухого HCl. Он представляет собой белую кристаллическую массу с относительно низкой температурой плавления (405°), кипящую при 488° . Хлорид бериллия растворяется в бензоле, что указывает на наличие ковалентных связей, как и в молекуле BeCl_2 . Его дипольный электрический момент в бензольном растворе равен нулю. Все три атома в молекуле расположены на одной прямой $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$. В воде хлорид бериллия также легко растворяется с выделением тепла. Вследствие гидролиза (2% в 0,1 н. растворе при 40°) раствор имеет сильноокислую реакцию. Из водного раствора испарением уже нельзя получить безводный хлорид бериллия. Выпадает

основной хлорид. Однако при упаривании раствора BeCl_2 получают гигроскопичный кристаллический тетрагидрат $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании последнего выделяется HCl и образуется BeO . Таким поведением хлорид бериллия во многом напоминает хлорид алюминия (стр. 569). Каталитическое действие хлорида бериллия по отношению к органическим галогенопроизводным также аналогично действию хлорида алюминия.

Сульфат бериллия в виде тетрагидрата $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают упариванием растворов BeO или $\text{Be}(\text{OH})_2$ в серной кислоте. При нагревании до 220° сульфат бериллия теряет воду (поскольку серная кислота менее летуча, чем HCl) так же, как и сульфат алюминия (стр. 379), при более высокой температуре он разлагается на BeO и SO_3 . В отличие от соли алюминия (стр. 488) из водного раствора можно осадить *карбонат бериллия* в виде тетрагидрата $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Реакция идет при избытке CO_2 в растворе. При 100° тетрагидрат теряет кристаллизационную воду, а при несколько более высокой температуре теряет и CO_2 , переходя в BeO .

Хлорид магния MgCl_2 , как уже было сказано, содержится в морской воде, а в виде гексагидрата $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и двойной соли с KCl (карналлит) встречается в залежах калийных солей (стр. 603). Исключительно легко растворимый в воде гигроскопичный хлорид магния образует гидраты с 2, 4, 6, 8 и 12 молекулами H_2O . Самым устойчивым является гексагидрат (область устойчивости при атмосферном давлении лежит между $-3,4$ и $116,7^\circ$).

Раствор MgCl_2 нейтрален. Однако вода не может быть полностью удалена из гидратов без частичного гидролиза. При быстром их нагревании до 150° происходит следующая реакция:



Полученная таким образом окись магния с избытком хлорида образует основной хлорид переменного состава. Обработывая хлорид магния перегретым до $300\text{--}400^\circ$ водяным паром, можно добиться количественного гидролиза в соответствии с приведенным выше уравнением, в результате которого образуется HCl . Путем пропускания воздуха над MgCl_2 при температуре темно-красного каления получают MgO и Cl_2 .

Концентрированный раствор MgCl_2 , смешанный с порошкообразной MgO , через несколько часов превращается в твердую массу вследствие образования основного хлорида примерного состава $\text{MgCl}_2 + 5\text{MgO} + \text{вода}$. Эта смесь используется как цемент или замазка (магнезиальный цемент, цемент Сореля).

Сульфат магния MgSO_4 образует с водой несколько гидратов, из которых наиболее важны моногидрат (кизерит, стр. 603) и гептагидрат (горькая соль, стр. 386). В залежах калийных солей встречаются различные двойные соли сульфата магния с KCl , K_2SO_4 и CaSO_4 (стр. 603). Нагреванием гидратов можно получить безводный сульфат магния в виде белого порошка.

О *карбонате магния* см. стр. 488 и 612.

Для качественного определения ионов магния обычно используют нерастворимый характерный осадок двойного фосфата аммония и магния $(\text{NH}_4)_2\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последний образуется в аммиачных растворах в присутствии фосфат-ионов. Количественное определение осуществляют путем прокалывания этого осадка, в результате которого он превращается в *пирофосфат магния* $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Последний взвешивают.

Большие количества *фторида кальция* CaF_2 в безводном состоянии встречаются в природе в виде красивых кубических кристаллов (флюорит). Их можно получить в кристаллическом виде из CaCO_3 и раствора HF . Студенистый осадок может быть получен смешением раствора, содержащего ионы Ca^{2+} , с раствором, содержащим ионы F^- . В отличие от остальных галогенидов кальция он труднорастворим в воде и в разбавленных кислотах (т. пл. 1403° ; т. кип. 2500°). Флюорит наряду с криолитом является основным источником получения соединений фтора (стр. 342).

Хлорид кальция CaCl_2 в безводном состоянии представляет собой исключительно гигроскопичную белую массу [т. пл. 780° ; т. кип. выше 1600° (без разл.)]. Известно несколько кристаллогидратов, из которых при комнатной температуре наиболее устойчив гексагидрат. Как и другие соли этого ряда, безводный хлорид кальция растворяется с выделением большого количества

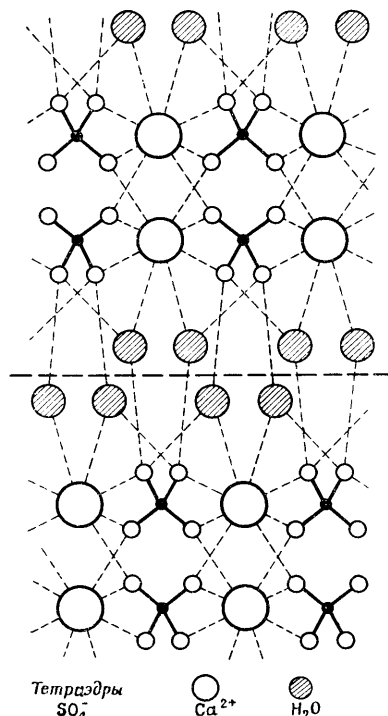
тепла (-18 ккал/моль), в то время как гидраты растворяются с поглощением тепла ($+4,5$ ккал/моль в случае гексагидрата), чем объясняется значительное увеличение растворимости с температурой.

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| T, °C | -55 | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 260 |
| CaCl ₂ , г/100 г Н ₂ O | 42,5 | 60,0 | 65,0 | 74,5 | 115 | 137 | 159 | 347 |

Поскольку он очень сильно понижает эвтектическую точку (стр. 166), хлорид кальция применяют в охлаждающих смесях, а его раствор служит теплоносителем в холодильных установках. Полная потеря воды происходит лишь при 260°. Испарением раствора при этой температуре (не при температуре плавления) получают хлорид кальция в виде пористых гранул. Последние широко используют благодаря их гигроскопичности для осушки газов и органических жидкостей, например эфира и бензола (но не спирта, в котором они растворяются). Безводный хлорид кальция поглощает также газообразный аммиак, образуя соединение с 8 молекулами NH₃. Поэтому его нельзя использовать для осушки аммиака.

Хлорид кальция получают как побочный продукт или отход во многих производственных процессах, например при получении соды по Сольвэ (стр. 486).

Сульфат кальция встречается в природе в виде *ангидрита* CaSO₄ вблизи



Р и с. 179. Сечение через кристалл гипса CaSO₄·2H₂O перпендикулярно слоям.

Слой состоит из ионов SO₄²⁻ и Ca²⁺ с молекулами воды, направленными к внешней стороне. Горизонтальная пунктирная линия указывает на плоскость спайности, по которой разрываются только водородные связи O — H...O.

залежей каменной соли (стр. 603) и в огромных количествах в виде *гипса* CaSO₄·2H₂O. Этот важный минерал чаще всего встречается в виде микрокристаллических агрегатов белого и в зависимости от примесей серого или коричневого цвета. Реже он встречается в виде хорошо сформировавшихся моноклинных прозрачных кристаллов. Последние иногда сростаются в двойники с характерной копьевидной формой. Кристаллы гипса расслаиваются на тонкие листочки, что объясняется их слоистой структурой, как это видно на рис. 179.

Гипс имеет незначительную твердость (стр. 462) и труднорастворим в воде (стр. 386). Из водного раствора при температуре ниже 66° кристаллизуется гипс, а выше этой температуры — ангидрит. Присутствие посторонних солей в растворе снижает предел устойчивости гипса. Из насыщенного раствора NaCl и CaSO₄ гипс кристаллизуется только при температуре ниже 30°. При добавлении некоторых солей, например сульфата аммония, растворимость гипса в воде увеличивается за счет образования двойных солей.

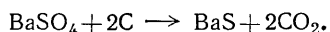
При нагревании до 100—125° гипс частично теряет кристаллизационную воду, образуя неустойчивый гемигидрат сульфата кальция 2CaSO₄·H₂O, известный под названием алебастр. Порошок алебастра, смешанный с водой, спустя короткое время схватыва-

ваются, образуя плотную массу, состоящую из тесно переплетенных мельчайших кристаллов гипса. Одновременно происходит небольшое увеличение объема. Это свойство особенно благоприятно при применении гипса в качестве строительного материала, для лепки и в ортопедии. При нагревании до 200° гипс полностью теряет кристаллизационную воду. Полученный таким образом безводный сульфат кальция, как и алебастр, взаимодействует с водой, образуя гипс. Однако последний не обладает способностью схватываться в плотную массу.

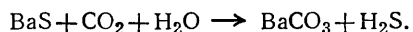
Ангидрит в виде ромбических кристаллов плотнее и тверже (твердость 3—3,5), чем гипс. В чистом виде он имеет белый цвет, но в природе благодаря примесям часто окрашен в серый или синий цвет. Выше 1000° сульфат кальция начинает разлагаться на CaO и SO₃. О *фосфате кальция* см. стр. 437, о *карбонате кальция* — стр. 487.

Соли стронция очень сходны, особенно кристаллическими формами и числом молекул кристаллизационной воды, с солями кальция. В отличие от хлорида кальция *хлорид стронция* SrCl₂·6H₂O труднорастворим в спирте. Аналогично ведет себя и *нитрат стронция*.

Соли бария можно получить из виверита BaCO₃ при обработке кислотами или из барита BaSO₄. Сульфат бария исключительно трудно поддается термическому разложению (выше 1600°), поэтому он восстанавливается углеродом при 600—800° (стр. 387):



Полученный сульфид бария превращают в BaCl₂ действием HCl и в нитрат действием HNO₃. Хлорид бария можно получить также при обработке сульфата бария концентрированным раствором хлорида магния или кальция. Карбонат бария получают, пропуская CO₂ через водный раствор сульфида:



Кроме того, карбонат бария получают при нагревании под давлением тонкоизмельченного барита с концентрированным раствором K₂CO₃.

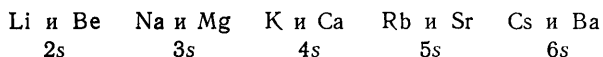
Хлорид бария BaCl₂·2H₂O является более часто используемой из растворимых в воде солей бария, особенно в аналитической химии, где он применяется как реактив на сульфат-ион. *Нитрат бария* Ba(NO₃)₂ также легко растворяется и при низкой температуре образует дигидрат. При комнатной температуре он кристаллизуется без воды. *Карбонат бария* BaCO₃, хотя и плохо растворяется в воде (стр. 487), в присутствии воды немного гидролизован. Поэтому суспензия карбоната бария в воде реагирует с сильно гидролизованными растворами солей трехвалентных металлов (Al, Fe), выделяя CO₂ и осажая гидроксиды этих металлов. В воде, содержащей CO₂, карбонат бария растворяется в относительно больших количествах благодаря образованию бикарбоната бария.

Сульфат бария BaSO₄, замечательный своей исключительно малой растворимостью, используется в аналитической химии при весовом определении ионов SO₄²⁻ и Ba²⁺. Вследствие его устойчивости по отношению к атмосферным агентам осажденный сульфат бария используют в качестве пигмента для масляных красок (*бланфикс*). Последний имеет меньшую кроющую способность, чем цинковые или свинцовые белила, но исключительный блеск, благодаря чему широко применяется как добавка в производстве специальной бумаги, в том числе и фотобумаги. Как и все элементы с высокими атомными номерами, сульфат бария обладает большой поглощающей способностью по отношению к рентгеновским лучам, поэтому его применяют в медицине как контрастное средство при рентгеновском просвечивании желудка и кишечника. Растворимые в воде соли бария исключительно токсичны; карбонат и сульфид бария, растворимые в соляной кислоте желудка, также токсичны. Сульфат бария благодаря своей нерастворимости нетоксичен.

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ
И БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ
ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП I И II ГРУПП

Химические свойства элементов главных подгрупп I и II групп периодической таблицы определяются большой склонностью их атомов образовывать положительные ионы при отдаче электронов.

Атомы элементов главной подгруппы I группы имеют на валентной оболочке один электрон, а атомы элементов главной подгруппы II группы — два электрона. Эти электроны занимают *s*-орбиталь:



Атомы металлов главных подгрупп I и II групп образуют ионы с тем же числом электронов, что и у атомов ближайших в периодической таблице инертных газов, отдавая соответственно один или два электрона (стр. 56—57): ионы Li^+ и Be^{2+} имеют такую же электронную конфигурацию, что и атом He, ионы Na^+ и Mg^{2+} — электронную конфигурацию атома Ne и т. д. Это отчетливо видно из спектров этих элементов.

Спектральным путем (стр. 75) можно определить энергию ионизации, необходимую для отрыва одного, двух, трех и т. д. электронов от атомов элементов главных подгрупп I и II групп в газообразном состоянии (табл. 80).

Таблица 80

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ (в ккал/г-атом)

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---------------------------------|------|------|------|-----|-----|
| $M \rightarrow M^+ + e$ | 124 | 118 | 100 | 96 | 89 |
| $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ | 1737 | 1084 | 731 | 632 | 539 |
| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
| $M \rightarrow M^+ + e$ | 214 | 175 | 140 | 131 | 120 |
| $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ | 418 | 345 | 274 | 253 | 229 |
| $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$ | 3533 | 1837 | 1173 | 986 | 818 |

Как мы видим, энергия, необходимая для отрыва первого электрона от атомов щелочных металлов или первых двух электронов от атомов щелочноземельных металлов, значительно меньше энергии, необходимой для отрыва одного электрона от их обычных ионов. Фактически химическими методами нельзя оторвать больше одного или двух электронов соответственно от атомов элементов главных подгрупп I и II групп. Поэтому элементы главных подгрупп этих групп могут быть одно- и соответственно двухвалентными. Отрыв большего числа электронов осуществляется только физическими методами, с помощью которых можно сообщить значительно более высокие энергии, чем при обычных химических реакциях.

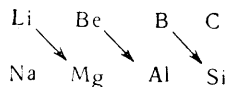
Такая большая склонность атомов щелочных и щелочноземельных металлов образовывать ионы на первый взгляд кажется необъяснимой, поскольку этот процесс сопровождается поглощением энергии. Существование положительной энергии ионизации должно было бы противоречить высокой химической реакционной способности этих элементов. Причины такого поведения были подробно рассмотрены выше (стр. 91).

Электроны валентной оболочки атомов элементов главных подгрупп I и II групп находятся на значительно большем расстоянии от атомного ядра, чем электроны внутренних уровней. Это можно видеть из большой разности, которая существует между атомными (стр. 125) и ионными (стр. 124) радиусами этих элементов.

Радиусы ионов элементов главной подгруппы II группы меньше, чем у соседних с ними в периодической таблице элементов главной подгруппы I группы, например $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ и т. д., хотя эти пары ионов имеют одинаковое число электронов. Это объясняется большим положительным зарядом ядра у элементов главной подгруппы II группы, благодаря чему планетарные электроны притягиваются сильнее.

Примечательна исключительно малая величина радиуса иона бериллия. Этим объясняется склонность бериллия к образованию ковалентных и координационных связей (стр. 124—125), не свойственная остальным элементам главных подгрупп I и II групп.

Во всех главных подгруппах периодической таблицы первый элемент отличается от следующих своими химическими свойствами. Это правило находит веское подтверждение в главных подгруппах I и особенно II групп элементов. С другой стороны, если не учитывать валентность, можно убедиться, что в этих двух подгруппах существует сходство между первым элементом одной подгруппы и вторым элементом следующей подгруппы — Li и Mg, Be и Al и до некоторой степени B с Si:



Прежде всего напомним, что фторид, фосфат и карбонат лития в отличие от солей остальных элементов главной подгруппы I группы обладают малой растворимостью, чем они похожи на соответствующие соли элементов главной подгруппы II группы. С другой стороны, слабой щелочностью и амфотерным характером гидроокись бериллия напоминает гидроокись алюминия, но эти свойства не встречаются у других элементов главной подгруппы II группы. Легкостью взаимодействия с некоторыми элементами, например C, N₂ и H₂, а также склонностью к образованию окиси и перекиси литий напоминает элементы главной подгруппы II группы. Легко можно найти и другие аналогии. Особенности, присущие литию и бериллию, объясняются в большой степени тем, что радиусы их ионов более близки к радиусам ионов магния и алюминия, чем к радиусам ионов натрия и магния — следующих за ними элементов тех же групп (стр. 123).

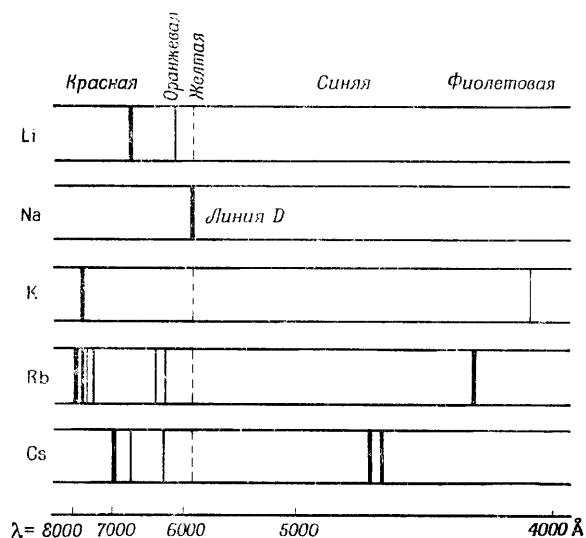
Спектры щелочных и щелочноземельных металлов. К характерным свойствам элементов главных подгрупп I и II групп относится и легкость, с которой они могут быть возбуждены для излучения видимого света. При введении элементов или их летучих соединений в бесцветное пламя бунзеновской горелки получается окрашенное пламя, причем окраска характерна для каждого элемента (за исключением бериллия и магния):

| | | | |
|-----------|-------------------|--------|-------------------|
| Li | карминово-красная | Ca | кирпично-красная |
| Na | желтая | Sr, Ra | карминово-красная |
| K, Rb, Cs | фиолетовая | Ba | зеленая |

Окрашивание пламени часто используют в аналитической химии для качественного определения щелочных и щелочноземельных металлов (а также некоторых других элементов, например Cu, Tl). Обычно в пламя вводят небольшое количество твердого соединения элемента с помощью платиновой проволоки или палочки из окиси магния (которая не окрашивает

пламя) или вдувают в пламя распыленный раствор соединения. Особенно интенсивно пламя окрашивается натрием. Так можно обнаружить исключительно малые количества этого металла, до $3 \cdot 10^{-10}$ г. Соль калия, загрязненная небольшим количеством натрия, уже не может быть идентифицирована этим путем, поскольку для невооруженного глаза желтый свет натрия перекрывает менее интенсивный фиолетовый свет калия. Однако последний становится видимым, если наблюдать за пламенем через синее стекло (кобальтовое стекло), которое поглощает желтый свет натрия.

Изучая окрашенное пламя щелочных металлов с помощью спектрографа, можно видеть спектры этих металлов. Они состоят из немногих светящихся



Р и с. 180. Главные линии спектров щелочных металлов.

линий на темном фоне. Положение этих линий позволяет легко идентифицировать металл. На рис. 180 приведены основные спектральные линии щелочных металлов. Желтая линия натрия, обозначенная буквой D, особенно интенсивна (поэтому ее место было обозначено в спектрах остальных элементов с целью облегчения идентификации их линий). Длина волны λ красной линии лития равна 6708 Å, желтой линии (D-линия) натрия — 5893 Å, а пурпурной (двойной) линии калия — 7699 и 7665 Å.

В пламени обычной газовой горелки из-за низкой температуры (примерно 1800°) возбуждается лишь незначительное число линий элементов. Значительно большее число линий можно обнаружить в электрической дуге (температура примерно 3500°). Подобная дуга может создаваться, например, при пропускании электрического тока через раствор соли исследуемого элемента (положительный полюс) и небольшой иридиевый электрод или между угольными электродами, пропитанными солью соответствующего элемента.

Спектры щелочных металлов, полученные как в пламени, так и в дуге, образуются свободными атомами в газообразном состоянии. Последние образуются при взаимодействии ионов с электронами, содержащимися в пламени в достаточном количестве. Спектры кальция, стронция и бария в пламенах отличаются от спектров щелочных металлов тем, что они состоят из полос, а не из узких линий. Эти полосы образуют, как известно (стр. 102), молекулы (ионные) исследуемых соединений. Поэтому когда используют, например, фторид, хлорид или окись одного из этих металлов, то получают разные спектры.

Если с помощью платиновой проволоки в пламя горелки вводят хлорид какого-либо щелочноземельного металла, то сначала получают спектр хлорида, но он быстро превращается в спектр окиси, которая образуется в пламени в результате гидролиза. Смачивая соль небольшим количеством HCl и нагревая ее, опять получают спектр хлорида. В дуговых спектрах щелочноземельных металлов, отличающихся от пламенных спектров, появляются только четкие линии, вызванные свободными атомами. В электрической дуге можно получить также линии бериллия и магния, которые, как уже было сказано, не появляются при низких температурах пламени. Эти линии дуговых спектров, как и полосы пламенных спектров, используются для идентификации щелочноземельных металлов.

Спектральный анализ как аналитический метод впервые был использован Бунзеном и Кирхгофом (1860), которые открыли в дюркгеймовской минеральной воде два новых элемента. Один из них был назван цезием (*caesius* — синий), а второй — рубидием (*rubidus* — красный) по цвету наиболее характерных линий их спектров. Путем спектрального анализа были открыты и другие элементы, например галлий (стр. 573) и инертные газы (стр. 307). С помощью спектров идентифицируются элементы небесных тел. На Солнце и звездах было обнаружено большинство элементов, которые найдены и на Земле. Спектральный анализ, достигший высокого совершенства, представляет собой точный количественный метод. По интенсивности линий, измеренных фотометрическим методом, количественно определяют содержание элементов в сложных смесях, например в почвах.

Свойство щелочных и щелочноземельных металлов окрашивать пламя используется также в пиротехнике (бенгальские огни, световые сигналы). Для этого соли Sr, Ba и Na вводят в горючие смеси, содержащие хлораты или нитраты, и выпускают эти зажженные смеси из картонных гильз или с помощью ракетниц.

Спектральный метод открывает большие возможности для изучения электронных оболочек атомов (стр. 81). Спектры щелочных металлов очень простые, и этим они похожи на спектры водорода и однократно ионизированного гелия. Так же как и в этих спектрах, спектральные линии (пламенные и дуговые) щелочных металлов могут быть сгруппированы в несколько серий, состоящих из последовательности все более сближающихся и ослабевающих линий. Спектры заканчиваются областью сплошного поглощения. Длина волны каждой линии равна разности между постоянным и текущим термами, а вся серия передается формулой, аналогичной известной формуле для спектра водорода (стр. 68). D-Линия натрия является первой линией главной серии этого элемента. Эта линия появляется (при испускании) тогда, когда валентный электрон, предварительно возбужденный до $3p$ -уровня, перескакивает обратно на свой основной $3s$ -уровень. Поскольку этот перескок осуществляется чаще всего, D-линия является самой интенсивной из всех линий натрия. Остальные линии главной серии появляются в результате перескока электрона с уровней $4p$, $5p$, $6p$ и т. д. обратно на $3s$ -уровень. Основным термом первой побочной серии (диффузная серия) является $3p$. Спектральные линии этой серии появляются при перескоке электрона с уровней $3d$, $4d$, $5d$ и т. д. на $3p$ -уровень. Аналогично образуются и остальные серии.

При использовании спектроскопов с большой дисперсностью видно, что спектральные линии щелочных металлов состоят из двух очень близких линий (*дублетов*). Так, например, обе составляющие D-линии натрия имеют $\lambda = 5895,93$ и $5889,96$ Å. Это обусловлено вращением электронов вокруг собственной оси (спин). Это вращение может совпадать с направлением вращения электрона по орбитали, а может быть направлено в противоположную сторону, что обуславливается квантовым числом спина (стр. 82).

Большой интерес представляет тот факт, что при возбуждении значительно большими энергиями, чем энергия пламени или электрической дуги, а именно искрой от батарей лейденских банок, получают спектры щелочных металлов, отличающиеся от описанных выше спектров. В этих условиях возбуждение осуществляется при соударении электронов и соответствует температуре $15\ 000^\circ$ или выше.

Появляющиеся в результате этого искровые спектры щелочных металлов уже обусловлены не свободными атомами, а одновалентными ионами M^+ . Эти ионы, как

известно, имеют такую же электронную конфигурацию, что и инертный элемент, предшествующий данному элементу в периодической таблице. Поэтому богатые линиями искровые спектры щелочных металлов во всем сходны со спектрами инертных газов. Этим путем была подтверждена конфигурация электронной оболочки атомов щелочных металлов в соответствии с теорией Бора.

Дуговые спектры элементов главной подгруппы II группы значительно сложнее, чем у щелочных металлов. В этом случае также была проведена классификация линий по сериям, но, кроме этого, различают и (три) группы серий. Серии одной из этих групп состоят из простых линий (синглеты) и дублетов, а третьей — из триплетов. Серии, состоящие из синглетов и триплетов, комбинируются между собой, поскольку их линии вызваны свободными атомами соответствующих элементов. Серии, состоящие из дублетов, очень похожи на серии соседних в периодической таблице щелочных металлов. Эти линии (которые в искровых спектрах значительно интенсивнее) вызваны одновалентными ионами соответствующих металлов M^+ , образовавшимися из атомов, имеющих один электрон в валентной оболочке, как и атомы щелочных металлов.

Физиологическое действие элементов главных подгрупп I и II групп. Натрий, калий, кальций и магний являются незаменимыми элементами для жизнедеятельности любой клетки организма.

Для растений натрий имеет значительно меньшее значение, чем для животных. Этот элемент ассимилируется растениями только в том случае, если он находится в большом избытке в окружающей среде, например морскими растениями. Калий, наоборот, играет важную роль в физиологии растений. Интенсивно используемые почвы настолько обедняются ионами K^+ , что затрудняется нормальное развитие растения. Поэтому в почву необходимо вносить соли калия (обычно KCl , карналлит и др.) в виде *химических удобрений* наряду с соединениями фосфора и азота, также необходимыми для нормального роста растений (стр. 400 и 440). Открытие важной роли этих элементов в физиологии растений, сделанное Либихом * в середине прошлого века, и широкое применение химических удобрений сделали возможным интенсивное развитие сельского хозяйства.

В животных организмах общая концентрация солей определяет нормальное осмотическое давление жидкостей (стр. 161), что необходимо для сохранения очень важных и неустойчивых компонентов клеток — белков — в условиях, наиболее подходящих для выполнения их функций.

Однако поддержание постоянного осмотического давления — не самое главное. Селевая среда должна иметь определенный состав или точнее между концентрациями ионов, содержащихся в жидкости организма, должны существовать определенные постоянные соотношения, иначе процессы жизнедеятельности не смогут протекать нормально. Так, например, богатая калием растительная пища увеличивает необходимость в ионах натрия. Известно, что травоядные животные нуждаются в соли значительно больше, чем хищники. Между ионами калия и натрия существует антагонизм: действие первых сводит на нет действие вторых. С другой стороны, ионы кальция находятся в аналогичном антагонизме по отношению к ионам одновалентных элементов. Так, сердце лягушки может длительное время функционировать, если вместо крови его питать раствором KCl и $CaCl_2$, взятых в определенном соотношении. При увеличении концентрации ионов K^+ или Ca^{2+} биение сердца становится нерегулярным и затем прекращается. Однако механизм действия в обоих случаях различен (в первом случае сердце останавливается в систоле, во втором — в диастоле). Для нормальной деятельности сердца (и других органов) действие различных ионов с антагонистическим действием должно уравниваться в организме. Натрий увеличивает поглощение воды коллоидами клеток, в то время как кальций ослабляет это свойство. Однако найти удовлетворительное объяснение специфическому действию различных ионов не удалось. Весьма

* Юстус Либих (1803—1873) родился в Дармштадте (Германия). Сначала он учился у себя на родине, а затем в Париже, где был учеником Гей-Люссака, Тенара и Дюлонга. Будучи профессором химии в Гессенском университете (1824), создал большую химическую школу и выполнил фундаментальные исследования в области органической химии. Им разработан метод определения углерода и водорода в органических соединениях сожжением (1831), который наряду с методом определения азота по Дюма применяется до сих пор. Многие из своих работ Либих выполнил в сотрудничестве с Велером. В Мюнхенском университете (1852) он занимался агрохимией и химией пищевых продуктов, основоположником которых он может считаться.

вероятно, что различные ионы входят в состав биокатализаторов (ферментов и др.), которые регулируют жизнедеятельность организма.

Натрий и калий находятся в организме почти в равных количествах. Однако, в то время как Na содержится в основном в жидкостях организма (например, в сыворотке крови) в виде NaCl (а также бикарбоната и фосфата), который обуславливает pH (стр. 252), калий связан с компонентами клеток (например, в красных кровяных тельцах).

Суточная потребность взрослого человека в NaCl составляет примерно 5 г, но организм приспосабливается и к значительно большим количествам. Однако когда пища не содержит солей, выделение последней с мочой через короткое время замедляется и организм удерживает примерно 150 г NaCl. Суточная потребность в KCl составляет примерно 3 г. Последний поступает в организм с пищей. Из сказанного выше следует, что избыток ионов калия оказывает токсическое действие, в то время как избыток ионов натрия безвреден.

Ионы кальция попадают в организм с растительной пищей и молоком. Известна роль кальция в образовании скелета (стр. 440). Этот процесс происходит под действием витамина D. Ионы кальция играют важную роль при свертывании крови. В отсутствие ионов Ca^{2+} малые кровеносные сосуды становятся проницаемыми.

В животном организме магний отчасти играет роль антагониста кальция. Он незаменим для деятельности некоторых важных ферментов (карбоксилазы). В растениях магний играет особо важную роль, так как входит в состав хлорофилла.

Литий оказывает физиологическое действие, сходное с действием натрия, рубидий и цезий по своему действию похожи на калий, а стронций — на кальций. Барий, как уже было сказано, очень токсичен (смертельная доза равна примерно 0,2 г соли бария).

12. ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Электронная оболочка. Электронная оболочка какого-либо элемента периодической системы отличается от электронной оболочки предшествующего ему элемента тем, что на его *внешней* орбитали имеется один добавочный электрон (стр. 81). Этот принцип построения электронной оболочки не всегда соблюдается (см. табл. 12, стр. 84). У элемента с атомным номером $Z = 20$ (Ca) заняты электронами все внутренние орбитали и $4s$ -орбитали, а у следующего за ним элемента с атомным номером 21 (Sc) новый электрон находится не на $4p$ -орбитали, а на внутренней $3d$ -орбитали (рис. 23, стр. 81). Так как имеется пять d -орбиталей, то существует серия из 10 так называемых *переходных* элементов со следующим распределением электронов на двух внешних подоболочках:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|-----------------|----|----|----|----|----|
| Атомный номер | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 ² | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Элемент | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| $4s$ -Электроны | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| $3d$ -Электроны | 1 | 2 | 3 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 |

$4p$ -Орбитали заполняются, начиная с 31 элемента (Ga).

Аналогичный разрыв происходит и при заполнении внешних подоболочек после элемента с атомным номером 38 (Sr), все внутренние орбитали которого, а также $5s$ -орбитали имеют по два электрона. Начиная с элемента с атомным номером 39 (Y), постепенно заполняются электронами $4d$ -орбитали. В результате возникает новая серия из 10 переходных элементов:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Атомный номер | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| Элемент | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| $5s$ -Электроны | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| $4d$ -Электроны | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 | 10 |

Третий подобный разрыв имеет место за элементом 56 (Ba). У следующего за ним элемента 57 (La) все орбитали первых четырех оболочек (K , L , M и N), а также $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -орбитали заняты двумя электронами каждая, и еще один электрон (как и у Sc и Y) находится на подоболочке d ($5d$). В отличие от переходных элементов первых двух рядов у элемента 58 подоболочки $5d$ остаются незаполненными, а начинается заполнение подоболочки $4f$. У последующих 14 элементов (лантаниды) с атомными номерами 58—71 (см. раздел «Лантаниды»; стр. 720) заполняются семь $4f$ -орбиталей, и лишь начиная с 72-го элемента (Hf) продолжается заполнение подоболочки $5d$. В результате возникает третий ряд из 10 переходных элементов:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Атомный номер | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| Элемент | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| $6s$ -Электроны | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| $5d$ -Электроны | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 10 |

Из четвертой серии переходных элементов известен лишь один элемент — актиний (89), электронное строение которого аналогично строению лантана ($6d^1, 7s^2$).

Доказательства того, что электроны занимают орбитали атомов именно таким образом, как указано выше, основаны на спектроскопических исследованиях. Изучение спектров элементов показывает, что в первую очередь электроны занимают орбитали с самым низким уровнем энергии.

Согласно правилу Гунда (стр. 83), на d -орбиталях располагается сначала по одному электрону, и лишь затем добавляется второй электрон, спаренный с первым. Для каждой серии переходных элементов существует два наиболее устойчивых положения электронов: а) если орбитали полностью заняты электронами, как это имеет место у последнего элемента каждой серии (Zn, Cd и Hg имеют в предпоследней оболочке по 18 электронов), и б) если d -орбитали заняты электронами наполовину, т. е. каждая из d -орбиталей занята лишь одним электроном (Mn, Mo и Re). Это безусловно является причиной перехода у Cu, Ag, Au, Pd и Pt, а также Cr и Mo одного электрона с внешней s -орбитали на d -орбиталь предыдущей оболочки (см. табл. 12, стр. 84), так как эти переходы приводят к более устойчивым электронным состояниям. Поскольку энергии этих двух подоболочек близки между собою, переходы электронов от одной подоболочки к другой происходят без значительных изменений энергии.

У свободных атомов d -орбитали никогда не являются внешними орбиталями. Они заполняются электронами лишь после заполнения s -орбиталей оболочки с большим квантовым числом, и, следовательно, их энергия несколько выше энергии последних (как это было показано на рис. 23). Электроны d -орбиталей участвуют в реакции (например, удаляются при образовании катиона) только лишь после того, как прореагировали электроны s -орбиталей внешней оболочки.

Общие химические свойства. 1. Ионизация. Переходные элементы не дают одноатомных отрицательных ионов. Для заполнения внешней электронной оболочки до конфигурации следующего за ним инертного газа (как и в случае одноатомных ионов элементов главных групп) элементы Zn, Cd и Hg должны принять по шесть электронов; другие переходные элементы должны принять еще большее число электронов. Как известно, самая большая встречающаяся электровалентность аниона равна четырем (см. стр. 470).

Переходные элементы, однако, могут терять электроны с образованием положительных ионов. Следовательно, все без исключения переходные элементы — металлы. Они обладают типичными металлическими решетками (стр. 579) и всеми характерными свойствами металлов. Переходные элементы не дают ковалентных и ионных гидридов, а образуют лишь гидриды внедрения (то же самое происходит и с карбидами, нитридами и боридами).

Элементы третьей подгруппы Sc, Y и La образуют лишь ионы с максимальной валентностью группы Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} , имеющие конфигурацию инертного газа (Ar, Kr, Xe). Следовательно, при образовании этих ионов удаляются два электрона с внешней орбитали и единственный электрон с предыдущей d -орбитали. Эти электроны обладают почти равной энергией. (Отметим, что элементы главной подгруппы Ga, In и Tl дают трехвалентные ионы с устойчивой 18-электронной конфигурацией, причем все электроны занимают оболочки с более низкой энергией, чем энергия той оболочки, которой принадлежат валентные электроны.)

2. Валентность. Элементы побочных подгрупп IV — VII групп, помимо соединений, в которых они обладают максимальной валентностью группы (и которые в большинстве случаев являются самыми устойчивыми), дают соединения с меньшей валентностью. Так, титан (IV группа) образует соединения в степенях окисления 2+, 3+ и 4+; ванадий (V группа) образует соединения в степенях окисления 2+, 3+, 4+ и 5+ и т. д. Следовательно, при образовании этих соединений используются электроны внешних s -орбиталей и все или часть электронов соседних d -орбиталей.

Существование *переменных валентностей* является характерным свойством переходных элементов. Вспомним, что некоторые элементы главных групп, например As, Sb, Ge, Sn, Pb и Tl, в своих соединениях имеют либо максимальную валентность группы, либо на две единицы меньше (см. причину этого явления на стр. 543). Степени окисления переходных металлов различаются на единицу. У этих атомов энергии орбиталей, участвующих в образовании соединений, несмотря на то что они принадлежат различным оболочкам, незначительно отличаются по своей величине.

В VIII группе максимальная валентность наблюдается лишь у двух элементов — рутения (RuO_4) и осмия (OsO_4 и OsF_8). У остальных элементов этой группы валентность не превышает шести, а у Co и Ni даже трех (не считая координационных соединений этих элементов).

Таблица 81

ФТОРИДЫ И ХЛОРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ^a

| IV | V | VI | VII | VIII | |
|---|---|--|--|---|--|
| TiCl_2 TiF_3 TiCl_3 TiF_4 TiCl_4 | VCl_2 VF_3 VCl_3 VF_4 VCl_4 VF_5 — | CrF_2 CrCl_2 CrF_3 CrCl_3 (CrF_6) | MnF_2 MnCl_2 MnF_3 (MnCl_3) MnF_4 [MnCl_4] | FeF_2 FeCl_2 CoF_2 CoCl_2 NiF_2 NiCl_2 FeF_2 FeCl_3 CoF_3 [CoCl_3] | |
| ZrCl_2 ZrCl_3 ZrF_4 ZrCl_4 | NbCl_3 NbF_5 NbCl_5 | (MoCl_2) (MoF_3) (MoCl_3) (MoF_4) (MoCl_4) — MoCl_5 MoF_6 | | (PdF_2) PdCl_2 RuCl_3 RhF_3 RhCl_3 PdF_3 (RuCl_4) RuF_5 | |
| HfF_4 HfCl_4 | TaCl_2 TaCl_3 TaCl_4 TaF_5 TaCl_5 | WCl_2 $[\text{WCl}_3]$ WCl_4 WCl_5 WCl_6 | ReF_4 ReF_6 | ReCl_3 ReCl_4 ReCl_5 | (IrCl) (PtCl) OsCl_2 IrCl_2 PtF_2 PtCl_2 OsCl_3 IrCl_3 (PtCl_3) OsF_4 OsCl_4 IrF_4 (IrCl_4) PtF_4 PtCl_4 OsF_6 IrF_6 PtF_6 OsF_8 |

^a В круглых скобках даны формулы неустойчивых соединений, а в квадратных скобках — формулы соединений, существующих только в виде комплексов.

В табл. 81 приведены формулы фторидов и хлоридов элементов IV—VIII подгрупп. Эта таблица показывает, что все элементы побочных подгрупп IV и V групп достигают максимальной валентности во фторидах и (за исключением ванадия) хлоридах. Из элементов остальных подгрупп максимальной валентности группы достигают только Mo, W, Re и Os, и то лишь во фторидах. Это, очевидно, связано с пространственными факторами: с одной стороны, некоторые элементы связывают больше атомов F, чем Cl (так как радиус у атомов Cl больше); с другой стороны, в каждой из трех серий (периодов) переходных металлов элементы с большим атомным номером (радиус атома меньше, см. стр. 123) связывают меньшее число атомов галогена.

Элементы первой подгруппы Cu, Ag и Au являются единственными элементами, которые дают соединения в степенях окисления больших, чем максимальная валентность группы. Один из двух электронов внешней s-орби-

тали притягивается предыдущей d -орбиталью, и соответствующая подболочка заполняется 10 электронами. В результате подболочка становится устойчивой (ее энергия снижается), в то время как подболочка s теряет свою устойчивость (ее энергия возрастает); так как энергии этих двух подболочек становятся почти равными, атом Cu может отдать два электрона, а атомы Ag и Au даже по три. Чтобы понять, как образуются эти ионы, вспомним, что удаление электронов (ионизация) является эндотермическим процессом, если оно происходит в отдельном атоме в газовой фазе, но этот же самый процесс может стать экзотермическим, если он происходит в конденсированной фазе (жидкой или твердой) и если баланс энергий решетки и сольватации, участвующих в реакции ионов, положительный (см. примеры на стр. 91).

Внешние подболочки d и s элементов побочной подгруппы II группы (Zn , Cd , Hg) полностью заняты (соответственно десятью и двумя электронами). Как валентные электроны в них могут действовать одни лишь внешние электроны; эти элементы являются только двухвалентными.

3. *Природа связей.* Элемент, способный реагировать в различных степенях окисления, дает ионные соединения с низкими степенями окисления ($1+$, $2+$ и даже $3+$) и ковалентные соединения с высшими степенями окисления* ($4+$, $5+$ и т. д.). Катионы с большим зарядом, имея малый объем (стр. 125), сильно поляризуют анион, в предельном случае возможно образование ковалентных связей (стр. 533). Часто галогениды элементов в самой низкой степени окисления являются растворимыми в воде солями, в то время как галогенпроизводные тех же элементов в высших степенях окисления представляют собою жидкости или кристаллы с молекулярными решетками (с низкими температурами плавления и кипения), которые легко подвергаются гидролизу. Все сказанное выше иллюстрируется следующими примерами:

| | | |
|----------------------|---------------------|----------------------|
| $TiCl_3$ | VF_3 | $TaCl_3$ |
| Твердое вещество; | Т. пл. | Твердое вещество; |
| т. разл. 700° | $\sim 800^\circ$ | т. пл. высокая |
| $TiCl_4$ | VF_5 | $TaCl_5$ |
| Жидкость; | Жидкость; | Т. пл. 211° ; |
| т. кип. 136° | т. кип. 111° | т. кип. 242° |

Гидроокиси и окиси элементов в низкой степени окисления представляют собой основания (слабые), например VO , MnO , $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, образующие с кислотами соли, а гидроокиси и окиси элементов в высокой степени окисления — ангидриды кислот и соответственно кислородные кислоты, например V_2O_5 , CrO_3 , H_2CrO_4 , Mn_2O_7 , $NMnO_4$.

Многие соединения переходных металлов, особенно в степенях окисления ниже максимальной валентности группы, являются окрашенными веществами. Это объясняется существованием отдельных неспаренных электронов в соответствующих соединениях**. Кроме того, многие соединения переходных металлов парамагнитны (см. стр. 106).

4. Необходимо, наконец, отметить еще и то, что переходные элементы обладают особой способностью к образованию координационных связей, следствием чего является существование большого числа комплексов у этих элементов (стр. 706).

* Это явление имеет общий характер; сравните электровалентные соединения $Sb(III)$ с ковалентными $Sb(V)$ или с рядом соединений элементов $Na(I)$, $Mg(II)$, $Al(III)$, $Si(IV)$, ковалентный характер которых усиливается с увеличением валентности.

** Это связано с расщеплением вырожденного уровня d -электронов в поле лигандов, благодаря чему при поглощении квантов света могут осуществляться переходы d -электронов с более низкого на более высокий подуровень. — *Прим. ред.*

**ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ**

Таблица 82

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °С | Плотность | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|---------------------------|-----------|-------------|
| 21 | Скандий | Sc | 44,956 | ~1400 | 3,1 | III |
| 39 | Иттрий | Y | 88,905 | ~1500 | 4,3 | III |
| 57 | Лантан | La | 138,91 | 826 | 6,1 | III |
| 89 | Актиний | Ac | [227] | 1050 | 10,1 | III |

Скандий, иттрий и лантан встречаются лишь в некоторых районах земного шара в минералах, содержащих так называемые редкоземельные элементы, с которыми они очень сходны по своим химическим свойствам. По этой причине речь об этих трех элементах пойдет еще в разделе, посвященном редкоземельным элементам, или лантанидам.

Металлический скандий и иттрий получить в чистом виде относительно трудно. В сухом виде они, как и алюминий, не претерпевают никакого изменения. С водой они реагируют, но медленно. Металлический лантан более реакционноспособен, чем другие представители группы редкоземельных элементов; свежешлифованный лантан имеет белый цвет, однако в атмосфере сухого воздуха он покрывается слоем голубоватой окиси, а в атмосфере влажного воздуха полностью переходит в гидроксид. Лантан непосредственно реагирует с азотом с образованием нитрида LaN , а с водородом дает LaH_3 . Все эти три металла растворяются в разбавленных кислотах, но не растворяются в основаниях.

Состав соединений скандия, иттрия и лантана аналогичен составу соединений алюминия, но их свойства подобны свойствам щелочноземельных металлов. Эта близость более резко выражена у La и Y, чем у Sc, который в этом отношении ближе к алюминию.

Окиси Sc_2O_3 , Y_2O_3 и La_2O_3 получают в виде белых порошков прокаливанием карбонатов, оксалатов или нитратов. Они, как и окись алюминия(III), мало растворимы в воде, но имеют более резко выраженные свойства оснований. Все эти окиси реагируют с водой с образованием гидроксидов; La_2O_3 реагирует так же энергично, как и известь. Эти окиси даже после прокалывания реагируют с кислотами. Один лишь Sc_2O_3 после прокалывания относительно трудно растворяется в кислотах.

Гидроксиды $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{La}(\text{OH})_3$ получают в виде желатинообразных осадков при обработке растворов растворимых солей этих металлов щелочами или аммиаком. В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроксиды Sc, Y и La в избытке щелочей не растворяются; следовательно, они обладают только основными свойствами. Гидроксид лантана — настолько сильное основание, что она реагирует с CO_2 воздуха и разлагает соли аммония с выделением NH_3 . Гидроксид иттрия — более слабое основание, а гидроксид скандия еще слабее.

Во всех соединениях ионы Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} бесцветны. Фториды Sc, Y и La трудно растворяются в воде, в то время как остальные галогениды легко растворимы. Сульфаты, нитраты и ацетаты также растворяются в воде с образованием кристаллогидратов. Сульфаты Sc, Y и La дают с сульфатами щелочных металлов двойные соли, имеющие несколько иной состав, чем квасцы. Карбонаты, фосфаты и оксалаты в воде нерастворимы. Так как основность этих металлов выше, чем у алюминия, их карбонаты устойчивы по отношению к воде и образуются даже в водных растворах солей при обработке карбонатами

щелочных металлов; полученные таким образом карбонаты содержат кристаллизационную воду. Оксалаты Sc, Y и La осаждаются из подкисленных растворов. Оксалаты лантанидов и тория также осаждаются из подкисленных растворов, в то время как оксалаты алюминия и щелочноземельных металлов остаются в растворе, что можно использовать для разделения этих элементов (см. раздел «Лантаниды», стр. 720).

Актиний — радиоактивный элемент, встречающийся в урановой смоляной обманке в очень малых количествах (0,15 мг/т при содержании радия 400 мг/т); его концентрируют в процессе отделения во фракции, содержащей лантаниды. От них актиний был отделен при помощи ионного обмена. Металлический актиний получен в количестве всего лишь нескольких миллиграммов путем восстановления фторида AcF₃ с помощью лития при 1200°. Химические свойства актиния очень близки к свойствам лантана, однако его основность более резко выражена (см. раздел «Актиниды», стр. 726).

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 83

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C | Плотность | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-----------|-------------|
| 22 | Титан | Ti | 47,90 | 1670 | 3260 | 4,5 | II, III, IV |
| 40 | Цирконий | Zr | 91,22 | 1855 | ~3600 | 6,5 | II, III, IV |
| 72 | Гафний | Hf | 178,49 | 2220 | ~3200 | 13,3 | IV |

Элементы IV подгруппы дают окиси с исключительно высокими температурами плавления и кипения. У окисей титана(IV) кислотные свойства сильнее, чем основные; у окиси циркония(IV) и гафния(IV) основные свойства более резко выражены. Следовательно, основность окисей этих элементов, согласно общему правилу, усиливается с увеличением атомного веса элемента. Окиси элементов IV подгруппы в отличие от окисей элементов главной группы реагируют с перекисью водорода с образованием относительно устойчивых пероксокислот или других перекисных соединений.

Известно лишь немного соединений титана и циркония с валентностью ниже IV. Это окрашенные вещества, сильные восстановители, легко переходящие в более устойчивые соединения четырехвалентного титана и циркония.

ТИТАН Ti

Титан относительно широко распространен на земном шаре (стр. 27), но в больших концентрациях он встречается лишь в нескольких местах. Любая почва содержит около 0,5% титана. Наиболее распространенное соединение титана — его окись TiO₂, затем следуют *ильменит*, титанат железа FeTiO₃, и *перовскит*, титанат кальция CaTiO₃. Титан содержится также и во многих силикатах, в которых он, будучи изоморфен с кремнием, может заменять его.

Чистый металлический титан получить относительно трудно, так как он легко реагирует как с обычными восстановителями (C, Al), так и с малоактивными газами, например азотом и водородом (с которыми он образует соединения внедрения — TiN и TiH; стр. 593—594).

Недавно в промышленности начали получать чистый титан восстановлением хлорида титана(IV) расплавленным магнием при 850° в стальных цилиндрах в атмосфере аргона или гелия; полученную пористую массу переплавляют в электрической дуговой печи и разливают в чушки.

Металлический титан похож на сталь; чистый титан ковок уже на холоду. Он применяется для производства жаропрочных карбидов и сплавов. Для промышленных целей давно уже получают ферротитан (стр. 600), добавление которого в малых количествах (0,1%) в специальные стали повышает их тягучесть и увеличивает сопротивление на разрыв.

Титан при низкой температуре более устойчив к действию кислорода, чем железо, однако при нагревании на воздухе он сгорает до TiO_2 . С хлором титан реагирует примерно при 300° .

Окись титана(IV) TiO_2 встречается в природе как *рутил* (кубическая сингония), реже в виде *анатаза* (тетрагональная сингония) и *брукита* (ромбическая сингония). В рутиле (см. строение, стр. 540) каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружен тремя ионами Ti^{4+} . В остальных двух кристаллических формах непосредственные соседи ионов те же.

Совершенно чистая окись титана(IV) бесцветна. В природе она обычно загрязнена окисями железа и поэтому окрашена. Тонкоизмельченную окись титана(IV) используют в качестве минеральной краски (*титановые белила*), которая во многих отношениях превосходит цинковые и свинцовые белила.

Окись титана(IV) совершенно не растворяется в воде и в разбавленных кислотах. В теплой концентрированной серной кислоте она растворяется медленно с возможным образованием *сульфата титана* $Ti(SO_4)_2$, который, однако, нельзя выделить в чистом виде из-за легкости его перехода вследствие гидролиза в *сульфат титанила* $(TiO)SO_4$. Эта растворимая в холодной воде соль при нагревании также гидролизует с образованием H_2SO_4 и гидратированной окиси титана(IV), так называемой *β -титановой* или *метатитановой кислоты*. Легкость, с которой проходит этот гидролиз, говорит о слабых основных свойствах гидроокиси титана. Сульфат титана дает с сульфатами щелочных металлов (которые добавляются к используемой для растворения окиси титана(IV) серной кислоте) двойные соли, например $K_2[Ti(SO_4)_3]$, более устойчивые к гидролизу, чем простые сульфаты.

Гидроокиси и карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов сульфатов на холоду студенистую гидратированную окись титана(IV), так называемую *α -титановую* кислоту, отличающуюся от *β -титановой* кислоты более высокой реакционной способностью (так, например, *α -титановая* кислота растворяется в щелочах, в которых *β -титановая* кислота нерастворима). Гидроокись четырехвалентного титана, или собственно титановую кислоту $Ti(OH)_4$, нельзя выделить, в этом она похожа на кремневую и оловянную кислоты. *α -* и *β -Титановые* кислоты, представляющие собой более или менее дегидратированные производные гидроокиси титана(IV), полностью сравнимы с *α -* и *β -оловянными* кислотами (стр. 535).

Такие *титанаты*, как упомянутые выше минералы перовскит и ильменит (или их синтетические аналоги, полученные сплавлением окиси титана(IV) с гидроокисями или окисями металлов), не являются, как это раньше считали, солями гипотетической титановой кислоты H_2TiO_3 . Исследование рентгенографическими методами кристаллов этих солей показало, что, например, ильменит состоит из ионов Ti^{4+} , Fe^{2+} и O^{2-} , правильно расположенных в кубической решетке. Эта решетка изоморфна с решеткой гематита Fe_2O_3 , в которой половина атомов железа замещена на атомы титана (или точнее два иона Fe^{3+} замещены ионами Ti^{4+} и Fe^{2+}). Это объясняет, почему ильменит часто содержит больше железа, чем соответствует формуле $FeTiO_3$, а гематит может содержать титан (до 7%). Известны и *полититанаты*, в которых содержание TiO_2 превышает соотношение $1TiO_2 : 1M(II)O$ (см. стр. 668).

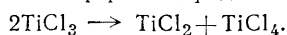
Нейтральный или подкисленный раствор сульфата титанила, а также других солей титана окрашивается перекисью водорода в темно-оранжевый цвет (реакция обнаружения перекиси водорода). Аммиак осаждают из этих растворов *пероксотитановую кислоту* H_4TiO_5 желто-коричневого цвета, имеющую формулу $Ti(OH)_3O - OH$.

Хлорид титана(IV) $TiCl_4$, получаемый тем же способом, что и $SiCl_4$ (стр. 508), представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 136° и т. пл.

—32°, гидролизующуюся водой с образованием TiO_2 и 4HCl . С галогенидами щелочных металлов хлорид титана(IV) дает двойные хлориды, содержащие комплексный ион $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. Фторид титана(IV) TiF_4 выделяют в виде белого порошка с т. пл. 284°; он также легко гидролизуеться и образует с HF гексафторотитановую(IV) кислоту H_2TiF_6 , подобную гексафторокремневой(IV) кислоте (стр. 507).

Безводный хлорид титана(III) TiCl_3 получают в виде фиолетового порошка пропусканьем паров TiCl_4 вместе с H_2 через медную трубку, нагретую примерно до 700°. В виде водного раствора (фиолетового цвета) его получают восстановлением TiCl_4 в соляной кислоте при помощи цинка или электролитически. Так же получают и сульфат Ti(III) . Из водного раствора хлорида титана(III) выкристаллизовывается фиолетовый гексагидрат $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известен также и один зеленый гексагидрат того же состава; природа изомерии этих двух гидратов та же, что и у гидратов CrCl_3 (стр. 644). Ион Ti^{3+} — более сильный восстановитель, чем ион Sn^{2+} . Окись титана(III) Ti_2O_3 (фиолетовая) получают пропусканьем TiCl_4 и H_2 над TiO_2 , нагретым в трубке.

Хлорид титана(II) TiCl_2 , окрашенный в черный цвет, получают термическим разложением TiCl_3 при 700° в атмосфере водорода:



Бесцветный водный раствор этого хлорида быстро окисляется на воздухе, при этом он вначале окрашивается в фиолетовый цвет, а затем снова становится бесцветным вследствие образования сначала соединения Ti(II) , а затем соединения Ti(IV) .

ЦИРКОНИЙ Zr

Самый распространенный минерал циркония — силикат циркония, *циркон* ZrSO_4 , из которого постепенно в результате разложения под действием атмосферных агентов образовалась окись циркония(IV), так называемая *циркониевая земля* (бадделейт) ZrO_2 . Из этого минерала, встречающегося в больших количествах в Бразилии и на Цейлоне, получают остальные соединения циркония. Минералы, называемые редкими землями, почти всегда содержат цирконий.

Металлический цирконий получают нагреванием в вакууме при 500° хлорида циркония(IV) с металлическим натрием.

Чистый цирконий получают по методу ван Аркеля; тонкую вольфрамовую проволоку нагревают электрическим током до красного каления в атмосфере ZrI_4 , при этом в результате термического разложения выделяется цирконий, оседающий в виде кристаллов на тонкой проволоке. На дне нагретого до 600° прочного стеклянного сосуда, в котором проводится реакция, находится технический металлический цирконий, полученный методом восстановления натрия. Этот металл соединяется с освобождающимся в результате термического разложения иодом и снова дает иодид; таким образом, с помощью небольшого количества иода можно очистить значительное количество металла. Этот метод можно применять для получения других элементов с высокими температурами плавления, например В, Si, Ti, Ni и Th.

Чистый цирконий — блестящий твердый металл, похожий на сталь и устойчивый к окислению. На воздухе сгорает лишь тонкоизмельченный металл или металл, полученный в виде тонких проволочек; при сгорании циркония выделяется большое количество тепла.

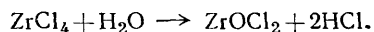
Вода, разбавленные кислоты и щелочи не действуют на металлический цирконий. Он растворяется лишь в расплавах щелочей, в царской водке и во фтористоводородной кислоте. Газообразный хлористый водород и хлор взаимодействуют с цирконием лишь при 500°. При температуре около 1000° цирконий реагирует также с азотом и углеродом с образованием нитрида циркония ZrN и карбида циркония ZrC . Эти соединения получают в виде очень твердых с металлическим блеском кристаллов, обладающих проводимостью металлов; для нитрида циркония, кроме того, характерна очень слабая реакционная способность (см. также стр. 593). При температуре красного каления цирконий образует с H_2 гидрид внедрения (стр. 593).

Оксид циркония(IV) ZrO_2 в чистом виде получают прокаливанием на воздухе сульфата циркония или сплавлением силиката с едким натром; образующийся при этом силикат натрия растворяют в воде. Полученная таким образом ZrO_2 имеет вид белого, твердого порошка, относительно легко растворяющегося в кислотах (серной, азотной) с образованием солей; однако после сильного прокаливания оксид циркония(IV) растворяется только во фтористоводородной кислоте. Она также не растворяется в щелочах. Химическая инертность окиси циркония(IV) и очень высокая температура плавления (около 2700°) позволяют применять ее (обычно в смеси с MgO) в качестве жаропрочного материала (специальные тигли и т. д.).

Оксид циркония(IV) дает кристаллы с решеткой флюорита. Из растворов солей циркония щелочами на холоду осаждается белый желатинообразный осадок гидрата окиси циркония(IV), который из-за его способности реагировать со щелочами обычно называют *циркониевой кислотой*. Цирконатов определенного состава мокрым путем получить не удастся. Если осаждение гидрата окиси циркония(IV) ведут при нагревании, получают «метациркониевую кислоту» с меньшим содержанием воды; она трудно растворяется в кислотах.

Кристаллические *цирконаты* получают точно так же, как и титанаты, путем сплавления окиси циркония(IV) с окисями металлов; примером может служить *цирконат кальция* $CaZrO_3$, он изоморфен перовскиту $CaTiO_3$ и имеет такое же строение (стр. 634). Этим же путем можно получить и *ортоцирконаты* M_4ZrO_4 .

Хлорид циркония(IV) $ZrCl_4$ (т. пл. 437° ; возг. 331°) получают пропуская хлор над цирконием, карбидом циркония или смесью окиси циркония(IV) и угля при высокой температуре. Это белый, дымящий на воздухе порошок, разлагающийся водой с образованием оксихлорида циркония:



Оксихлорид циркония растворяется в воде, из которой выкристаллизовывается с $8H_2O$. *Фторид циркония(IV)* ZrF_4 — также белый кристаллический порошок, частично гидролизующийся в воде и образующий со фторидами щелочных металлов особенно устойчивые комплексные соли, например $(NH_4)_3[ZrF_7]$ и $K_4[ZrF_8]$, отличающиеся большими или нечетными координационными числами.

Более резко выраженные, чем у окиси титана(IV), основные свойства окиси циркония(IV) проявляются в том, что он образует соли с кислородными кислотами. Известны сульфат, фосфат, нитрат и даже ацетат циркония. Эти соли гидролизуются водой и дают *соли цирконила*, например $(ZrO)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, содержащие ион ZrO^{2+} .

Соединения трех- и двухвалентного циркония менее устойчивы, чем подобные соединения титана. Известны лишь *хлорид трехвалентного циркония* $ZrCl_3$ (бурого цвета), который получают из $ZrCl_4$ и Al при 350° , и *хлорид двухвалентного циркония* $ZrCl_2$ (черного цвета), получаемый из хлорида трехвалентного циркония тем же способом, что и $TiCl_2$ (см. стр. 636).

ГАФНИЙ Hf

Гафний сопутствует цирконию во всех его минералах в соотношении приблизительно 1%. Наибольшее содержание гафния по отношению к цирконию наблюдается в редком минерале скандия *тортвейтите* (найден в Норвегии и на Мадагаскаре, см. формулу на стр. 521) — в нем содержится около 1—2% циркония и столько же гафния. То, что гафний не был открыт раньше, объясняется исключительным сходством химических свойств этих двух элементов, не встречающимся ни у одной другой пары элементов, кроме некоторых редкоземельных элементов. Об открытии гафния см. на стр. 83. Соединения циркония и гафния очень сходны друг с другом по растворимости, температурам

плавления и кипения. Так, при 20° растворимость *гексафтороцирконата(IV) аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{ZrF}_6]$ составляет 1,050 моль/л, а растворимость *гексафторогафниата(IV) аммония* $(\text{NH}_4)_2[\text{HfF}_6]$ равна 1,425 моль/л. Даже при таком незначительном различии в растворимости эти соединения можно все же разделить методом дробной кристаллизации. Позже это разделение было осуществлено намного легче при помощи ионного обмена (см. стр. 524).

Необычайное сходство между гафнием и цирконием объясняется тем, что у этих элементов при одинаковом расположении электронов во внешних электронных оболочках атомов почти равные радиусы ионов: 0,87 Å у Zr^{4+} и 0,84 Å у Hf^{4+} . Однако по плотности эти два металла сильно отличаются друг от друга (5,73 у ZrO_2 и 9,67 у HfO_2), что позволяет вычислить соотношение окисей этих элементов в их смеси.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 84

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C | Плотность | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|---------------------------|-------------------------|-----------|--------------------|
| 23 | Ванадий | V | 50,942 | 1715 | 3400 | 6,0 | II, III, IV, V |
| 41 | Ниобий | Nb | 92,906 | 2470 | ~3300 | 8,6 | III, IV, V |
| 73 | Тантал | Ta | 180,948 | 3010 | ~4100 | 16,7 | (II), (III), IV, V |

Максимальная валентность элементов побочной подгруппы V группы *ванадия, ниобия и тантала* равна пяти. Они дают *окиси типа* M_2O_5 , обладающие свойствами ангидридов кислот. Такие окиси и соли, анионы которых являются производными окисей указанного типа, представляют собой наиболее устойчивые соединения элементов этой подгруппы.

Элементы этой подгруппы дают также соединения, в которых они имеют валентность ниже пяти. Наибольшей склонностью к образованию подобных соединений обладает ванадий, у ниобия она несколько меньше и еще меньше у тантала. Следовательно, устойчивость соединений этих элементов в низкой степени окисления уменьшается по мере возрастания атомных номеров (у элементов главной подгруппы P, As, Sb и Bi наблюдается обратное: устойчивость соединений элементов в низкой степени окисления увеличивается с возрастанием атомных номеров элементов). Так, если обработать кислые растворы солей ванадия и ниобия цинком, ванадий восстанавливается до валентности два, а ниобий до валентности три, в то время как тантал в этих условиях не претерпевает никаких изменений. Соединения тантала с валентностью ниже пяти получают только сухим методом.

Из соединений этих элементов в самой высокой степени окисления (5+) устойчивы лишь окиси и полученные из них соли (ванадаты, танталаты, ниобаты). Ванадий образует пентафторид, но не дает других пентагалогенидов (см. стр. 631). Соли металлов этой группы с кислородными кислотами устойчивы к гидролизу только при содержании в них двух-, самое большее трехвалентных катионов (общее правило для всех этих элементов).

Для всех элементов побочной подгруппы V группы характерны высокие температуры плавления.

ВАНАДИЙ V

Хотя ванадий довольно распространен в земной коре и содержится во многих железных рудах, все же таких месторождений, где бы он содержался в больших количествах и которые были бы выгодны для разработки, известно очень мало. Самый важный минерал ванадия — *патронит* (V_2S_5 в смеси с SiO_2 , Al_2O_3 и асфальтом) найден в Перу на высоте, достигающей 5000 м над уровнем моря. Другим, более редким минералом (Мексика, Испания) является *ванадинит* $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$, изоморфный апатиту (стр. 437), пироморфиту и миметезиту (стр. 521). Так как ванадий широко распространен в почве, он встречается (в малых количествах) в золе многих растений. Ванадий также содержится в нефтяной золе. Ванадий выполняет ту же роль в крови некоторых морских беспозвоночных животных (асцидий), что и железо в крови высших животных.

Чистый металлический ванадий получают относительно сложным алюмотермическим методом. Большое техническое значение имеет сплав ванадия с железом — феррованадий (стр. 600 и 662).

Чистый ванадий похож на сталь, он обладает исключительной твердостью и большой прочностью при растяжении. Температура плавления ванадия (1715°) значительно повышается с увеличением содержания в нем углерода (при содержании углерода 2,7% она равна 2185° , а при содержании углерода 10% — 2800°); это объясняется образованием карбида внедрения VC (стр. 595). Вода, кислоты (за исключением фтористоводородной и азотной кислот, а также царской водки) и щелочи не действуют на ванадий.

Ванадий образует четыре окиси:

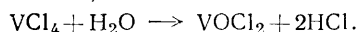
| VO | V_2O_3 | VO_2 | V_2O_5 |
|--|--|---|---|
| Окись ванадия(II), черного цвета, основной характер | Окись ванадия(III), черного цвета, слабоосновной характер | Окись ванадия(IV), темно-синего цвета, амфотерное соединение | Окись ванадия(V), оранжевого цвета, кислотообразующая окись |

Каждой из этих окисей соответствует целый ряд соединений.

1. *Окись ванадия(II)* VO получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700° . При растворении окиси в разбавленных кислотах образуются соли двухвалентного ванадия. Из этих растворов щелочами осаждают *гидроокись ванадия* $V(OH)_2$ бурого цвета. Простые соли двухвалентного ванадия, например $VSO_4 \cdot 7H_2O$, окрашенные в фиолетовый цвет, и комплексные соли, например $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$, окрашенные в желтый цвет, изоморфны солям железа. Соединения двухвалентного ванадия очень легко окисляются на воздухе.

2. *Окись ванадия(III)* V_2O_3 также получают восстановлением V_2O_5 при помощи H_2 или C, но проводят его в менее жестких условиях. Соответствующий *гидрат окиси* $V(OH)_3$ осаждается в виде хлопьевидного зеленого осадка из растворов солей ванадия(III) под действием щелочей или аммиака. Безводный красного цвета *хлорид ванадия(III)* VCl_3 получают термическим разложением. Он растворяется в воде и дает раствор, окрашенный в зеленый цвет. При выпаривании этого раствора в условиях, исключающих окисление ванадия кислородом воздуха, выделяется гексагидрат, похожий на хлорид хрома(III) и того же цвета, как и он. *Сульфат ванадия* $V_2(SO_4)_3$ представляет собой желтый порошок; он нерастворим в воде, с сульфатами щелочных металлов дает смешанные сульфаты, причем некоторые из них имеют состав квасцов. Соединения трехвалентного ванадия также склонны к самоокислению.

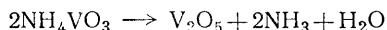
3. *Окись ванадия(IV)* VO_2 образуется при мягком восстановлении V_2O_5 , например при сплавлении со щавелевой кислотой. *Хлорид ванадия(IV)* VCl_4 — тягелую маслянистую жидкость красно-бурого цвета — получают из металлического ванадия и хлора. При температуре несколько выше точки кипения (154°) тетрахлорид ванадия разлагается на трихлорид и хлор. Он очень легко гидролизуется водой с образованием *окси-хлорида ванадия* (хлорида ванадила):



Ванадил-ион VO^{2+} встречается и в других солях, например *сульфате ванадила* $VOSO_4$, который легко дает комплексные сульфаты.

Окись ванадия(IV) растворяется в щелочах с образованием *ванадитов*.

4. Окись ванадия(V) V_2O_5 — самую устойчивую из окисей ванадия — легко получают прокаливанием метаванадата аммония



в виде красно-оранжевого или бурого порошка, плавящегося без разложения приблизительно при 660° .

Окись ванадия(V) представляет собой слабый окислитель. При нагревании ее с соляной кислотой выделяется хлор. Большое значение имеет каталитическое действие V_2O_5 во многих реакциях окисления, например при получении серной кислоты (стр. 380) и во многих органических реакциях.

При нагревании с сухим хлористым водородом (в присутствии P_2O_5 , связывающей воду, образующуюся в результате реакции) V_2O_5 переходит в *хлорид ванадила* $VOCl_3$, желтую подвижную жидкость с т. кип. 127° . Исследование паров этого ковалентного соединения методом дифракции электронов показало, что окружающие атом ванадия четыре атома образуют несколько деформированный тетраэдр. Хлорид ванадила гидролизуетеся водой до V_2O_5 .

Окись ванадия(V) очень плохо растворяется в воде; лакмусовая бумага в этом растворе краснеет, что говорит о наличии в растворе какой-то кислоты ванадия, которую, однако, не удалось выделить в чистом виде. В щелочах V_2O_5 растворяется с образованием *ванадатов*. Из подкисленных растворов ванадатов выпадают объемистые гелеобразные окрашенные (от красно-желтого до красно-бурого) осадки, содержащие переменное количество воды. Гидратированная V_2O_5 в воде дает темно-красный коллоидный раствор; в кислотах и щелочах она растворяется с образованием солей, так называемых орто-, пирони- и метаванадатов. Орто- и пированадаты получают лишь при использовании большого избытка щелочи или при сплавлении V_2O_5 с гидроокисями или окисями металлов. Ортованадат-ионы VO_4^{3-} на холоду быстро переходят в пированадат-ионы $V_2O_7^{4-}$, которые при нагревании в свою очередь переходят в метаванадат-ионы $(VO_3)_n^-$, аналогичные метафосфат-ионам (стр. 438). В то время как метафосфат- и пирофосфат-ионы при кипячении их растворов образуют вследствие гидролиза ортофосфат-ионы, у ванадатов наблюдается обратный порядок устойчивости. Самая распространенная соль этого класса солей *ванадат аммония* может существовать лишь как метаванадат NH_4VO_3 . Кристаллы этого соединения окрашены в желтый цвет. Ванадат аммония слабо растворим, и его используют для выделения ванадиевой кислоты из растворов.

Кроме этих бесцветных или слабоокрашенных ванадатов, известны еще *поливанадаты*, в которых один моль основной окиси соединяется с тремя, четырьмя и т. д. молями V_2O_5 . Их оранжевая или красная окраска напоминает окраску полихроматов (стр. 646), а их строение, известное лишь в общих чертах, возможно, подобно строению полимолибдатов и поливольфраматов (см. стр. 650).

НИОБИЙ Nb

Минералы *ниобия* (называемого иногда *колумбием*) редки. Месторождения одного из них, *ниобита*, или *колумбита*, состоящего в основном из ниобата железа $Fe(NbO_3)_2$, находятся в США, Гренландии и Финляндии.

Ниобий — металл серого цвета. Для него характерна значительная химическая устойчивость; так, ниобий не растворяется в кислотах, в том числе и в царской водке, что объясняется его сильной пассивацией в растворах окислителей. Однако он растворяется в расплавленных щелочах* с образованием ниобатов.

Производные трех- и четырехвалентного ниобия менее устойчивы, чем аналогичные им соединения ванадия. Хорошо изучены соединения пентавалент-

* В присутствии кислорода воздуха.— *Прим. ред.*

ного ниобия, особенно *окись ниобия(V)*. Ее получают прокаливанием на воздухе сульфида ниобия или обезвоживанием его гидрата, так называемой ниобиевой кислоты. Nb_2O_5 — это белый порошок, нерастворимый в воде, кислотах и щелочах, но растворяющийся при сплавлении со щелочами, карбонатами щелочных металлов или гидросульфатом натрия (благодаря ее слабой основности, не наблюдаемой у V_2O_5).

Ниобиевая кислота образуется в виде белого студенистого осадка при обработке ниобатов кислотами или при гидролизе $NbCl_5$ водой. Как следует из сказанного, ниобиевую кислоту получают теми же методами, которые используются для получения кремневой (стр. 516) и оловянной кислот (стр. 534). Химические свойства ее сходны со свойствами оловянной кислоты. Студенистый осадок ниобиевой кислоты обладает очень слабыми основными свойствами. Содержание воды в нем высокое и переменное, при нагревании оно необратимо снижается. Ниобиевая кислота образует коллоидные растворы в тех же условиях, что и кремневая и оловянная кислоты. По этой причине этому соединению приписывают скорее формулу гидратированной окиси ниобия $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, чем какой-либо определенной ниобиевой кислоты.

При сплавлении Nb_2O_5 со щелочами или карбонатами щелочных металлов можно получить *ортониобаты* Na_3NbO_4 и *пирониобаты* $Na_4Nb_2O_7$. Однако эти вещества при растворении в воде переходят в *метаниобаты* $NaNbO_3$ с макромолекулярными ионами. Склонность к образованию поликислот (см. стр. 650) сильнее, чем у ванадиевой кислоты.

Хлорид ниобия(V) $NbCl_5$ получают нагреванием металлического ниобия в токе хлора или при взаимодействии Nb_2O_5 с парами CCl_4 в виде желтых кристаллов с т. пл. 194° и т. кип. 240° . При гидролизе с малым количеством воды он дает *оксихлорид ниобия(V)* $NbOCl_3$ в виде белых шелковистых игл, которые возгоняются приблизительно при 400° . Оксихлорид ниобия (V) в свою очередь гидролизуются водой до Nb_2O_5 .

Фторид ниобия(V) NbF_5 получают из $NbCl_5$ и HF в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 73° и т. кип. 236° . Он легко дает комплексные *фторониобаты*. Так, например, при взаимодействии с KF образуются $K[NbF_6]$ и $K_2[NbF_7]$. Более устойчивыми, чем эти комплексные фторониобаты, и более характерными соединениями ниобия являются *оксифторониобаты*, например $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$ и $K_3[NbOF_6]$, образующиеся при добавлении фторидов щелочных металлов в раствор Nb_2O_5 во фтористоводородной кислоте.

ТАНТАЛ Ta

Минерал *танталит*, встречающийся в Финляндии и Австралии, представляет собою изоморфную смесь ниобата и танталата железа и марганца $(Fe, Mn)[(Ta, Nb)O_3]_2$. Тантал, как и ниобий, находится также и в редких землях.

Тантал — блестящий металл серого цвета, довольно твердый и в чистом виде чрезвычайно ковкий; он отличается очень высокой температурой плавления (см. стр. 638), а также высокой химической устойчивостью. Кроме фтористоводородной кислоты, на металлический тантал не действует никакая другая кислота, даже царская водка. Расплавленные щелочи растворяют его лишь очень медленно. Но широкому применению тантала мешает то, что он очень редко встречается в природе.

По химическим свойствам тантал во многом похож на ниобий. *Окись тантала(V)* Ta_2O_5 — белый, нерастворимый в воде и кислотах порошок, при нагревании до красного каления в вакууме она отщепляет кислород (поведение благородного металла). Кислотный характер у Ta_2O_5 выражен слабее, чем у соответствующей окиси ниобия, однако все же при сплавлении с карбонатами щелочных металлов она дает нерастворимые *ортотанталаты*, например Na_3TaO_4 , обладающие большой склонностью к переходу в *политанталаты*.

Политанталаты формулы $M_8[Ta_6O_{19}]$ (где M — ион одновалентного металла) растворимы в воде.

Фторотанталаты, полученные взаимодействием Ta_2O_5 с фторидами щелочных металлов в растворах HF (с промежуточным образованием TaF_5), очень устойчивы, особенно устойчив $K_2[TaF_7]$. Известен также один *октафторотанталат* натрия $Na_3[TaF_8]$, не имеющий аналогов среди соединений ванадия и ниобия. Гептафторотанталат калия труднее растворяется, чем гептафторониобат калия, что используют для разделения этих двух элементов.

Соединения тантала с валентностью ниже пяти менее устойчивы, чем соответствующие соединения ванадия и ниобия. $TaCl_3$ получают при нагревании $TaCl_5$ с алюминиевым порошком. При 500° он переходит в $TaCl_2$ и $TaCl_5$.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 85

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, $^\circ C$ | Температура кипения, $^\circ C$ | Плотность | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------------|
| 24 | Хром | Cr | 51,996 | 1830 | ~2300 | 7,1 | II, III, VI |
| 42 | Молибден | Mo | 95,94 | 2620 | 3700 | 10,2 | } II, III } IV, V, VI |
| 74 | Вольфрам | W | 183,85 | 3370 | 4700 | 19,3 | |

Элементы побочной подгруппы VI группы *хром, молибден и вольфрам* в своих характерных соединениях шестивалентны, однако они могут иметь и более низкую валентность. Самой большой склонностью к образованию соединений в низких степенях окисления обладает самый легкий элемент подгруппы (явление, наблюдаемое во всех подгруппах). Так, в кислых растворах наиболее устойчив трехвалентный хром, однако в щелочных растворах он довольно легко окисляется до шестивалентного. У молибдена и вольфрама наиболее устойчивыми состояниями являются шестивалентные.

По своим химическим свойствам молибден скорее похож на вольфрам, чем на хром.

Окиси этих металлов с максимальной валентностью CrO_3 , MoO_3 и WO_3 обладают свойствами *ангидридов кислот* и с основными окисями дают соли M_2XO_4 , по составу аналогичные сульфатам. Хромат-, молибдат- и вольфрамат-ионы имеют тетраэдрическое строение, аналогичное строению сульфат-ионов. В отличие от сульфатов соли кислородных кислот элементов побочной подгруппы VI группы имеют, однако, резко выраженную склонность к переходу в ионы пиро- и поликислот, содержащих два или более эквивалентов окиси на каждый эквивалент основания. Так, хроматы $M_2CrO_4 (= M_2O + CrO_3)$ легко переходят в пирохроматы $M_2Cr_2O_7 (= M_2O + 2CrO_3)$, аналогичные пиросульфатам (которые, как известно, не существуют в водных растворах; см. стр. 387). Известны также трихроматы $M_2Cr_3O_{10} (= M_2O + 3CrO_3)$ и тетрахроматы $M_2Cr_4O_{13} (= M_2O + 4CrO_3)$. У молибдатов и вольфраматов число молекул MoO_3 и WO_3 , которые могут быть связаны с одной молекулой основного окисла M_2O , еще больше. Соли этих *поликислот* являются характерными соединениями элементов Mo и W (см. стр. 650).

ХРОМ Cr

Важнейшей рудой хрома, имеющей практическое значение, является *хромит*, приблизительный состав которого отвечает формуле $FeCr_2O_4$ (железо в нем может быть частично замещено на Mg, а хром замещен на Al). Кристалли-

ческая структура (кубическая) хромита аналогична структуре магнетита Fe_3O_4 . Он встречается в Малой Азии, на Урале, в Северной Америке, в Южной Африке и в малых количествах в Банате. В небольших количествах хром встречается также в минералах алюминия, который он может замещать изоморфно, как, например, в шпинелях (стр. 568), силикатах: слюде, гранатах, хлорите, изумруде (который благодаря присутствию хрома окрашен в зеленый цвет). Техническое значение имеет также минерал *крокоит* — хромат свинца PbCrO_4 .

Хром открыт Вокеленом в 1797 г. Назван он был так потому, что все его соединения красиво окрашены (*chroma* — цвет).

Чистый металлический хром получают методом алюмотермии из Cr_2O_3 . Сплав хрома (около 60%) с железом, *феррохром*, полученный восстановлением хромита углем в электрической печи, используют для приготовления специальных сталей.

Хром — белый твердый и хрупкий металл, исключительно химически устойчив. На воздухе он не окисляется даже в присутствии влаги. В связи с тем что хром может находиться в состоянии пассивности (стр. 238), его используют для защиты некоторых менее устойчивых металлов, хромируя их поверхность электролитическим путем. Азотная кислота и царская водка на холоду не действуют на хром и лишь при нагревании медленно растворяют его. Однако соляная и серная кислоты в некоторых условиях растворяют хром довольно энергично.

При высокой температуре хром энергично реагирует с такими неметаллами, как галогены, кислород, сера, азот, углерод и бор. С последними тремя он дает соединения, имеющие характер сплавов (стр. 596).

Соединения двухвалентного хрома. Соли Cr(II) легко получают восстановлением цинком подкисленных растворов солей Cr(III) (лучше всего фиолетовых). Соли Cr(II) образуются также при растворении металлического хрома в кислотах. Эти реакции проводят в атмосфере неактивного газа (H_2), так как в присутствии воздуха легко происходит окисление до Cr(III) .

Гидратированный ион Cr^{2+} (в растворах и в кристаллогидратах солей) окрашен в бледно-голубой цвет. Безводные соли Cr(II) окрашены иначе.

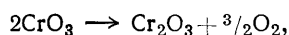
Оксид хрома CrO (черного цвета) образуется при окислении амальгамы хрома воздухом. При нагревании окисление продолжается до Cr_2O_3 .

Хлорид хрома CrCl_2 получают при нагревании до красного каления CrCl_3 в токе H_2 или при нагревании металлического хрома в газообразном HCl . Безводный хлорид хрома(II) дает бесцветные кристаллы, в то время как его водный раствор имеет синюю окраску. В парообразном состоянии при температуре выше примерно 1500° он образует двойные молекулы Cr_2Cl_4 .

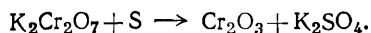
Соединения двухвалентного хрома очень похожи на соединения двухвалентного железа. Они дают осадки с теми же реактивами (образование осадка с NH_3 точно так же, как и у Fe(OH)_2 и Mg(OH)_2 , мешают соли аммония). *Сульфат хрома* $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (синий) изоморфен сульфату железа(II).

Cr(II) переходит в Cr(III) намного легче, чем Fe(II) переходит в Fe(III) . Следовательно, соединения Cr(II) являются более сильными восстановителями, чем соединения Fe(II) ; потенциал их окисления намного выше (стр. 231). Ионы Cr(II) неустойчивы в водных растворах и в отсутствие воздуха; они постепенно окисляются за счет ионов водорода воды, переходя в ионы Cr(III) с одновременным выделением H_2 .

Соединения трехвалентного хрома. Самую устойчивую из окисей хрома — *полторную окись* хрома Cr_2O_3 получают прокаливанием окиси хрома(VI):



или восстановлением бихромата калия при его прокаливании с углем или серой:



Она образуется также при нагревании гидроокиси хрома(III). Полученная таким способом Cr_2O_3 представляет собою аморфный зеленый порошок.

В момент удаления последних следов воды при прокаливании гидроокиси хрома наблюдается резкое повышение температуры, доходящей до красного каления. Это явление, которое наблюдал еще Берцелиус (оно имеет место и при получении других окисей: Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Fe_2O_3), объясняется, как и в случае кристаллизации переохлажденной жидкости, внезапной кристаллизацией. Как показал рентгеноструктурный анализ, окись хрома(III) кристаллизуется, минуя жидкое состояние (Cr_2O_3 имеет очень высокую температуру плавления, 2200°).

Полученная таким образом кристаллическая окись хрома(III) изоморфна с корундом (стр. 567) и имеет вид черного порошка с металлическим блеском, однако распыленная Cr_2O_3 окрашена все же в зеленый цвет.

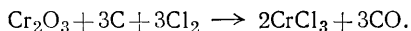
Гидроокись хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ осаждают из растворов солей хрома(III) гидроксил-ионами в виде объемистого студенистого серовато-зеленоватого осадка, нерастворимого в воде. Этот осадок содержит переменные количества воды, которую, как и гидроокись алюминия (стр. 565), постепенно теряет. Свежеполученный гель гидроокиси хрома легко растворяется как в кислотах с образованием солей хрома, так и в щелочах с образованием хроматов(III); следовательно, гидроокись хрома обладает амфотерными свойствами. При стоянии реакционная способность гелей гидроокиси хрома снижается.

Растворы гидроокиси хрома(III) в концентрированных щелочах содержат *хроматы* (III) или, как их обычно называют, хромиты, которые можно выкристаллизовать из этих растворов. Хромиты — это соли типа $\text{M}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ и $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; они похожи на алюминаты, но менее устойчивы. При кипячении они разлагаются с осаждением гидратированного Cr_2O_3 ; разложение происходит и при разбавлении растворов на холоду, однако в этом случае гидроокись хрома дает коллоидный раствор.

При сплавлении окиси хрома(III) с основными окисями, особенно с гидроокисями двухвалентных металлов, например с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуются смешанные окиси общей формулы $\text{M}(\text{II})\text{Cr}_2\text{O}_4$, имеющие такую же кристаллическую решетку, как у шпинелей (стр. 568).

К этому классу соединений относится и вышеупомянутый минерал хромит.

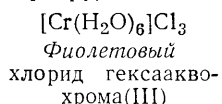
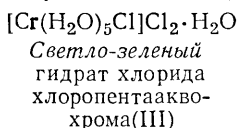
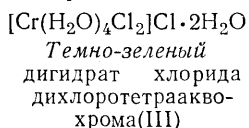
Хлорид хрома CrCl_3 получают при пропускании хлора над раскаленным металлическим хромом или нагретой докрасна смесью окиси хрома(III) и древесного угля:



Cr_2O_3 может также перейти в CrCl_3 при нагревании до красного каления с парами четыреххлористого углерода или S_2Cl_2 .

Таким образом получают безводный хлорид хрома(III) в виде тонких листочков красно-фиолетового цвета. Он имеет слоистую решетку, слои которой расположены один над другим, подобно тому как это показано на рис. 159 (стр. 566) (кубическая симметрия). Хлорид хрома(III) совершенно нерастворим в холодной воде, при кипячении он растворяется очень медленно. При добавлении к раствору небольшого количества хлорида двухвалентного хрома растворение ускоряется, причем оно идет с выделением большого количества тепла. В результате получается раствор *темно-зеленого* цвета, из которого при упаривании осаждаются зеленые кристаллы $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Несколько изменив условия осаждения, можно получить соль *фиолетового цвета*, имеющую такую же эмпирическую формулу.

Существование нескольких форм гидратированных хлоридов хрома(III) объясняют следующим образом. В соли *темно-зеленого* цвета ионизована лишь одна треть содержащегося в ней хлора, что было установлено с помощью определения электропроводности, а также при осаждении хлора ионами серебра. Над серной кислотой в эксикаторе соль теряет только две молекулы воды, следовательно, остальные четыре комплексно связаны. Поэтому *темно-зеленый*, *светло-зеленый* и *фиолетовый* гексагидрат трихлорида хрома должен иметь следующий состав (по Вернеру):



Если кипятить раствор *темно-зеленого* хлорида в течение продолжительного времени и затем насытить его на холоду хлористым водородом, выпадут кристаллы серо-синего гексагидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор которого окрашен в *фиолетовый* цвет. Все три атома хлора этого гексагидрата осаждаются нитратом серебра; но в то же время все его шесть молекул воды комплексно связаны, так как они не удаляются при высушивании в эксикаторе над серной кислотой. И, наконец, в определенных условиях можно получить еще третий, светло-зеленый гексагидрат хлорида хрома(III), в котором понижены два атома хлора и комплексно связаны пять молекул воды.

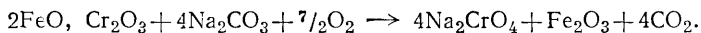
Все три вышеописанные соединения имеют один и тот же состав, но различные свойства. Это пример так называемой *комплексной изомерии**, наблюдаемой и у гидратов других солей трехвалентного хрома.

Безводный *сульфат хрома(III)* $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ розового цвета растворяется в воде так же, как и хлорид хрома(III) лишь в присутствии восстановителей. В этих условиях образуется *фиолетовый* сульфат хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, в котором как хром-ионы, так и сульфат-ионы можно полностью осадить характерными реактивами. Известны также *зеленые* гидраты сульфата хрома, содержащие меньшее количество воды, чем фиолетовая форма, в которых часть радикалов сульфата связана ковалентно с центральным атомом (ацидо-комплексы). Хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизовываются из растворов, содержащих фиолетовый сульфат хрома и сульфат калия, в виде больших октаэдров темно-фиолетового цвета, изоморфных с обычными квасцами (см. стр. 387). Раствор хромовых квасцов при нагревании становится зеленым благодаря образованию указанных выше комплексных сульфатов, которые в отличие от хромовых квасцов трудно получить в кристаллической форме.

Особенно характерны для трехвалентного хрома многочисленные *комплексные* соединения, среди которых самые простые те, которые содержат *гексааммин-ион* $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, *аквокомплексы* — гидраты, содержащие ионы $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (см. выше), различные промежуточные соединения, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{3+}$, а также *ацидо-комплексы*, содержащие хром в анионе, например $\text{K}_2[\text{CrCl}_5(\text{OH}_2)]$ и т. д. (см. стр. 708). Во всех комплексных соединениях координационное число хрома равно шести.

Соединения шестивалентного хрома. *Окись хрома(VI)*, ангидрид хромовой кислоты, CrO_3 , осаждается при добавлении большого избытка концентрированной серной кислоты к насыщенному раствору бихроматов в виде игольчатых кристаллов красивого темно-красного цвета, очень легко растворяющихся в воде. Эти кристаллы гигроскопичны; их водный раствор желто-оранжевого цвета содержит *хромовую кислоту* H_2CrO_4 и *двухромовую кислоту* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которые не удается выделить упариванием, а поэтому они неизвестны в свободном виде. Окись хрома(VI) — сильный и широко применяемый окислитель. Если на кристаллы окиси хрома(VI) капать спирт, реакция идет настолько энергично, что спирт загорается. В результате реакции образуется Cr_2O_3 (см. стр. 404). Для окисления органических веществ используют растворы окиси хлора(VI) в уксусной кислоте, которую она не окисляет даже при кипячении. Кристаллы CrO_3 , нагретые до температуры выше 400° , слегка улетучиваются, большая часть CrO_3 при этом, однако, разлагается на Cr_2O_3 и O_2 .

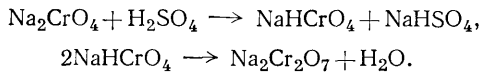
Хромат натрия Na_2CrO_4 (кристаллизуется из воды при различных температурах с 10, 6 или 4 молекулами воды) в больших количествах получают в промышленности сплавлением Cr_2O_3 , обычно минерала хромита, с карбонатом натрия при $1000\text{--}1300^\circ$ на воздухе:



После охлаждения хромат натрия извлекают водой и при подкислении раствора серной кислотой получают *бихромат натрия* $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При

* Гидратная изомерия.— Прим. ред.

подкислении раствора образуется промежуточный продукт — гидрохромат натрия, который в отличие от гидросульфатов крайне неустойчив, немедленно выделяет воду даже в водном растворе, и поэтому его нельзя выделить.



При подкислении раствор хромата, содержащий ионы CrO_4^{2-} желтого цвета, становится оранжевым благодаря образованию ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

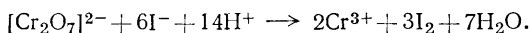
Соединения трехвалентного хрома можно окислить до хроматов и в щелочных водных растворах. В качестве окислителей могут служить гипохлориты, перекись водорода или окись свинца(IV).

Хромат калия K_2CrO_4 получают в виде безводных кристаллов лимонного цвета, изоморфных с кристаллами K_2SO_4 , используя тот же метод, что и при получении соответствующей натриевой соли. *Бихромат калия* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обычно получают в виде больших, тоже безводных, кристаллов оранжево-красного цвета из бихромата натрия, лучше растворяющегося в воде, осаждением из растворов при помощи KCl . Бихромат калия плавится при 395° ; при более высокой температуре (приблизительно 900°) разлагается с выделением O_2 .

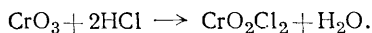
Из подкисленных концентрированных растворов бихроматов щелочных металлов можно получить *трихроматы* $\text{M}_2[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]$ и *тетрахроматы* $\text{M}_2[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]$ более темно-красного цвета, близкого к цвету трехокси хрома. Самыми устойчивыми из этих солей в обычных условиях являются бихроматы.

Хроматы щелочных металлов легко растворимы в воде, а хроматы щелочноземельных металлов растворяются тем труднее, чем больше атомный вес металла. *Хромат бария* BaCrO_4 (желтого цвета) нерастворим и этим похож на сульфат бария; *хромат свинца* PbCrO_4 также нерастворим. Эти нерастворимые хроматы осаждаются из разбавленных растворов, содержащих ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} , при добавлении ионов хромата или бихромата.

Хроматы, так же как и бихроматы, в кислых растворах являются сильными окислителями. Бихромат калия (который в совершенно чистом виде можно получить перекристаллизацией из воды) используют как стандартное вещество в иодометрии. Количественная реакция между бихромат- и иодид-ионами в подкисленном серной кислотой растворе протекает следующим образом:



Хлористый хромил CrO_2Cl_2 получают, пропуская ток хлористого водорода над кристаллами окиси хрома(VI):



Это соединение легче образуется при нагревании смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaCl с концентрированной H_2SO_4 . Хлористый хромил отгоняется из смеси.

Хлористый хромил — жидкость темно-красного цвета ($d = 1,93$), отличающаяся низкой температурой кипения (117°). Это свойство CrO_2Cl_2 наряду с растворимостью в неполярных жидкостях (CCl_4 , POCl_3) доказывает его ковалентный характер. Хлористый хромил (хлорангидрид хромовой кислоты) так же, как и хлористый сульфурил (стр. 388), энергично реагирует с водой с образованием H_2CrO_4 и HCl . Хлористый хромил в неразбавленном виде энергично окисляет органические вещества, а также серу, фосфор и аммиак, которые при этом загораются.

Пероксохроматы. При обработке подкисленного раствора хромата или бихромата перекисью водорода образуется вещество темно-синего цвета, растворяющееся в эфире. Эту реакцию используют для обнаружения малых количеств хроматов. Синее вещество неустойчиво, и поэтому его не удается выделить, но оно, без сомнения, имеет формулу CrO_5 , так как дает с пиридином кристаллический комплекс $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow \text{CrO}_5$, молекулярный вес которого, определенный криоскопическим методом в бензоле, соответствует этой формуле. Если окисление хроматов проводят в сильнощелочных растворах, то получают соли M_3CrO_8 , возможно, производные Cr(V) .

Применение. О применении металлического хрома уже говорилось ранее, однако соединения хрома находят еще большее применение, и о них следует поговорить особо. Хромовые квасцы и бихроматы, особенно бихромат натрия, который дешевле и лучше растворим, чем бихромат калия, используют при крашении как протраву и в качестве дубителей. Кожа, дубленая хромом, очень устойчива к гниению. Тонкий слой желатины, пропитанный раствором бихромата, после выдержки на свету становится нерастворимым в воде. На этой реакции основано производство типографских клише. Подкисленные H_2SO_4 растворы бихроматов часто используют в органической химии как окислители. Среди соединений хрома большое значение имеют некоторые, особенно красивые и устойчивые минеральные краски (пигменты); самые важные из них: *хромовая зеленая* Cr_2O_3 , «*зелень Гинье*» — гидратированная Cr_2O_3 (получают сплавлением бихромата с борной кислотой, с последующей обработкой водой), *хромовая желтая* $PbCrO_4$ и *хромовая красная* (основной хромат свинца). Cr_2O_3 растворяется в расплавленном стекле, окрашивая его в зеленый цвет. Хромовая кислота и ее соли токсичны, однако соли трехвалентного хрома не обладают этим свойством.

МОЛИБДЕН Mo

Самый распространенный минерал молибдена — *молибденит* MoS_2 . После обогащения методом флотации (стр. 601) его подвергают окислительному обжигу, при этом молибденит переходит в окись молибдена MoO_3 . По другому методу проводят окислительное сплавление молибденита с карбонатом натрия; в результате получают *молибдат натрия* Na_2MoO_4 , который при разложении HCl также переходит в MoO_3 . Из окиси молибдена(VI) получают ферромolibден, используемый в производстве специальных сталей, отличающихся высокой механической прочностью (листы для блиндажей, оружейные стволы). Чистый металлический молибден получают восстановлением окиси молибдена(VI) водородом при высокой температуре. Полученный таким образом металл в связи с очень высокой температурой плавления (стр. 642) имеет вид порошка темного цвета; компактный ковкий металл получают, прессуя порошок в стержни и нагревая их в электрической печи в атмосфере водорода почти до температуры плавления.

В компактном состоянии молибден — блестящий металл бело-серого цвета, поддающийся ковке и сварке. На холоду кислород и кислоты (за исключением кислот, обладающих свойствами окислителей, например HNO_3 , которая растворяет его) не действуют на молибден. Нагретый до красного каления молибден легко окисляется до MoO_3 . Молибден реагирует с фтором на холоду, а с хлором и бромом — при нагревании (но не реагирует с иодом). С углеродом он дает карбид внедрения (стр. 595).

Соединения шестивалентного молибдена. Из четырех окисей молибдена Mo_2O_3 , MoO_2 , Mo_2O_5 и MoO_3 последняя, *окись шестивалентного молибдена*, в нормальных условиях самая устойчивая; она является конечным продуктом окисления при прокаливании на воздухе как металлического молибдена, так и многих его соединений, например сульфидов. В чистом виде окись молибдена(VI) получают прокаливанием молибдата аммония или многократным кипячением этой соли с HNO_3 до полного ее упаривания. Таким образом получают белый порошок, который при нагревании желтеет. Окись молибдена(VI) плавится при 791° , а при температурах, близких к температуре плавления, начинает возгоняться. Она нерастворима в воде и в разбавленных кислотах (за исключением фтористоводородной и концентрированной серной кислот). Однако в щелочах и даже в растворах карбонатов щелочных металлов и в растворе аммиака MoO_3 легко растворяется с образованием молибдатов, в связи с чем ее можно считать ангидридом молибденовой кислоты.

Из аммиачного раствора MoO_3 можно получить нормальный *молибдат аммония* $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Однако если не принять специальных мер предосторожности (избыток MoO_3), образуется *парамолибдат аммония* $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эта соль является важнейшим компонентом обычного продажного молибдата аммония; о ее строении, а также о строении других полимолибдатов см. далее (стр. 650).

Сильно подкисленный азотной кислотой раствор молибдата аммония представляет собою широко используемый реактив для качественного и количественного определения фосфорной кислоты, с которой он дает желтый осадок фосфомолибдата аммония (стр. 437). Так же реагируют с молибдатом аммония мышьяковая и кремневая кислоты. О солях этих *гетерополикислот* см. стр. 650.

Из раствора молибдата аммония в азотной кислоте через некоторое время выпадает кристаллический осадок *желтого* цвета состава $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В других условиях, подкисляя растворы молибдата, получают объемистый *белый* осадок состава H_2MoO_4 , имеющий склонность к образованию коллоидных растворов. Хотя приведенные формулы двух разновидностей молибденовой кислоты кажутся простыми, в действительности эти кислоты имеют более сложную структуру, так как растворы, из которых их получают, содержат не простые молибдаты, а полимолибдаты.

Окиси молибдена, в которых его валентность ниже шести, имеют относительно малое значение. *Окись молибдена(V)* Mo_2O_5 — порошок фиолетового, почти черного цвета — получают нагреванием *гидроокиси молибденила* $\text{Mo}(\text{OH})_3$ в токе неактивного газа. При обработке солей Mo(V) раствором аммиака ее получают в виде осадка цвета ржавчины. *Окись молибдена(IV)* MoO_2 представляет собой порошок буро-фиолетового цвета, хорошо проводящий электрический ток. В щелочах она не растворяется, получают ее восстановлением MoO_3 водородом.

Молибденовая синь образуется при обработке слегка подкисленного раствора какого-либо молибдата восстановителем (H_2SO_3 , HI , гидразином, глюкозой и т. д.). В воде она дает устойчивые коллоидные растворы синего цвета и состоит из одной молекулы Mo_2O_5 и трех молекул MoO_3 . Интенсивная окраска ее, как и в других случаях, объясняется присутствием в одной и той же молекуле атомов одного элемента в различной степени окисления.

Известно много галогенидов молибдена (см. стр. 631), но только с фтором молибден дает такой галогенид, в котором он шестивалентен. *Фторид молибдена(VI)* MoF_6 получают непосредственно из элементов в виде гигроскопичной белой кристаллической массы (т. пл. 17° ; т. кип. 35°). При частичном гидролизе гексафторида образуются *оксифториды* молибдена MoOF_4 и MoO_2F_2 . В водных растворах они образуют *оксифторомолибдаты*, например $\text{K}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Высшая валентность молибдена в соединениях с хлором равна пяти. *Хлорид молибдена(V)* MoCl_5 (т. пл. 194° ; т. кип. 268°) получают в виде кристаллов черного цвета нагреванием металлического молибдена в токе хлора. Он гидролизуетеся водой с образованием оксихлорида MoOCl_3 . *Хлорид молибдена(IV)* MoCl_4 (бурого цвета) получают нагреванием при 250° окиси молибдена(IV) с растворенным в четыреххлористом углеороде хлором. *Хлорид молибдена(III)* MoCl_3 получают восстановлением MoCl_5 водородом; он образует кристаллы красного цвета, похожие на красный фосфор. При нагревании MoCl_3 разлагается на MoCl_4 и MoCl_2 . Последний представляет собой порошок желтого цвета; он совершенно не растворяется в воде, но растворяется в спирте и эфире, причем молекулярный вес его в этих растворах соответствует формуле $(\text{MoCl}_2)_3$.

Кроме природного *сульфида четырехвалентного молибдена* MoS_2 , известны еще *сульфиды шестивалентного молибдена* MoS_3 и *трехвалентного молибдена* Mo_2S_3 . Последний получают в виде кристаллов серого цвета только сухим методом. Как и сульфиды других трехвалентных металлов (Al, Cr), сульфид молибдена (III) легко гидролизуетеся водой. При введении H_2S в подкисленный соляной кислотой раствор какого-либо молибдата выпадает темно-бурый осадок сульфида молибдена (VI). В этих же условиях образуется и молибденовая синь; она остается в растворе в коллоидном состоянии, что позволяет каче-

ственно установить наличие в растворе молибдена.) Сульфид молибдена(VI) растворяется в сульфиде аммония с образованием *тиомолибдата* $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$, легко растворяющегося в воде. При обработке его кислотами вновь образуется MoS_3 (см. стр. 372).

Среди комплексных соединений молибдена представляет интерес в связи с высоким координационным числом *октацианомолибденовая*(IV) кислота $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — устойчивое соединение желтого цвета, образующееся при подкислении соответствующей соли калия (также желтого цвета). Эту соль получают обработкой солей либо пентавалентного, либо трехвалентного молибдена большим избытком KCN.

ВОЛЬФРАМ W

Вольфрам в природе встречается в виде минералов *вольфрамита*, представляющего собою изоморфную смесь FeWO_4 и MnWO_4 , *шеелита* CaWO_4 и *штольцита* PbWO_4 . Реже встречается свободная окись шестивалентного вольфрама — *тунгстит* WO_3 .

Концентрированные механическим путем руды вольфрама плавят с карбонатом натрия и в результате получают *вольфрамат натрия* Na_2WO_4 , при обработке которого кислотой образуется *вольфрамовая кислота* H_2WO_4 . Прокисливанием этой кислоты получают *окись вольфрама*(VI) WO_3 . Восстановление WO_3 водородом дает чистый металл в виде порошка. Большие количества вольфрамита используют для производства ферровольфрама (стр. 600).

Порошкообразный вольфрам, полученный восстановлением WO_3 водородом, серо-черный, после плавления он становится белым и приобретает характерный металлический блеск. При обычной температуре на вольфрам не действуют ни воздух, ни влага. При нагревании до красного каления он окисляется до WO_3 , а пары воды при такой температуре превращают его в WO_2 . Элементарный азот при нагревании не действует на вольфрам, а водород поглощается лишь в малых количествах. Вольфрам очень устойчив к кислотам, что частично обусловлено его легкой пассивируемостью. При сплавлении со щелочными окислителями (например, с карбонатом и нитратом натрия) вольфрам легко растворяется.

Большая химическая устойчивость и очень высокая температура плавления (стр. 642) позволяют использовать вольфрам в производстве нитей для электроламп накаливания (стр. 583). Стали, содержащие вольфрам (7—9% W, 2—3% Cr), так называемые быстрорежущие стали, в отличие от обычных сталей не отпускаются при нагревании до высоких температур. Эти стали используют в производстве слесарного инструмента (сверла и т. д.), применяемого для обработки раскаленных металлов. Карбиды вольфрама W_2C , WC и W_3C_2 (серого цвета), обладающие металлическими свойствами, характеризуются своей исключительной твердостью (см. стр. 594). Их сплавы с кобальтом (5%), известные под названием *видиа* (победит), также используют в производстве специального слесарного инструмента.

Вольфрам, как и молибден, дает соединения во всех степенях окисления от 2^+ до 6^+ . Наиболее устойчивыми и важными из них, как и у молибдена, на которого своими химическими свойствами вольфрам весьма похож, являются соединения шестивалентного вольфрама.

Окись вольфрама(VI) WO_3 — порошок желтого цвета с т. пл. 1470° , но начинающий возгоняться при более низкой температуре. В воде и кислотах он совершенно не растворяется, однако легко растворяется в щелочах с образованием вольфраматов. Следовательно, WO_3 является ангидридом вольфрамовой кислоты. Помимо нормальных вольфраматов типа *вольфрамата натрия* $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *пировольфраматов*, например $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, получаемых сплавлением гидроокиси вольфрама с едким натром, известны еще и *метавольфраматы*, о которых речь пойдет далее (см. раздел «Изополикислоты»).

Из растворов нормальных вольфраматов щелочных металлов сильные кислоты осаждают *желтую вольфрамовую кислоту* H_2WO_4 , совершенно нерастворимую в воде и в большинстве кислот. Из этих же растворов на холоду кислоты осаждают гелеобразную *белую вольфрамовую кислоту*, содержащую значительное количество воды и легко образующую коллоидные растворы. Эта кислота при нагревании переходит в желтую вольфрамовую кислоту.

Оксид вольфрама(IV) WO_2 — порошок бурого цвета. Кристаллическая решетка окиси вольфрама(IV) аналогична решетке окиси молибдена(IV) (тип рутила). Получают WO_2 восстановлением WO_3 в токе водорода. Промежуточным продуктом этой реакции является вольфрамовая синь, цвет которой, как и у молибденовой сини, объясняется тем, что она образована двумя окисями одного и того же металла с различной валентностью. Появление синей окраски при добавлении нескольких капель хлорида олова(II) к раствору вольфрамата используется как чувствительная реакция для обнаружения вольфрама.

Известны три галогенида шестивалентного вольфрама: WF_6 , WCl_6 и WBr_6 ; первый из них бесцветный и газообразный (т. кип. $19,5^\circ$), а два последних — кристаллы темно-фиолетового цвета. *Хлорид вольфрама(VI)* плавится при 275° и кипит при 347° , разлагаясь при температуре несколько выше температуры кипения с образованием темно-зеленого WCl_5 (т. пл. 248° ; т. кип. 276°). WBr_6 разлагается еще легче. Хлорид вольфрама(VI) легко гидролизуетсся с образованием *оксихлоридов* WOCl_4 и WO_2Cl_2 ; гидролиз в более жестких условиях приводит к вольфрамовой кислоте и HCl . При перегонке *пентахлорида вольфрама* WCl_5 в токе водорода получают *тетрахлорид вольфрама* WCl_4 бурого цвета и *дихлорид вольфрама* WCl_2 серого цвета; оба эти хлорида — нелетучие вещества, последний окисляется на воздухе и является сильным восстановителем.

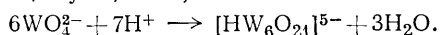
Сульфиды вольфрама — менее устойчивые и менее характерные соединения вольфрама, чем аналогичные соединения молибдена.

Вольфрам, как и молибден, дает комплексный цианид с координационным числом восемь $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переходящий под действием окислителей в $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$.

Изополикислоты и гетерополикислоты. Анионы молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот обладают свойством реагировать между собою с выделением воды. Так, молибдаты щелочных металлов, имеющие в щелочном растворе формулу M_2MoO_4 (или при другом написании $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$, где M — одновалентный металл), в кислом водном растворе дают соли состава $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{MoO}_3 \cdot a\text{q}$, где n может иметь любое значение вплоть до 12. Эти соли содержат поливалентные конденсированные ионы, состоящие из нескольких атомов молибдена, соединенных атомами O . Полученные таким образом кислоты называют *изополикислотами*. Анионы молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот могут конденсироваться и с другими кислотами, например фосфорной или кремневой, с образованием *гетерополикислот*.

Соли изополикислот образуются в результате обратимых реакций, протекающих в разбавленных водных растворах, в которых равновесие устанавливается в зависимости от pH растворов. От полифосфорных кислот, получаемых методом плавления, изополикислоты отличаются тем, что их молекулы меньше. Силикаты также содержат макромолекулярные ионы, обычно получаемые также методом плавления, но они более устойчивы. Изополикислоты в щелочных растворах легко гидролизуются с образованием соответствующих монокислот. Состав и строение поликислот очень сложны и в настоящее время изучены далеко не полностью.

Среди различных изученных полимолибдатов (названных парамолибдатами, тримолибдатами и т. д.) наиболее устойчивы *парамолибдаты*, или *гептамолибдаты*, содержащие анион $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Из поливольфраматов отметим *паравольфраматы*, содержащие анион $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, *псевдометавольфраматы* $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ и *метавольфраматы* $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$. С помощью физических методов доказано, что паравольфраматы образуются по следующей реакции (Яндер, 1938; Сушэ, 1943):



Помимо упомянутых выше анионов фосфорной и кремневой кислот, в состав гетерополикислот могут входить ионы многих других элементов всех групп периодической системы. *Фосфомолибдат аммония*, применяемый в аналитической химии для определе-

ния фосфорной кислоты (стр. 437), содержит анион $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Кремневольфрамовая кислота $\text{H}_{16}\text{SiW}_{12}\text{O}_{46}$, содержащая четыре ионизирующихся водорода, при 100° теряет шесть молекул воды; в результате образуется соединение $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, рассматриваемое как безводная кислота. Анион этой кислоты, следовательно, имеет такой состав: $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

В фосфорновольфрамовой кислоте $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (согласно первоначальной концепции Полинга, видоизмененной соответственно данным рентгеноструктурного анализа, проведенного Кеггином) 12 октаэдров WO_6 сгруппированы вокруг одного тетраэдра PO_4 . Каждый атом кислорода остатка PO_4 является общим для группы из трех октаэдров WO_6 ; в каждой из этих групп четыре из пяти оставшихся атомов кислорода общие с четырьмя соседними октаэдрами WO_6 (общие ребра). Таким образом, у каждого октаэдра свободным остается лишь один атом O (связанный лишь с центральным атомом W октаэдра); это приводит к формуле $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. При таком строении, наблюдаемом и у других гетерополиоксидов-12, остается еще много места для молекул гидратационной воды. Изополиоксиды-12 отличаются от гетерополиоксидов тем, что в них «чужой» атом октаэдра заменен на атомы водорода. Таким образом, метавольфрамовой кислоте соответствует формула $\text{H}_8[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ (центральный атом P в гетерополиоксиде рассматривается как пятивалентный).

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 86

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | Плотность | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|---|---------------------------------------|-----------|----------------------|
| 25 | Марганец | Mn | 54,9380 | 1247 | 2030 | 7,2 | II, III, IV, VI, VII |
| 43 | Технеций | Tc | [99] | — | — | 11,5 | IV, VI, VII |
| 75 | Рений | Re | 186,2 | 3150 | — | 20,5 | III, IV, V, VI, VII |

Наиболее изученным элементом VII подгруппы является марганец. Рений в земной коре встречается только в крайне малых количествах. Он был открыт лишь в 1925 г. супругами Ноддак сначала в ниобите (стр. 640), а затем в одной из платиновых руд. Технеций получен искусственным путем, в природе не найден.

Максимальная валентность марганца равна семи, однако известно много соединений марганца с меньшей валентностью. Самая устойчивая его окись, встречающаяся в природе,— окись марганца(IV). В своих бинарных соединениях с другими элементами, кроме кислорода, марганец в основном встречается в виде двухвалентных ионов Mn^{2+} . Соединения, содержащие марганец с максимальной валентностью (семь), очень похожи на соответствующие соединения хлора, вплоть до того, что соли их изоморфны и что и те и другие являются сильными окислителями. Все соединения марганца окрашены; ионы Mn^{2+} дают слабо-розовую окраску, а ионы семивалентного марганца — фиолетовую. Реакции иона Mn^{2+} очень похожи на реакции ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} — соседних по ряду элементов периодической системы. Основной характер окисей марганца в соответствии с общим правилом тем слабее, чем выше его валентность; Mn(VI) и Mn(VII) встречаются лишь в виде оксоанионов, обладающих свойствами ангидридов кислот.

Рений имеет те же степени окисления, что и марганец, однако по своим химическим свойствам он похож на соседние с ним элементы периодической системы W, Os, что было отмечено и у более тяжелых элементов подгруппы (ср. W и Ta, Mo и Nb).

МАРГАНЕЦ Mn

Важнейшими минералами этого широко распространенного в природе элемента (стр. 27) являются окиси марганца. Окись марганца MnO_2 встречается в виде *полианита*, выкристаллизованного из растворов в кубической системе, *пиролозита*, также кристаллического (псевдоморфного с другими минералами марганца, из которых он образуется), и как *манганомелан* — аморфный гель, содержащий воду. В природе встречаются еще *браунит* Mn_2O_3 , *гаусманит* Mn_3O_4 , *родохрозит*, или *диалогит*, $MnCO_3$. В огромных количествах марганцевые руды имеются в СССР (на Кавказе), в Южной Америке и Индии, в Румынии он добывается в Якобенах. Многие железные руды содержат марганец, переходящий в чугун при его производстве.

Чистый металлический марганец получают методом алюмотермии (стр. 564) из Mn_3O_4 , так как MnO_2 слишком энергично реагирует с алюминием. Обычным восстановлением окисей углем при высокой температуре получают марганец с большим содержанием углерода. Ферромарганец, полученный в электрической печи (стр. 600), используют для удаления кислорода из сталей, так как сродство марганца к кислороду сильнее сродства железа к кислороду. С этой же целью марганец добавляют и к бронзе.

По своему внешнему виду чистый металлический марганец похож на железо, однако он намного тверже и более хрупок. Чистый марганец серый, если же он содержит углерод, он черный, как чугун. Температура плавления марганца значительно ниже температуры плавления железа. Так как в ряду потенциалов (стр. 229) марганец находится намного впереди водорода и даже цинка, то он легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода. Марганец также растворяется в концентрированной H_2SO_4 с выделением SO_2 и в концентрированной HNO_3 с выделением NO . При нагревании марганец энергично взаимодействует с галогенами, кислородом и серой. При температуре выше 1200° в атмосфере азота он сгорает с образованием нитрида Mn_3N_2 . Марганец энергично реагирует с бором, кремнием и углеродом; с углеродом он дает карбид Mn_3C , аналогичный карбиду железа (см. стр. 596, 661).

Известны следующие окиси марганца:

| | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| MnO | Mn_2O_3 | MnO_2 | Mn_2O_7 |
| Окись марганца(II), <i>зеленая</i> | Окись марганца(III), <i>черная</i> | Окись марганца(IV), <i>черно-бурая</i> | Окись марганца(VII), <i>фиолетовая (пары)</i> |

Так называемая *закись-окись* марганца Mn_3O_4 красного цвета является смешанной окисью, и ее можно рассматривать как смесь MnO , Mn_2O_3 . Существование окиси шестивалентного марганца MnO_3 , производными которой считают манганаты, сомнительно. Устойчивость различных окисей марганца (впрочем, как и всех окисей вообще, см. стр. 318) зависит от температуры. Окись марганца MnO при нагревании на воздухе до $200\text{—}300^\circ$ переходит в двуокись MnO_2 , а приблизительно при 500° двуокись марганца переходит в Mn_2O_3 , которая в свою очередь при прокаливании около 950° дает Mn_3O_4 . При более высокой температуре устойчива самая бедная кислородом окись марганца MnO . Закись-окись марганца после прокаливании в течение продолжительного времени не присоединяет вновь кислород при охлаждении. Из-за этого запаздывания в установлении равновесия можно провести количественное определение марганца в форме Mn_3O_4 .

При нагревании MnO_2 и Mn_2O_3 в токе водорода при температуре около 230° они восстанавливаются с образованием Mn_3O_4 , которая при температуре около 300° переходит в MnO . Окись марганца(VII) Mn_2O_7 в любых условиях неустойчива, она легко и необратимо разлагается на MnO_2 и кислород.

Согласно общему правилу (см. стр. 340, 642), основность различных окисей какого-либо элемента меняется с изменением валентности. Низшая окись MnO имеет четко выраженный основной характер, в то время как Mn_2O_3 имеет

слабые основные свойства, а MnO_2 амфотерна. В манганатах $M_2[MnO_4]$, производных гипотетической MnO_3 , марганец входит в состав аниона, а Mn_2O_7 представляет собою ангидрид марганцевой кислоты $HMnO_4$, одной из самых сильных известных кислот.

Соединения двухвалентного марганца. Окись марганца MnO получают восстановлением высших окисей водородом в виде нерастворимого в воде зеленого порошка, легко окисляющегося на воздухе. Кристаллическая решетка его аналогична решетке хлорида натрия (кубическая система).

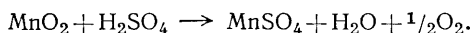
Гидроокись марганца $Mn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при обработке раствора соли марганца(II) щелочью. Аммиак лишь частично осаждает гидроокись марганца, а в присутствии ионов аммония осадок совершенно не образуется (сходство с гидроокисью магния) (см. стр. 617). На воздухе осадок гидроокиси марганца быстро бурет вследствие окисления. Гидроокись марганца встречается в природе как минерал *пирохроит*, белые кристаллические листочки которого на воздухе бурют до полного перехода в MnO_2 . Он имеет такую же кристаллическую решетку, как и $Mg(OH)_2$ (стр. 566). Основные свойства гидроокиси марганца слабо выражены, и в этом отношении она похожа на гидроокись магния.

Соли двухвалентного марганца окрашены в светло-розовый цвет, также окрашены и их растворы. В сухом виде и в кислых растворах они устойчивы к кислороду воздуха, однако основные растворы, содержащие гидроокись марганца, легко окисляются. Даже нейтральные растворы $Mn(II)$ через некоторое время дают хлопьевидный осадок MnO_2 . MnO_2 образуется при окислении гидроокиси марганца(II), получаемой при гидролизе солей марганца(II) (так как $Mn(OH)_2$ представляет собой слабое основание). В кислом растворе соли $Mn(II)$ окисляются лишь такими сильными окислителями, как озон и пероксосульфаты, которые также дают гидратированный MnO_2 .

Галогениды, сульфат, нитрат, ацетат и тиоцианат двухвалентного марганца легко растворяются в воде, в то время как сульфид, фосфат и карбонат марганца труднорастворимы.

Безводный хлорид марганца $MnCl_2$ получают сжиганием металлического марганца в атмосфере хлора или при нагревании окиси марганца(II) или карбоната в токе сухого хлористого водорода. Из водного раствора он кристаллизуется с четырьмя молекулами H_2O . Этот гидрат можно также получить растворением карбоната марганца(II) в соляной кислоте с последующим упариванием раствора.

Сульфат марганца $MnSO_4$ — одна из самых устойчивых солей марганца(II) — образуется при нагревании почти всех соединений марганца с серной кислотой, например



Сульфат марганца(II) дает моноклинические кристаллы с семью молекулами H_2O , изоморфные с кристаллами сульфата железа(II) и устойчивые лишь при температурах ниже 9° . При температуре между 9 и 26° устойчив пентагидрат, изоморфный с сульфатом меди(II). Выше этой температуры образуется тетрагидрат, являющийся обычной продажной формой.

Сульфид марганца MnS получают в виде красного осадка при обработке растворов солей двухвалентного марганца сульфидом аммония. При хранении в растворе сульфида аммония, а еще быстрее при нагревании в нем (гидратированный) сульфид марганца(II) переходит в более устойчивую зеленую форму. Сульфид марганца(II) триморфен и кристаллизуется в решетке $NaCl$, вюрцита и цинковой обманки. Последний соответствует зеленой форме и содержится в минерале алабандине.

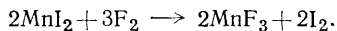
Карбонат марганца $MnCO_3$, встречающийся в природе (см. выше), дает тригонально-ромбические кристаллы, изоморфные с кристаллами кальцита,

магнезита и сидерита, которые он часто содержит, вследствие чего и имеет темную окраску. Чистый карбонат имеет красноватый цвет. При обработке растворимых солей Mn(II) карбонатами щелочных металлов осаждается основной карбонат марганца(II). Нормальный карбонат с одной молекулой H₂O осаждают из растворов тех же солей марганца при помощи гидрокарбонатов в присутствии CO₂. Кристаллизационную воду можно удалить лишь при нагревании под давлением в присутствии раствора и избытка CO₂. При нагревании на воздухе при температуре ниже 100° он начинает диссоциировать на CO₂ и MnO. В этих условиях окись марганца(II), естественно, переходит в высшие окиси.

Соединения трехвалентного марганца. Как полуторная окись Mn₂O₃, так и MnO(OH) встречаются в природе в виде минералов (*браунита* и *манганита* соответственно).

Соли марганца(III), производные Mn₂O₃, нестойки. В кислых растворах они имеют тенденцию восстанавливаться до солей Mn(II); следовательно, эти соли являются окислителями. В нейтральных растворах простые соли Mn(III) гидролизуются до гидроокиси марганца(III), которая в присутствии кислорода окисляется до MnO₂. К характерным свойствам солей Mn(III) относится их способность образовывать с ионами кислот комплексные соединения (адиоккомплексы), и поэтому некоторые из них известны только в такой форме.

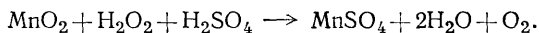
Хлорид марганца MnCl₃, возможно, содержится в растворе MnO₂ в соляной кислоте. Из этого раствора бурого цвета не удается выделить чистый MnCl₃; однако при добавлении хлорида какого-либо щелочного металла и насыщении раствора на холоду хлористым водородом выкристаллизовываются комплексные *хлорманганаты*(III), например K₂[MnCl₅], красного цвета. Бромид и иодид марганца(III) не известны даже в виде комплексов; фторид марганца(III) можно получить в отсутствие воды по следующей реакции:



При нагревании трифторид марганца разлагается на дифторид марганца и фтор. Как Mn₂O₃, так и MnO(OH) не растворяются в концентрированной серной кислоте, но в присутствии небольшого количества окиси марганца(II) они быстро растворяются. Из полученного раствора выкристаллизовывается двойной сульфат Mn₂(SO₄)₃·H₂SO₄·4H₂O красного цвета; возможно, более точная формула его H[Mn(SO₄)₂]·2H₂O. От этой *дисульфатомарганцовой*(III) кислоты производятся соли с формулой квасцов, как, например, соль цезия Cs[Mn(SO₄)₂]·12H₂O красного цвета, наиболее устойчивая из них. Соли калия и аммония теряют кристаллизационную воду даже при комнатной температуре.

Соединения четырехвалентного марганца. Важнейший и единственный устойчивый представитель этого класса соединений — окись марганца(IV) MnO₂ встречается в природе в виде минерала (см. выше). Ее можно получить и искусственным путем — термическим разложением нитрата марганца(II) при 200° или окислением при нагревании раствора этой соли в концентрированной азотной кислоте с добавлением хлората калия. Таким способом получают черный кристаллический порошок, который, как и пиролюзит, довольно хорошо проводит электрический ток (как проводник первого класса). Окись марганца(IV) имеет кристаллическую решетку рутила (стр. 540).

Несмотря на то что окись марганца(IV) ничтожно мало растворяется в воде, тем не менее сильные восстановители восстанавливают водные суспензии MnO₂ до солей Mn(II):



В отсутствие кислот окись марганца(IV) каталитически разлагает перекись водорода (стр. 339); она также ускоряет разложение хлоратов. На окислительных свойствах MnO₂ основано ее применение в элементе Лекланше (стр. 238). При добавлении в расплавленное стекло окись марганца(IV) окисляет зеленые силикаты железа(II) (в результате чего стекло становится светлее) и одновременно восстанавливается до силиката Mn(II) (см. стр. 526). В окислительных условиях (окислительное пламя, добавление нитратов) окись марганца(IV) окрашивает стекло в фиолетовый цвет. Концентрированная серная кислота реагирует с окисью марганца(IV) лишь при нагревании; при

температуре примерно 110° образуется сульфат Mn(IV) , а при более высокой температуре — сульфат Mn(II) и выделяется кислород.

Гидрат окиси марганца(IV) образуется обычно в виде бурого (иногда черного) осадка при окислении солей двухвалентного марганца в щелочном растворе хлорной известью, H_2O_2 в присутствии NH_3 и даже одним лишь кислородом воздуха (стр. 344) или при восстановлении в щелочном растворе марганатов или перманганатов. Окисление в кислых растворах солей двухвалентного марганца до гидрата окиси марганца(IV) удается осуществить лишь с определенными окислителями, а именно озоном и пероксосульфатами. Гидрат окиси марганца(IV) образуется также на аноде при электролизе сильно подкисленных азотной кислотой растворов солей Mn(II) .

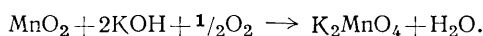
Гидрат окиси марганца(IV) имеет большую реакционную способность, чем безводная форма. С сильными основаниями он образует *манганаты(IV)* (соли гипотетической марганцоватистой кислоты), а с кислотами дает соли Mn(IV) , поэтому считают, что он имеет амфотерный характер. Манганаты(IV) определенного состава получают сплавлением щелочей и окисей щелочноземельных элементов с MnO_2 . Эти соединения по аналогии с другими веществами, получаемыми сухим путем, следует рассматривать скорее как смешанные окиси. Продукты реакции гидрата окиси марганца(IV) со щелочами в водных растворах не имеют определенного стехиометрического состава, и возможно, что они представляют собой продукты адсорбции щелочи коллоидным гелем.

Соли четырехвалентного марганца мало устойчивы. Они легко восстанавливаются до солей Mn(III) и особенно до солей Mn(II) . С ионами кислот они легко дают комплексы, более устойчивые, чем простые соли.

Хлорид марганца MnCl_4 , возможно, содержится в буром растворе, образующемся вначале при введении окиси марганца(IV) в концентрированную соляную кислоту. Эту соль не удастся выделить в свободном виде, так как она немедленно разлагается с образованием сначала MnCl_3 , а затем MnCl_2 (см. стр. 344). В присутствии KCl , однако, можно получить комплекс $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$ в виде кристаллов темно-красного цвета.

Сульфат марганца $\text{Mn(SO}_4)_2$ можно выделить в виде кристаллов черного цвета из раствора, полученного окислением сульфата двухвалентного марганца перманганатом при $50\text{--}60^\circ$. В серной кислоте концентрации выше 50% он дает раствор красного цвета, в менее кислой среде гидролизуетсся с выделением MnO_2 . Этой реакцией, а также своими окислительными свойствами $\text{Mn(SO}_4)_2$ похож на сульфат свинца(IV).

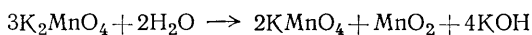
Соединения шестивалентного марганца. При сплавлении окиси марганца(IV) со щелочами или с карбонатами щелочных металлов на воздухе получают *манганаты(VI)* зеленого цвета:



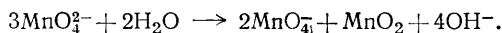
Если сплавление проводят в присутствии таких окислителей, как нитрат или хлорат калия, реакция идет намного быстрее.

Известны лишь манганаты(VI) щелочных металлов. Манганат(VI) калия образует темно-зеленые, почти черные ромбические кристаллы, изоморфные с кристаллами сульфата, селената и хромата калия. При нагревании выше 500° манганаты разлагаются с выделением O_2 ; в растворах они являются сильными окислителями. Ни марганцоватая кислота, ни ее ангидрид MnO_3 не известны в свободном состоянии.

Манганаты(VI) щелочных металлов в присутствии сильных оснований растворяются в воде с образованием растворов зеленого цвета. При подкислении или нейтрализации такого раствора вследствие образования перманганат-ионов он сразу же окрашивается в фиолетовый цвет:



или



Этим методом, подкислением раствора манганата CO_2 , получают в промышленности перманганат калия. Образующаяся при этом двуокись марганца практически нерастворима, ее удаляют фильтрованием, и она может быть использована при новой плавке веществ. По другому, более новому методу

зеленый щелочной раствор марганата окисляют электролитически, используя никелевые электроды; при такой обработке происходит полное окисление марганата до перманганата.

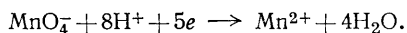
Соединения семивалентного марганца. *Перманганат калия* KMnO_4 — самая важная соль этого класса соединений. Перманганат натрия (тригидрат $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) намного легче растворяется, но труднее кристаллизуется. Перманганат кальция $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также легко растворяется в воде, он тоже находит применение.

Перманганат калия дает фиолетовые, почти черные кристаллы, он изоморфен перхлорату калия, с которым образует целый ряд твердых растворов (стр. 130). Это свидетельствует о том, что ионы ClO_4^- и MnO_4^- имеют одинаковое тетраэдрическое строение. Фиолетовая окраска перманганата калия вызвана ионом MnO_4^- . Этот ион в растворе имеет характерный спектр поглощения.

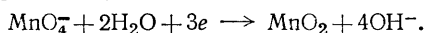
Марганцовая кислота в чистом виде неизвестна, однако водные растворы этой кислоты можно получить при обработке перманганата бария серной кислотой. Эти растворы при отсутствии в них примесей с каталитическим действием (пыль и др.) можно концентрировать до приблизительно 20%-ных. При разложении кислоты образуются MnO_2 и O_2 .

Кроме вышеописанного метода получения перманганатов, представляет также интерес получение марганцовой кислоты путем окисления ионов марганца(II) двуокисью свинца в 20—30%-ных растворах HNO_3 . Эту реакцию используют в качественном анализе для обнаружения ионов Mn(II) , которые переходят в перманганат-ионы, легко идентифицируемые даже в малых количествах благодаря их интенсивной окраске. В присутствии хлорид-ионов эта реакция не идет, так как хлорид-ионы восстанавливают перманганат-ион с выделением элементарного хлора.

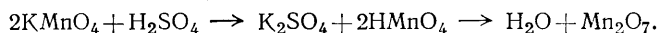
Перманганат-ион — сильный и широко применяемый окислитель. В кислой среде в присутствии сильного восстановителя перманганат-ион превращается в ион Mn^{2+} :



Кислый раствор перманганата применяют в *оксидиметрии* для объемного определения Fe^{2+} , перекиси водорода (стр. 339), азотистой (стр. 415) и щавелевой кислот (стр. 494) и многих других веществ. Конец титрования определяют по исчезновению или появлению интенсивной окраски раствора. Кроме того, перманганат широко применяется как окислитель в препаративной химии. Перманганат — сильный окислитель и в щелочной сфере; в этом случае он присоединяет лишь три электрона и восстанавливается до окиси марганца(IV):



Окись марганца Mn_2O_7 получают обработкой тонкоизмельченного перманганата калия концентрированной серной кислотой на холоду:



Это тяжелое маслообразное вещество зелено-бурого цвета, которое можно хранить в течение продолжительного времени в сухом воздухе. При слабом нагревании (40—50°) Mn_2O_7 вначале выделяет фиолетовые пары, а затем разлагается со взрывом на хлопьевидную MnO_2 и O_2 . Все известные свойства окиси марганца(VII) говорят о ее ковалентном строении. Она растворяется в большом количестве холодной воды, причем раствор содержит марганцовую кислоту. Mn_2O_7 энергично окисляет органические вещества (спирт, эфир), которые при этом воспламеняются.

ТЕХНЕЦИЙ Tc

Технеций был получен бомбардировкой молибдена дейтронами в циклотроне (Сегрэ, 1937). Он является также одним из продуктов ядерного расщепления урана в ядерных реакторах. Выход его из урана составляет 6,2%, однако отделить его от других про-

дуктов расщепления очень трудно. Атомное ядро технеция неустойчиво; это объясняет, почему он не был обнаружен в природе (см. стр. 771).

По своим химическим свойствам технеций скорее похож на рений, чем на марганец (подобно тому, как молибден больше похож на вольфрам, чем на хром). При нагревании с кислородом металлический технеций горит с образованием *оксида технеция* (VII) Tc_2O_7 желтого цвета. Окись технеция (VII) летуча (т. пл. $119,5^\circ$), имеет такую же устойчивость, как и Re_2O_7 (но отличается от Mn_2O_7). При растворении в воде она переходит в *технециевую кислоту* $HTcO_4$, которая после упаривания раствора остается в виде кристаллов красного цвета. Технеций образует сульфид Tc_2S_7 . Восстановлением этого соединения водородом при 1000° или восстановлением пертехнетата аммония при 500° получают металлический технеций. Полярнографическим методом установлено, что технеций в соединениях может быть четырех-, шести- и семивалентным.

РЕНИЙ Re

Металлический рений получают в виде порошка серого цвета восстановлением в токе водорода перрената калия $KReO_4$. Чистый монокристаллический рений получают по методу ван Аркеля (стр. 636). Металлический рений похож на платину и в чистом виде так же тягуч. Порошкообразный рений в раскаленном состоянии реагирует с кислородом с образованием Re_2O_7 . Во влажном воздухе он окисляется даже при комнатной температуре, причем продуктом такого окисления является $HReO_4$. Рений образует соединения во всех состояниях окисления от трех- до семивалентных. Наиболее устойчивы соединения семи- и четырехвалентного рения.

Окись рения (VII) Re_2O_7 получают описанным выше способом в виде желтых кристаллов, они плавятся при 220° , но возгоняются при более низкой температуре. Re_2O_7 представляет собой ангидрид *рениевой кислоты* $HReO_4$, в которую она и переходит, присоединяя воду. Перренаты, примером которых может служить перренат калия $KReO_4$, — это устойчивые бесцветные, растворимые в воде соединения. *Сульфид рения* (VII) Re_2O_7 осаждается сероводородом из подкисленных растворов перренатов.

Окись рения (IV) ReO_2 получают восстановлением Re_2O_7 водородом при 300° в виде черно-бурого порошка, который при нагревании энергично реагирует с кислородом с образованием Re_2O_7 .

VIII ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 87

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, $^\circ C$ | Температура кипения, $^\circ C$ | Плотность | Валентность |
|---------------|----------|--------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 26 | Железо | Fe | 55,847 | 1528 | 2735 | 7,86 | II, III, IV, VI |
| 27 | Кобальт | Co | 58,9332 | 1490 | 3100 | 8,83 | II, III (IV) |
| 28 | Никель | Ni | 58,71 | 1452 | 2840 | 8,90 | II, (III), (IV) |
| 44 | Рутений | Ru | 101,07 | ~ 2400 | ~ 4200 | 12,30 | II, III, IV, V, VI, VII, VIII |
| 45 | Родий | Rh | 102,905 | 1966 | ~ 3900 | 12,42 | III, IV |
| 46 | Палладий | Pd | 106,4 | 1555 | 3170 | 12,03 | II, III, IV |
| 76 | Осмий | Os | 190,2 | ~ 2700 | ~ 4600 | 22,7 | II, III, IV, VI, VIII |
| 77 | Иридий | Ir | 192,2 | 2454 | ~ 4500 | 22,65 | I, II, III, IV, VI |
| 78 | Платина | Pt | 195,09 | 1774 | ~ 3800 | 21,45 | II, III, IV, VI |

Первые три элемента VIII группы — *железо, кобальт и никель* — очень похожи друг на друга. Также много общих черт имеется и у остальных шести элементов группы, которые и в природе всегда встречаются вместе. Поэтому при описании свойств элементов VIII группы удобно отделить металлы *семейства железа* от *платиновых металлов*. В семействе платиновых металлов наблюдается сходство между парами элементов, находящихся в одних и тех же вертикальных столбцах: *рутений и осмий, родий и иридий, палладий и платина*.

Все элементы этой группы имеют свойства металлов, характерный серо-белый цвет, ценные механические качества, высокие температуры плавления и кипения, а для элементов второго и особенно третьего больших периодов характерны также высокая плотность и соответственно малый атомный объем (см. стр. 657).

Как уже было показано (стр. 631), максимальная валентность (VIII) группы проявляется лишь у рутения и осмия. Элементы этой группы в более низких валентных состояниях, особенно элементы семейства железа, дают окрашенные ионные соединения. Сродство к кислороду в каждом из трех рядов снижается слева направо, будучи самым большим у Fe, Ru, Os и самым малым у Ni, Pd и Pt; таким образом, последние три элемента по своим свойствам приближаются к элементам побочной подгруппы соседней I группы (Cu, Ag, Au). Все они обладают более или менее резко выраженным характером благородных металлов. Одновременно с понижением сродства элементов к кислороду возрастает их сродство к сере. Почти все элементы VIII группы дают устойчивые сульфиды, что приближает их к элементам I и II групп. Склонность к образованию кислородных кислот, определяющая химические свойства элементов побочных подгрупп V, VI и VII групп периодической системы, здесь менее резко выражена; она наблюдается лишь у элементов первого столбца VIII группы (Fe, Ru, Os), в то время как у остальных элементов отсутствует. Зато у всех элементов VIII группы сильно выражено стремление к образованию большого числа устойчивых комплексных соединений.

ЖЕЛЕЗО Fe

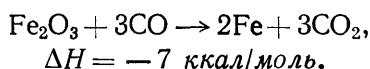
Природное состояние. Железо — самый распространенный на земном шаре тяжелый металл (см. стр. 27). В свободном состоянии оно встречается редко; как предполагают, ядро Земли состоит из сплава железа и никеля. Метеориты, падающие довольно часто из межпланетного пространства на Землю, в основном состоят из сплава железа с 5—20% никеля (сидериты, от *sideros* — железо) и реже из силикатов.

Минералы, содержащие железо, очень распространены в природе. Важнейшими промышленными рудами железа являются его окиси: *магнетит* Fe_3O_4 , *гематит* Fe_2O_3 и *лимонит* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, или $FeO(OH)$, а также карбонат железа(II) *сидерит* $FeCO_3$. Магнетит, минерал с самым богатым содержанием железа, находится в больших количествах на севере Швеции (в Кируне), в СССР (в Магнитогорске) и в США. Гематит добывается в СССР (в Кривом Роге), в Северной Африке, Испании и США, а лимонит — в Люксембурге и Лотарингии. В Румынии железные руды (сидерит) имеются в Пояна Рускэ и Геларе. Другой широко распространенный минерал железа — *пирит* FeS_2 , но его не применяют непосредственно в производстве чугуна; для этой цели используют окись железа, образующуюся при сжигании пирита (стр. 374). Значительное количество железа содержится в земной коре в виде силикатов (стр. 517).

Древние египтяне, эскимосы и индейцы Северной Америки пользовались предметами, изготовленными из чистого железа метеоритного происхождения. Способ получения железа из руды был открыт народом, жившим когда-то на Кавказе или в Туркмении и, возможно, родственным хитам, благодаря которым применение железа распространилось в древнем мире. В Вавилоне и Египте железом стали пользоваться примерно к 1500, в Греции к 1000, а в Риме к 600 гг. до н. э.

Первобытный способ получения железа, применявшийся вплоть до недавнего времени туземцами Африки, состоит в нагревании руды с древесным углем в ямах или печах, построенных из камня и глины. Таким образом получали глыбу железа, содержащего шлак, от которого его очищали продолжительной ковкой. Еще на древнем Востоке для продувки воздуха в печи стали применять кузнечные мехи. Но лишь в XIII веке кузнечные мехи стали приводить в действие силой воды. Это позволило строить более высокие печи, из которых извлекали куски железа весом по 200—300 кг. С увеличением высоты печей и усилением тока воздуха температура в печах повысилась до температуры плавления железа, и в XV веке стали получать плавленное железо (чугун), что вначале не соответствовало замыслам металлургов, так как чугун не поддается ковке. Однако вскоре научились превращать чугун в ковкое железо или в сталь повторной его переплавкой с древесным углем в горне в токе воздуха до удаления кремния, фосфора и избытка угля. В XVIII веке, когда леса в Западной Европе были в значительной степени истреблены, вместо древесного угля стали применять каменный уголь, а в XIX веке были открыты способы производства стали в больших масштабах. Последний шаг, сделанный в развитии металлургии, состоит в использовании электрической печи в производстве специальных сталей.

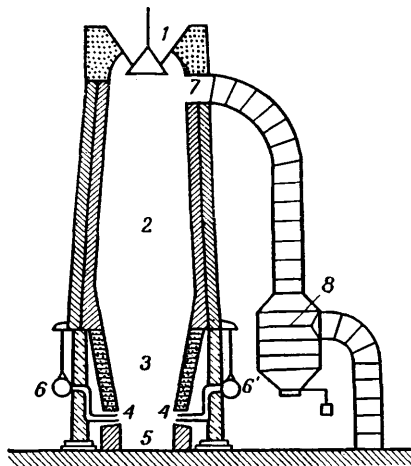
Металлургия железа. Высота современных *доменных печей* достигает 30 м, диаметр в самом широком месте составляет 7,5 м, они облицованы внутри кирпичами из кремнезема (рис. 181). Сверху в доменную печь вводят железную руду, измельченную до некрупных кусков (или брикетов), при загрузке ее послойно смешивают с коксом. Снизу в печь продувают предварительно нагретый воздух, в котором уголь сгорает до окиси углерода, восстанавливающей окись железа:



Эта реакция обратима, равновесие ее тем сильнее смещается вправо, чем

Р и с. 181. Доменная печь.

1 — загрузочный бункер; 2 — шахта; 3 — запальники; 4 — фурмы; 5 — горн; 6 — воздухопровод; 7 — выход газов; 8 — сепаратор газов.



ниже температура; следовательно, она преимущественно идет в верхней части доменной печи. Часть Fe_2O_3 восстанавливается лишь до FeO , которая, попадая в нижнюю часть домы — зону высокой температуры, восстанавливается непосредственно углем (эндотермическая реакция):



Температура в нижней части доменной печи настолько высока, что железо плавится и стекает в горн, откуда его периодически выливают в формы. Освобождающееся при стекании расплавленного железа и сгорании угля пространство непрерывно заполняется за счет верхних слоев руды и угля.

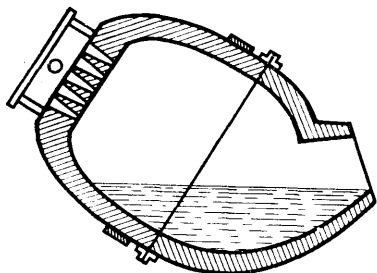
Железные руды, содержащие кислые породы (двуокись кремния или окись алюминия), предварительно смешивают с основными добавками, обычно известняком, а руды, содержащие основную породу, смешивают с кислыми добавками (песком, гранитом). Эти добавки образуют с пустой породой легкоплавкие шлаки, собирающиеся на поверхности расплавленного чугуна, откуда эти шлаки также время от времени удаляют.

Температура у верхнего отверстия доменной печи (колошник) составляет примерно 200° . Несколько ниже она достигает 800° , а на уровне труб, подающих воздух (фурмы), доходит до 1600° . Следовательно, железо, которое образуется в верхней части доменной печи, находится в твердом состоянии и в измельченном виде. В этой области происходит и разложение окиси углерода на углерод и двуокись углерода [см. уравнение реакции (3), стр. 477], так как окись углерода, как известно, при температуре ниже 1000° неустойчива. Образующийся при этом углерод (железо в этой реакции играет роль катализатора) при неправильном ведении процесса может закупорить печь.

Окиси железа восстанавливаются лишь при большом избытке CO , и газы, выходящие из доменной печи, содержат в виде CO примерно $2/3$ введенного угля и являются

горючими газами. Частично эти газы используют для приведения в действие воздуходувок, дающих сжатый воздух, и для подогрева вдуваемого в печь воздуха до необходимой температуры (800°). Эти газы сжигают в закрытых камерах с внутренней облицовкой из жаропрочного кирпича (*регенераторах*), через которые затем продувают воздух, поступающий далее в доменную печь. У каждой доменной печи должно быть два регенератора: в то время как в одном из них сжигают газы, через другой пропускают воздух. Направление воздушной струи периодически меняют. Доменная печь работает без остановки в течение нескольких лет.

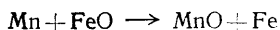
Расплавленный чугун, образующийся в доменной печи, растворяет углерод, кремний, фосфор, серу и в большинстве случаев марганец. Этот чугун применяют непосредственно для отливки в формы (после новой плавки в небольших печах) либо перерабатывают на сталь. С этой целью чугун подвергают обработке для удаления углерода



Р и с. 182. Бессемеровский конвертор в наклонном положении.

и остальных примесей до нужной степени чистоты. Эту операцию чаще всего проводят одним из двух описанных ниже способов.

Метод Бессемера (1855) состоит в продувании через расплавленный чугун воздуха до полного сгорания примесей. Выделяющегося при сгорании примесей тепла достаточно для поддержания металла в жидком состоянии, несмотря на то что температура плавления железа сильно повышается по мере удаления углерода (см. ниже). Используемая для этой цели печь, *конвертор Бессемера*, имеющий форму груши, вращается вокруг горизонтальной оси (рис. 182). Конвертор построен из листовой стали и облицован внутри кремнеземными кирпичами. Его заполняют расплавленным чугуном и продувают воздух, пока углерод и кремний не сгорят почти полностью (к концу операции образуется немного окиси железа), а затем добавляют сплав железа, углерода и марганца, который повышает содержание углерода до желаемого процента. Марганец окисляется легче, чем железо, и восстанавливает окись железа:



Образующаяся окись марганца скапливается на поверхности расплавленной массы. Для полного удаления кислорода из руды в конце обработки добавляют немного алюминия.

Обработка чугуна по методу Бессемера не освобождает его от фосфора и серы, а эти элементы, будучи даже в малых количествах, сильно меняют свойства железа, делают его хрупким и поэтому не поддающимся ковке. Томас и Джилкрист (1878) применили для футеровки конвертора доломит, и это позволило перерабатывать указанным методом чугун с большим содержанием фосфора (полученный из руд, содержащих фосфаты). Пятиокись фосфора, выделяющаяся в результате сгорания фосфора, взаимодействует с футеровкой конвертора с образованием фосфата (стр. 425).

По *методу Сименса — Мартена* (1860) используют печь с горном, в котором плавят чугун с помощью генераторного газа (см. стр. 492), горящего над расплавленным металлом. И воздух и газ предварительно нагревают, пропуская их через два регенератора, подобных регенераторам доменной печи. В печь подают некоторый избыток кислорода для окисления углерода, кремния и фосфора (переработку чугуна, содержащего фосфор, проводят в печах с «основной» футеровкой, как и по методу Бессемера). Окисление идет легче, если добавлять железные руды с большим содержанием гематита. В конце обработки кислород удаляют из стали так же, как и по методу Бессемера, и добавляют антрацит, чтобы повысить содержание углерода до желаемого уровня.

Для получения специальных сталей высшего качества используют электропечи с электрической дугой или индукционные печи высокой частоты. Несмотря на то что этот способ нагревания дороже, он, однако, имеет то преимущество, что, применяя его, удается избежать контакта между пламенем и сталью, что позволяет получать сталь точно желаемого состава. Обычно для этой цели используют стали, полученные либо методом Бессемера, либо методом Сименса — Мартена, в которые после удаления кислорода добавляют углерод и остальные компоненты.

Свойства железа. Чистое железо — блестящий, белый металл, обладающий относительно малой твердостью (4,5). Плотность железа 7,86, температура

плавления 1528°. Железо кристаллизуется в трех модификациях α , γ и δ , существование которых выявляется точками разрыва кривых охлаждения или нагревания. При 906° наблюдается переход от α -железа к γ -железу, а при 1401° — переход от γ -железа к δ -железу. До температуры 769° (точка Кюри, см. стр. 579) α -железо обладает ферромагнитными свойствами; β -железом называют ту модификацию железа, которая соответствует интервалу температур 769—906°, хотя его кристаллическая структура такая же, как и у α -железа. β -, γ - и δ -Железо парамагнитны. Железо относительно легко проводит электрический ток (около 19% электропроводности серебра).

Железо обладает большим сродством к кислороду. Во влажном воздухе оно ржавеет, постепенно превращаясь в $\text{FeO}(\text{OH})$. При нагревании на воздухе до красного каления образует магнетит Fe_3O_4 . Тонкоизмельченный порошок обладает пиррофорными свойствами (стр. 315). При высокой температуре железо реагирует с парами воды с образованием Fe_3O_4 и водорода (стр. 310). В разбавленных кислотах железо легко растворяется с выделением водорода и образованием солей железа(II), согласно своему положительному потенциалу окисления по отношению к стандартному электроду водорода (стр. 229). В концентрированных кислотах железо часто пассивируется (стр. 238), и это используется в технике (стр. 385, 422).

При нагревании железо энергично реагирует с хлором и серой с образованием хлорида железа(III) или сульфида железа(II). Непосредственно с азотом железо не взаимодействует, но при нагревании в атмосфере аммиака на его поверхности образуется очень твердое соединение (процесс, называемый в технике «азотированием»). Железо поглощает водород лишь при красном калении и только в малых количествах.

При нагревании с фосфором железо дает соединения, имеющие характер сплавов Fe_3P и Fe_2P , и образует ряд соединений с кремнием Fe_3Si , FeSi и FeSi_2 . Особо важное техническое значение имеет карбид железа, *цементит* Fe_3C (см. также стр. 503), об условиях образования которого речь пойдет дальше.

Железо дает целый ряд твердых растворов с V, Cr, Mn, Co и Ni.

Несмотря на то что в настоящее время легко получить чистое железо (металлургическим методом — более глубоким рафинированием чугуна, восстановлением окисей железа водородом, методом алюмотермии или электролитическим путем), все же подобное железо в технических целях не применяют, кроме как в редких случаях. Технические формы железа — это в первую очередь сплавы его с углеродом, поэтому рассмотрим коротко *систему сплавов железо + углерод*.

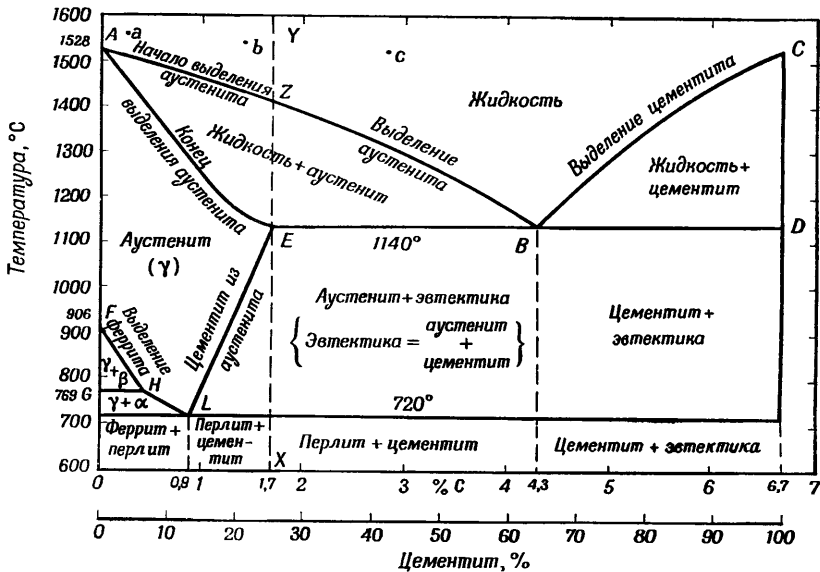
В расплавленном железе углерод находится в растворенном виде. При охлаждении железа выделяется либо *цементит*, метастабильный при более низкой температуре, либо чистый углерод в виде *графита*. Наиболее важным с практической точки зрения является метастабильное равновесие цементита, показанное на диаграмме (рис. 183). Эта диаграмма (она несколько упрощена, так как на ней не рассматривается δ -модификация железа, область устойчивости которой вблизи температуры плавления мала) фактически является диаграммой системы железо + цементит. Рассмотрим сначала верхнюю часть диаграммы; на ней видна эвтектическая точка *B*, соответствующая содержанию 4,3% C. Если бы линия *BE* не подымалась вверх по кривой к *A*, а продолжалась горизонтально, то эта часть диаграммы была бы похожа на диаграмму системы $\text{Sb} + \text{Pb}$ (рис. 171, стр. 585). Сплав $\text{Fe} + \text{C}$ отличается, однако, от этой системы с двух точек зрения:

а) Из жидких сплавов, содержащих свыше 1,7% C, при охлаждении вместо чистого железа кристаллизуется твердый раствор, содержащий 1,7% C, называемый *аустенитом*; эта фаза отделена кривой *ZB*. б) Сплавы с содержанием углерода менее 1,7% при охлаждении до температуры, представленной кривой *AZ* (*кривая ликвидуса*), выделяют твердые сплавы (*аустенит*) с содержанием углерода, соответствующим кривой *AE* (*кривая солидуса*). Эта часть диаграммы аналогична диаграмме сплава $\text{Ni} + \text{Cu}$ (рис. 170, стр. 585).

Линия *XY*, соответствующая содержанию 1,7% C, делит диаграмму на две части: расположенные слева этой линии сплавы называют сталями, а сплавы, расположенные справа, — чугунами.

Рассмотрим сплав, содержащий 1,5% C, при 1550° (точка *b*). При охлаждении этого сплава до температуры, соответствующей точке пересечения кривой *AB* с вертикальной линией, проходящей через точку *b*, он начинает выделять аустенит, который в момент полного затвердения содержит 1,5% C. Рассмотрим теперь сплав, содержащий

3% С, при примерно 1500° (точка *c*). Этот сплав при охлаждении вначале не претерпевает никаких изменений, но примерно при 1270° (кривая *AB*) из него начинает выделяться аустенит, содержащий 1,7% С, что соответствует максимальной концентрации углерода в аустените (твердый насыщенный раствор). В результате раствор становится богаче углеродом, и его температура затвердевания снижается по кривой *AB*. Полное затвердевание происходит в точке *B*; здесь сплав состоит из твердого раствора, содержащего 1,7% С, и эвтектики (называемой *ледебуритом*), содержащей 4,3% С. Температура полного затвердевания (эвтектическая точка) 1140°. Эвтектика является смесью аустенита, содержащего 1,7% С, и цементита. Сплавы с более высоким содержанием углерода чем 4,3% С, ведут себя таким же образом, однако в них сначала отделяется цементит (кривая ликвидуса *BC*, кривая солидуса *BD*), а затем эвтектика. Последние сплавы представляют малый практический интерес, так как в этой области углерод все



Р и с. 183. Диаграмма состояния сплавов железо — углерод.

более и более трудно растворяется в расплавленном железе. Чистый цементит содержит 6,7% С. В состоянии равновесия содержание цементита тем выше, чем выше общее содержание углерода.

Твердый раствор (аустенит), который выделяется из жидких сплавов, имеет ту же структуру, что и γ -железо (объемноцентрированная кубическая решетка). При более низкой температуре эта фаза неустойчива. Рассмотрим на левой стороне диаграммы сталь, содержащую 0,25% С (точка *a*). При охлаждении эта сталь кристаллизуется по кривым *AZ* и *AE* с образованием аустенита. При дальнейшем охлаждении этот твердый раствор (по вертикали, проходящей через точку *a*) в момент, когда достигается кривая *FHL* (около 810°), начинает выделять (хотя и в твердой фазе) чистое железо, поэтому оставшийся аустенит обогащается углеродом. Чистое железо, которое продолжает выделяться, называют *ферритом*. В момент, когда достигается температура 720° (эвтектоидная точка), весь аустенит переходит в (эвтектоидную) смесь феррита и цементита, называемую *перлитом*. Таким образом, в этот момент сплав состоит из феррита и перлита, оба легко идентифицируются при помощи металлографического микроскопа. Таким же образом сталь, содержащая 1,5% С (точка *b*), при затвердевании сначала по кривым *AZ* и *AE* отделяет аустенит, который при дальнейшем охлаждении распадается на аустенит с большим содержанием углерода и цементит (по кривой *EL*). В эвтектоидной точке *L* (720°) этот сплав состоит из перлита и цементита. Перлит представляет собой тонкую структуру из пластинчатообразного феррита и цементита; в нем содержится 0,9% С.

При быстром охлаждении, например погружением в воду, стали, нагретой до красного каления (до температуры более высокой, чем показанная горизонтальной линией, проходящей через точку *F*), она становится тверже, с большей сопротивляемостью на разрыв и более хрупкой. Эта закалка стали не вызвана, как у других металлов (стр. 588), замораживанием кристаллической формы, устойчивой при высокой температуре (здесь γ -форма аустенита), так как эта форма слишком быстро переходит в α -форму (соответственно β -форму), устойчивую под кривыми *FHLE*. При закалке стали времени для выделения феррита, и соответственно цементита, из аустенита недостаточно; следовательно, углерод остается в виде пересыщенного (метастабильного) раствора в α -железе.

Образовавшаяся в результате твердая фаза, известная под названием *мартенсит*, характеризуется очень большой твердостью, превосходящей даже твердость γ -железа. Отсюда понятно, почему ни чистое железо, ни стали с содержанием углерода меньше 0,4% не могут быть подвергнуты закалке. Для многих целей мартенсит обладает слишком большой твердостью и хрупкостью. Поэтому либо производят более мягкую закалку (в масле вместо воды), либо повторное нагревание закаленной стали, вследствие чего происходит частичный распад мартенсита на перлит и феррит, соответственно цементит, и таким образом получают менее твердые фазы (трусит, сорбит).

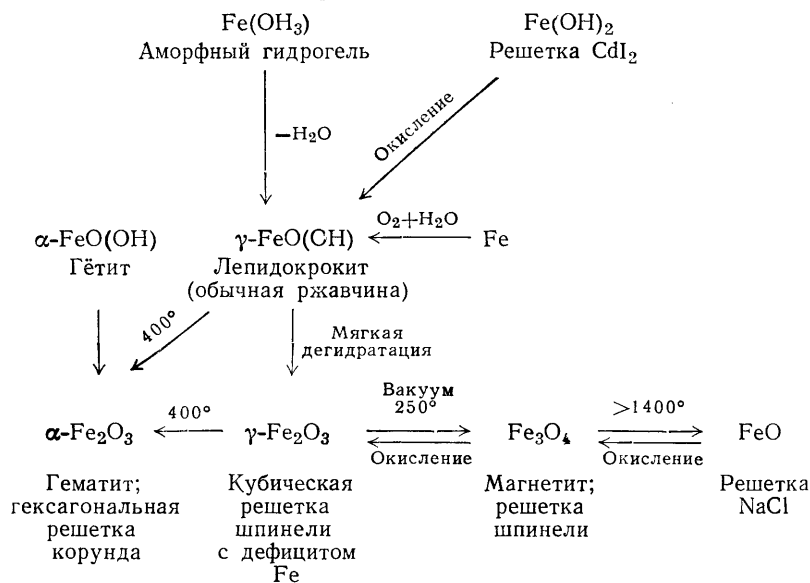
В определенных условиях охлаждения чугун выделяет углерод не в виде цементита, а частично в форме графита (термодинамически устойчивая форма). Это зависит от содержания в сплаве других составных частей: кремний способствует выделению углерода в виде графита, а марганец — в виде цементита.

Технические разновидности железа. Чугун содержит 2—5% С и другие примеси (иногда до 10%). Перед плавлением чугун не размягчается и поэтому не поддается ковке, на холоду он хрупок. Существуют следующие два вида чугуна: *серый чугун*, в нем большая часть углерода содержится в виде графита, и *белый чугун*, в котором углерод содержится в виде цементита. Серый чугун плавится при температуре около 1200° и хорошо разливается, целиком заполняя всю форму. Белый чугун тверже, более хрупок, т. пл. его примерно 1100°, он применяется в основном в производстве сталей.

Так называемая *ковкая сталь* содержит менее 0,5% углерода. Она тягуча, сравнительно мягка, поддается ковке и хорошо сваривается. Твердость, тягучесть и сопротивляемость на разрыв повышаются с увеличением содержания углерода. Стали с большим содержанием углерода (около 1,4%) исключительно тверды; их используют для производства специального инструмента для резки металлов, для изготовления бритв и т. д. Свойства сталей зависят не только от содержания в них углерода, но и от присутствия в них других металлов; как уже говорилось, стали содержат, помимо углерода, кремний и марганец, но в очень незначительном количестве. В сталях специального назначения, так называемых *легированных сталях*, содержатся значительные количества Si и Mn, и, кроме того, в них во время получения стали вводят такие металлы, как V, Cr, Mo, W, Ni или Co. Для химика представляют интерес некоторые так называемые нержавеющие стали, пригодные благодаря своей устойчивости к коррозии под действием химических агентов для изготовления химической аппаратуры. Так, стали, содержащие 18% Cr и 8% Ni, отличаются большой устойчивостью к действию кислот. Эти стали характеризуются структурой аустенита (γ -железо), остающегося неизменным до обычной температуры. Поэтому они, естественно, не обладают ферромагнитными свойствами.

В своих обычных соединениях железо двухвалентно или трехвалентно и лишь в ферратах оно шестивалентно.

Окиси и гидраты окисей железа. Устойчивость различных окисей железа в зависимости от температуры, а также связь между окисями и гидратами окисей железа показаны на приведенной схеме:



Оксид железа(II) FeO (вюстит) получают в виде черного порошка путем термического разложения оксалата железа(II) в отсутствие воздуха. На воздухе она обладает пиррофорными свойствами, реагирует с водой при нагревании с выделением H_2 . После сильного прокаливания высокая реакционная способность FeO несколько снижается. Гидроокись железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в отсутствие воздуха осаждается щелочами из растворов солей $\text{Fe}(\text{II})$ в виде белого хлопьевидного осадка. Аммиак осаждает гидроокись железа неполностью (см. осаждение аммиаком гидроокиси марганца(II)), на воздухе она жадно поглощает кислород, причем немедленно приобретает грязную темно-зеленую окраску, а затем переходит в красно-бурую $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Темный цвет промежуточного продукта вызван совместным присутствием ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$.

Оксид железа(III) Fe_2O_3 точно так же, как и Al_2O_3 , существует в двух модификациях и с такой же структурой, как и у Al_2O_3 . Минерал гематит представляет собою устойчивую гексагональную α -модификацию. Гематит существует в виде нескольких черных компактных разновидностей, которые при растирании на фарфоровой пластинке оставляют красный след и при размалывании переходят в красный порошок. Искусственным путем оксид железа(III) получают прокаливанием гидратов окиси железа(III) и сжиганием пирита. После сильного прокаливания она так же, как и Al_2O_3 , не растворяется в кислотах. Оксид железа(III) используется как пигмент в производстве красок (железный сурик, мертвая голова, веницианская красная). Кубическая γ -модификация (см. схему) окиси железа(III) в природе не встречается, однако ее получают мягкой дегидратацией гидроокисей железа.

Гидроокись железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осаждается из растворов солей железа(III) щелочами, карбонатами щелочных металлов или аммиаком в виде объемистого геля светло-бурого цвета. В отличие от гидроокиси алюминия он не кристаллизуется. Содержание воды в нем обычно больше, чем соответствует приведенной выше формуле, а дегидратация протекает непрерывно, на кривой упругости паров нет какого-либо указания на наличие соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Дегидратация прекращается в тот момент, когда соли соединения имеют состав $\text{FeO}(\text{OH})$. Свежеосажденная гидроокись железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко поглощает ионы из раствора; в результате продолжительной промывки осадок переходит в коллоидное состояние. Подобные растворы красно-красного цвета получают и при диализе солей железа(III) (хлорида, ацетата) (см. стр. 551).

$\text{FeO}(\text{OH})$ в природе встречается в двух кристаллических модификациях: *гётита* (α -модификация) с той же кристаллической решеткой, как у диаспора, и *лепидокрокита* (γ -модификация) с решеткой бёмита (стр. 565). Последняя модификация не что иное, как обычная ржавчина. Обе модификации образуют слоистые решетки, в которых слои удерживаются водородными связями. В *лимоните* содержится больше воды, чем соответствует вышеприведенной формуле, но хотя он и имеет аморфный вид, все же при рентгенографическом исследовании дает дебаеграмму (размытую) гётита. Различные модификации $\text{FeO}(\text{OH})$ при растирании на пористой фарфоровой пластинке оставляют бурые следы цвета ржавчины.

Аморфная гидроокись железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей железа(III). Она также растворяется в концентрированных растворах щелочей и, следовательно, обладает кислотными свойствами (амфотерна), но более слабыми, чем у $\text{Al}(\text{OH})_3$. Из основных растворов гидроокиси железа(III) могут быть получены ферраты(III), называемые обычно ферритами, которые лучше, однако, получать сплавлением Fe_2O_3 со щелочами; они кристаллизуются, как и другие смешанные окиси, в решетке шпинелей (стр. 567), например MgFe_2O_4 или кристобалита (стр. 511), дополненной для уравнивания электрических зарядов ионами K^+ , например KFeO_2 .

Так называемая *закись-окись железа* Fe_3O_4 встречается в природе в виде *магнетита*, ее получают и искусственным путем: сжиганием металлического железа или сильным прокаливанием окисей. Магнетит представляет собой смешанную окись FeO и Fe_2O_3 , в кристаллической решетке которой содержатся

ся оба типа ионов железа $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{O}^{2-}$ с таким же кубическим расположением, как и в шпинелях (стр. 568), с которыми он изоморфен. Магнетит встречается в виде порошка или черных кристаллов с т. пл. 1540° , нерастворимых в кислотах. В отличие от остальных окисей железа, которые парамагнитны, магнетит ферромагнитен и относительно хорошо проводит электрический ток. И так как магнетит, кроме того, довольно устойчив к действию химических реагентов, его используют при изготовлении электродов, например для электролиза хлорида натрия (стр. 607).

Окись железа(II) FeO имеет структуру хлорида натрия или окиси магния. Ионы O^{2-} имеют плотную кубическую упаковку с ионами Fe^{2+} в октаэдрических пустотах между ними (см. стр. 566). Окись железа(II) всегда содержит больше железа, чем соответствует формуле FeO. Причина этого явления будет обсуждена далее (стр. 669).

Кристаллическая решетка магнетита Fe_3O_4 , как уже было сказано, представляет собою решетку шпинелей. В элементарной ячейке магнетита (того же типа, что и у FeO) находятся 32 иона O^{2-} , среди которых распределены 16 ионов Fe^{3+} и 8 ионов Fe^{2+} . (Следовательно, отсутствуют 24 иона Fe^{2+} из идеальной решетки FeO, а вместо них в ячейке содержится $2/3 \times 24 = 16$ ионов Fe^{3+} .) У $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ячейка содержит также 32 иона O^{2-} с такой же плотной упаковкой, как и у FeO, и в среднем только лишь 21 и $1/3$ ионов Fe^{3+} ($= 2/3 \times 32$), беспорядочно распределенных по пустотам решетки.

Ферраты(VI). При нагревании железных опилок с нитратом калия железо очень энергично окисляется, нагреваясь при этом до красного каления. Если расплавленную массу после охлаждения растворить в воде, то получится сильно окрашенный в фиолетовый цвет раствор, содержащий *феррат калия* K_2FeO_4 . При добавлении хлорида бария образуется более труднорастворимый осадок $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ферраты получают также электролитическим окислением суспензии гидроокиси железа(III) в концентрированном растворе KOH. Эти ферраты, состав которых аналогичен составу сульфатов и хроматов, являются производными шестивалентного железа.

Феррат калия изоморфен с сульфатом калия. Ферраты обладают более сильными окислительными свойствами, чем перманганат калия. Железная кислота в свободном состоянии неизвестна; при подкислении растворов ферратов выделяется кислород и железо(VI) переходит в ионы Fe^{3+} .

Сульфиды железа. *Сульфид железа(II)* FeS (т. пл. 1170°) получают сплавлением железа с серой или пиритом в виде кристаллической массы темного цвета, обладающей иногда желтым металлическим блеском. Сульфид железа получают также и в виде черного осадка осаждением из растворов ионов Fe^{2+} при помощи ионов S^{2-} . Сульфид железа(II) не растворяется в воде, однако он растворяется в разбавленных кислотах с выделением H_2S (стр. 368). В природе сульфид железа встречается в форме минералов *пирротина* или *магнетопирита* и *троилита* (последний метеоритного происхождения).

Эти минералы имеют гексагональное строение (наблюдаемое и у других сульфидов формулы MS, а также у NiAs, где оно было подробно изучено). Природные сульфиды железа всегда содержат больше серы, чем соответствует формуле FeS, а именно до 114 атомов S на 100 атомов Fe. Ранее считали, что этим кристаллам соответствуют такие формулы, как Fe_8S_7 или $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Однако точные кристаллографические исследования показали, что здесь речь идет о решетках с недостаточным содержанием железа (см. стр. 668).

Сульфид железа(III) Fe_2S_3 (черного цвета) получают сухим путем из тонкоизмельченного железа и H_2S при 100° или сплавлением сульфида железа(II) с серой. Во влажном воздухе это соединение гидролизуеться и окисляется с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и S. Минерал халькопирит (стр. 681) можно рассматривать как смешанный сульфид $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$; минерал борнит $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ тоже относится к смешанным сульфидам.

Сульфид железа FeS_2 часто встречается в природе в больших количествах в виде *пирита* (кубические кристаллы золотистого цвета) и реже — в виде

марказита (кристаллы ромбической системы). Кристаллическая структура пирита, встречающаяся лишь у немногих других дисульфидов, подобна структуре хлорида натрия, в которой места ионов Na^+ занимают ионы Fe^{2+} , а ионы Cl^- заменены ионами S_2^{2-} . Пирит и марказит не реагируют с разбавленными кислотами. При нагревании приблизительно до 1000° в отсутствие воздуха они выделяют один атом S, переходя в сульфид железа FeS ; при нагревании до $400\text{--}500^\circ$ в воздухе они горят с образованием SO_2 и Fe_2O_3 (стр. 374). На холоду в присутствии влаги пирит и марказит окисляются до сульфата железа(II).

Соли двухвалентного железа. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах. Упариванием этих растворов получают соли железа(II), такие, как *хлорид железа* $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *нитрат железа* $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и *сульфат железа* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос, наиболее известная из этих солей); все соли легко растворяются в воде. Водные растворы солей двухвалентного железа и кристаллы, содержащие кристаллизационную воду, окрашены в бледно-зеленый цвет, характерный для гидратированного иона Fe^{2+} . Соли железа(II) в растворе, подобно растворам солей магния (стр. 620), слабо гидролизуются. В присутствии воздуха соли $\text{Fe}(\text{II})$ способны слабо окисляться до солей $\text{Fe}(\text{III})$.

Такая склонность солей $\text{Fe}(\text{II})$ к окислению на первый взгляд может показаться неожиданной, так как раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в равной концентрации, обладает высоким окислительным потенциалом по отношению к стандартному водородному электроду; поэтому в окислительно-восстановительном элементе происходит переход ионов Fe^{3+} в ионы Fe^{2+} при одновременной ионизации водорода (стр. 231). Окисляемость ионов Fe^{2+} вызвана нарушением этого равновесия в результате гидролиза, ведущего к образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который, как известно, окисляется, переходя в крайне трудно-растворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Равновесие таким образом смещается в сторону образования гидроокиси железа(III). Однако добавление кислот затрудняет гидролиз, а следовательно, и окисление.

Нерастворимые в воде соли железа(II) получают из растворов растворимых солей путем обменных реакций, которые лучше проводить в отсутствие воздуха. Так, *карбонат железа* FeCO_3 образуется взаимодействием раствора сульфата железа(II) с карбонатом какого-либо щелочного металла. Этот белый аморфный осадок при выдерживании на воздухе спустя некоторое время выделяет углекислый газ и переходит в бурую гидроокись железа(III). Карбонат железа в природе встречается в виде *сидерита*, который окрашен в желтый цвет, кристаллизуется в тригонально-ромбоэдрической системе и изоморфен кальциту, магнезиту и доломиту (стр. 129). Карбонат железа слабо растворяется в воде, содержащей углекислый газ; при этом образуется *гидрокарбонат железа* $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В этом виде железо содержится в воде некоторых железистых источников (стр. 327); при соприкосновении с воздухом вода этих источников с течением времени в результате гидролиза выделяет углекислый газ и происходит осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образовавшегося в результате окисления.

Соли железа легко дают двойные соли (комплексы) с солями щелочных металлов и с солями аммония. Примером может служить двойной сульфат железа и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, окрашенный в зеленый цвет, растворимый в воде и известный под названием соли Мора.

Соли трехвалентного железа. Соли $\text{Fe}(\text{III})$ получают окислением соответствующих солей $\text{Fe}(\text{II})$ азотной или перекисью водорода, а также растворением в кислотах свежесосажденной гидроокиси железа(III). Соли $\text{Fe}(\text{III})$ — производные слабого основания, поэтому в растворах сильно гидролизуются.

Безводный *хлорид железа* FeCl_3 получают только сухим путем, а именно нагреванием металлического железа в токе сухого хлора; образующиеся при этом черно-бурые кристаллы плавятся при температуре приблизительно 300° ,

а при несколько более высокой температуре возгоняются. В парообразном состоянии хлорид железа(III) имеет удвоенный молекулярный вес Fe_2Cl_6 и строение, подобное строению хлорида алюминия(III), с которым он сходен и другими свойствами (см. стр. 569); при температуре выше 750° он диссоциирует на молекулы FeCl_3 . Кристаллическая структура безводного хлорида железа (лучше изученная, чем структура хлорида алюминия) является гексагональной слоистой, в которой атомы железа расположены между двумя слоями плотноупакованных атомов хлора. Структура одного слоя показана на схеме, изображенной на рис. 159 (стр. 566), причем каждый атом железа октаэдрически окружен шестью атомами хлора.

Хлорид железа(III) гигроскопичен и во влажном воздухе превращается в темно-бурую жидкость. В воде он растворяется с выделением тепла. Водный раствор FeCl_3 содержит ионы Cl^- и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из этого раствора, который можно получить растворением железа в соляной кислоте при одновременном пропускании тока хлора, упариванием выделяется кристаллический гексагидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий вышеуказанные гидратированные ионы. Растворы хлорида железа(III) вследствие его гидролиза имеют кислую реакцию. Удалением HCl методом диализа получают коллоидную гидроокись железа(III), которая содержится и в разбавленных растворах FeCl_3 . Хлорид железа(III) используют и как слабый окислитель.

Сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, кристаллизующийся с 6 или 9 молекулами воды, получают окислением сульфата железа(II) азотной кислотой или непосредственно растворением окиси железа(III) в концентрированной серной кислоте. *Железные квасцы*, получаемые кристаллизацией смеси сульфата железа(III) с сульфатом какого-либо щелочного металла, например $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в чистом виде бесцветны, но обычно содержат следы марганца и поэтому окрашены в бледно-фиолетовый цвет. Эти квасцы изоморфны с квасцами алюминия и хрома.

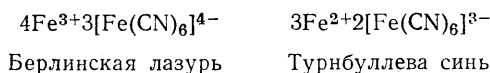
Раствор солей трехвалентного железа при добавлении тиоцианат-ионов (стр. 501) дает кроваво-красную окраску благодаря образованию растворимого в воде *тиоцианата железа* $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, а также некоторых комплексных ионов, включая и ионы $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Эту очень чувствительную реакцию используют для качественного определения ионов трехвалентного железа.

Комплексные соединения железа. Цианид железа(II) в чистом виде получить не удастся. При реакции ионов Fe^{2+} с ионами CN^- немедленно образуется комплексный ион ферроцианида $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (стр. 710). Ферроцианиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде (за исключением ферроцианида бария). Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образует крупные кристаллы желтого цвета. Ион этих комплексных соединений особенно устойчив. По этой причине ферроцианид калия не дает ни реакции ионов Fe^{2+} , ни реакции цианид-ионов и не токсичен.

Из раствора ферроцианида калия при сильном подкислении соляной кислотой осаждается в виде белого порошка *гексацианожелезная(II) кислота* $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая в безводном состоянии довольно устойчива на воздухе, но во влажном состоянии окрашивается в синий цвет.

Ионы Fe^{3+} реагируют с избытком цианид-ионов с образованием комплексного иона феррицианида $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Характерной его солью является феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующий красивые красные кристаллы. Эту соль можно также получить окислением ферроцианида калия хлором, перманганатом калия и другими сильными окислителями. Феррицианиды менее устойчивы, чем ферроцианиды, и являются относительно сильными окислителями: в отличие от ферроцианидов они токсичны. Свободная *гексацианожелезная(III) кислота*, полученная тем же способом, что и гексацианожелезная(II) кислота, менее устойчива, чем последняя.

Растворы солей трехвалентного железа при добавлении ферроцианида калия образуют темно-синий осадок, называемый *берлинской лазурью* (или *прусской лазурью*); растворы солей двухвалентного железа с феррицианидом калия дают *турнбуллеву синь**:



Состав этих нерастворимых в воде комплексов может более или менее отклоняться от приведенных выше формул. Берлинская лазурь содержит также калий. Образование берлинской лазури используют как чувствительную аналитическую реакцию на ионы Fe^{3+} . Это вещество применяют и в качестве пигмента при изготовлении красок.

Нитропруссид натрия [пентацианонитрозилферрат(II) натрия] $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают обработкой водного раствора ферроцианида калия азотной кислотой с последующей нейтрализацией избытка кислоты содой. Нитропруссид натрия образует кристаллы рубиново-красного цвета; его используют как реактив на ионы S^{2-} и HS^- , с которыми он дает темно-фиолетовую окраску.

Биохимические сведения. Железо — это элемент, абсолютно необходимый для жизни. Все клетки животных и растений содержат железо как в связанном виде с органическими веществами, так и в виде ионов железа. *Гемоглобин*, красящее вещество крови, состоит из белка с очень большим молекулярным весом, названного *глобином*, который связан с собственно красящим веществом крови *гемом*. Сложная органическая молекула гема содержит один атом комплексно связанного двухвалентного железа. Этот атом слабой перекисной связью может присоединить одну молекулу кислорода, причем железо остается двухвалентным. Физиологическая роль этого соединения (оксигемоглобина) состоит, как было отмечено выше (см. стр. 321, 481), в транспортировке кислорода от легких к тканям. В клетках содержатся и другие соединения железа, также связанные с белками, родственные гемоглобину, но выполняющие функции окислительно-восстановительных ферментов. Эти соединения, *цитохромы* и *дыхательный фермент*, содержат в восстановленном состоянии двухвалентное, а в окисленном — трехвалентное железо. На переходе от одной степени окисления к другой и основана каталитическая функция этих веществ в процессе окисления составных частей пищи в организме.

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Известно много соединений *в твердом состоянии*, особенно сульфидов и оксидов переходных элементов, в состав которых атомы входят не в соотношениях целых чисел, как этого требует закон простых кратных отношений. Два подобных соединения, окись железа(II) FeO (вюстит) и сульфид железа(II) FeS (или пирротин) были упомянуты выше**. Это явление впервые исследовано Курнаковым***.

* Как было показано, в частности с помощью спектров Мессбауэра, турнбуллева синь в действительности имеет то же строение, что и берлинская лазурь. В растворе ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ окисляют ионы Fe^{2+} : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Fe}^{3+}$; образующиеся ионы дают затем осадок берлинской лазури.— *Прим. ред.*

** Нестехиометрические соединения этого типа были названы Курнаковым недальтонидами, или бертоллидами (см. примечание на стр. 29). Интересно, что сульфид железа(II), который часто приводили как традиционный пример применения закона простых кратных отношений, оказался исключением из этого закона.

*** Николай Семенович Курнаков (1860—1941), профессор химии Петербургского политехнического института (1902 г.), директор Института общей и неорганической химии АН СССР в Москве (1934 г.). Ему принадлежит большое число исследований в области химии комплексных соединений и металлографии. Особая заслуга Н. С. Курнакова состоит в том, что он ввел физико-химические методы в аналитическую химию. Исследование промежуточных металлических фаз привело его к открытию нестехиометрических соединений.

Существование некоторых нестехиометрических соединений ни в коей мере не ставит под сомнение справедливость закона простых кратных отношений, а вытекает из определенных особенностей кристаллических решеток, а именно их несовершенств, или дефектов. В решетке место катиона или аниона может остаться свободным (дефекты Шоттки), если электрическая нейтральность кристалла поддерживается изменением валентности другого иона. Точно так же ион (например, Ag^+ в AgCl) может покинуть свое место в решетке (оно остается свободным) и внедриться между другими ионами решетки (дефекты Френкеля). Третий тип дефектов кристаллических решеток возникает в том случае, когда два атома меняются местами. Вследствие электростатического отталкивания катион не может занять место аниона, поэтому последний тип дефектов решетки встречается только у металлов (см. промежуточные фазы, стр. 590).

Выше (стр. 665) было показано, что сульфид железа(II) предполагаемого состава FeS по существу обладает составом, изменяющимся от $\text{FeS}_{1,00}$ до $\text{FeS}_{1,14}$. Возникает вопрос, содержит ли это соединение избыток серы (сера включенная) или недостаточное количество железа. В первом случае его плотность с увеличением содержания серы должна повышаться, а во втором случае — снижаться по сравнению с плотностью идеального соединения FeS , вычисленной исходя из размеров элементарной ячейки кристалла, установленных рентгеноскопически. Определения такого рода доказали, что вторая возможность соответствует действительности. В идеальной решетке сульфида железа(II) не хватает атомов железа и все же форма решетки не изменяется. Следовательно, состав сульфидов железа(II) изменяется от $\text{Fe}_{1,00}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$. Электро-нейтральность молекул сохраняется путем превращения части ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} .

Аналогичная картина наблюдается для окиси железа(II), которая фактически не существует с точной формулой FeO , а всегда имеет промежуточный состав от $\text{FeO}_{1,05}$ до $\text{FeO}_{1,19}$ (при 1400°). Следовательно, в решетке не хватает 5—15% катионов Fe^{2+} , эквивалентное количество которых превращено в катионы Fe^{3+} . Другими примерами могут служить соединения с идеальными формулами TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , CeO_2 , UO_2 и др. В окиси цинка ZnO ион Zn^{2+} внедряется в решетку с одновременным присоединением одного электрона, освобожденного ионом O^{2-} (таким образом, цинк переходит в Zn^+ или Zn^0 , а анион — в молекулы O_2 , покидающие систему). Аналогичными в этом отношении являются такие кристаллы NaCl , в которых встречаются атомы Na в местах, занимаемых Na^+ , и возникают дефекты Шоттки в результате ухода равного числа анионов.

Три окиси железа — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и FeO — при различных температурах (см. стр. 663) находятся в равновесии с кислородом, причем возможен переход одной окиси в другую, например $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (что можно написать и так: $\text{FeO} \rightarrow \text{FeO}_{1,33} \rightarrow \text{FeO}_{1,5}$). Эти превращения происходят следующим образом: решетки FeO или Fe_3O_4 (которые являются плотными решетками ионов O^{2-} , содержащих в октаэдрических пустотах ионы железа растягиваются благодаря присоединению снаружи ионов O^{2-} , образующихся из молекул O_2 . Электроны, необходимые для ионизации кислорода, дают ионы Fe^{2+} , которые при этом переходят в ионы Fe^{3+} . Одновременно ионы Fe^{3+} мигрируют в решетке, распределяясь равномерно по вновь образовавшимся октаэдрическим пустотам. Обратный процесс перехода окиси Fe_2O_3 при нагревании в Fe_3O_4 и FeO состоит в отрыве с поверхности кристалла некоторых атомов кислорода после того, как они отдали один электрон ионам Fe^{3+} , которые переходят в ионы Fe^{2+} и распределяются в решетке.

Твердые ионные соединения, если их решетки не имеют дефектов, не проводят электрического тока. При высоких температурах такие соединения становятся проводниками, так как электроны способны перемещаться в решетке. Кристаллы с дефектами структур в решетках являются полупроводниками (см. стр. 528). Кристаллы, содержащие катионы одного и того же элемента в различных состояниях окисления, например Fe^{2+} и Fe^{3+} , проводят электрический ток только в результате перехода электронов от одного иона к другому.

Для того чтобы соединение, не проводящее электрического тока, стало электропроводным, достаточно незначительного отклонения состава от стехиометрического. Даже самые устойчивые окиси, такие, как окись алюминия Al_2O_3 , при высоких температурах становятся полупроводниками. Электропроводность таких полупроводников меняется в зависимости от парциального давления кислорода, с которым они находятся в равновесии. Особый случай представляет магнетит Fe_3O_4 , в котором ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в соотношении 2 : 1 распределены в пустотах плотной решетки ионов O^{2-} (шпинельная решетка). Поэтому магнетит является почти таким же хорошим проводником электрического тока, как и металл. Mn_3O_4 и Ni_3O_4 хуже проводят электрический ток, так как имеют другое кристаллическое строение.

КОБАЛЬТ Co

Важнейшими минералами, содержащими кобальт, являются *смальтин* $CoAs_2$ и *кобальтин* $CoAsS$. Кобальт всегда сопровождает никель в его минералах.

Кобальт — блестящий металл серого цвета, во многом похожий на железо как по химическим, так и по физическим свойствам (см. стр. 657). Подобно железу, кобальт ферромагнитен, но при высокой температуре обратимо переходит в парамагнитную модификацию (стр. 579). Кобальт применяется мало и лишь в виде сплава с железом.

Соли двухвалентного кобальта дают со щелочами осадок *гидроокиси кобальта* $Co(OH)_2$, цвет которого сначала синий, а затем быстро переходит в светло-красный. При нагревании этого осадка или карбоната кобальта(II) получают *окись кобальта* CoO оливково-зеленого цвета. На воздухе гидроокись кобальта(II) окисляется до гидроокиси $Co(OH)_3$ или $CoO(OH)$, окрашенной в бурый цвет. При дегидратации в специальных условиях можно получить *окись кобальта* Co_2O_3 бурого цвета, легко выделяющую кислород с переходом в *закись-окись кобальта* Co_3O_4 , окрашенную в черный цвет. Кристаллическая решетка Co_3O_4 подобна решетке Fe_3O_4 . Закись-окись получают и сжиганием металлического кобальта при высокой температуре. Другая окись, не имеющая аналога среди окисей железа, — это *окись кобальта(IV)* CoO_2 , черного цвета. В гидратированной форме CoO_2 получается окислением гидроокиси кобальта(II) перекисью водорода, бромом или гипохлоритом натрия.

Окись алюминия, смоченная раствором соли кобальта, после прокаливании окрашивается в красивый синий цвет (аналитическая реакция на алюминий). Образующееся соединение, тенарова синь, представляет собой смешанную окись класса шпинелей. Окись цинка, обработанная таким же образом, окрашивается в зеленый цвет. Полученная таким способом зелень Ринманна представляет собой твердый раствор исходных окисей. Окись кобальта(II) придает стеклу красивую темно-синюю окраску и используется в изготовлении эмалей.

Сульфид кобальта CoS получают обработкой растворов солей кобальта(II) сульфидом аммония. Сульфид выпадает в виде черного осадка, нерастворимого в воде; однако свежеполученный осадок растворяется в слабых или разбавленных кислотах.

Известны еще три сульфида кобальта: Co_2S_3 серого цвета, Co_3S_4 медно-красного цвета и CoS_2 черного цвета. CoS_2 получается сухим путем сплавлением окиси кобальта(II) с серой в различных условиях. CoS_2 имеет такую же кристаллическую решетку, что и пирит.

Все простые устойчивые соли кобальта являются производными двухвалентного кобальта. *Хлорид кобальта* $CoCl_2$ получают прямым взаимодействием кобальта с хлором, а также путем упаривания раствора гидратированного $CoCl_2$, полученного растворением кобальта или его окиси CoO в соляной кислоте. Интересны изменения окраски, наблюдающиеся при гидратации

CoCl_2 . Безводный хлорид кобальта(II) имеет синий цвет, моногидрат $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — сине-фиолетовый, а устойчивый при комнатной температуре $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — розовый. Известны также гидраты с двумя и четырьмя молекулами воды, один из них розово-фиолетового, а другой красноватого цвета. При нагревании гексагидрат обратимо окрашивается в синий цвет (симпатические чернила). Водный раствор CoCl_2 имеет розовый цвет, который при нагревании становится фиолетовым или синим в зависимости от концентрации. Добавление к раствору CoCl_2 концентрированной соляной кислоты или растворимых хлоридов также вызывает переход розовой окраски в синюю. Бумага, пропитанная раствором CoCl_2 , в сухом воздухе окрашивается в синий цвет, а во влажном — в розовый, что делает возможным ее использование для оценки атмосферной влажности.

Сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [красного цвета, изоморфный сульфату железа(II)] и особенно *нитрат кобальта* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красного цвета) являются наиболее известными соединениями кобальта. Нитрат кобальта при нагревании теряет сначала кристаллизационную воду, а затем переходит в CoO .

Немногие известные *соли трехвалентного кобальта неустойчивы*. Сульфат кобальта $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученный анодным окислением сульфата двухвалентного кобальта, разлагает воду с выделением кислорода и является одним из самых сильных окислителей. В связи с этим заслуживает внимания особая устойчивость большого числа комплексных соединений трехвалентного кобальта (см. стр. 707).

НИКЕЛЬ Ni

Никель в природе часто встречается в виде соединений с серой, мышьяком или сурьмой, таких, как *миллерит* NiS , *никелин* NiAs , *хлоантит* NiAs_2 , *герсдорфит* NiAsS и *ульманит* NiAsSb . В качестве никелевых руд имеют значение также *гарниериты* — магниевоникелевые силикаты различного состава, образующиеся в результате выветривания (деградации) некоторых пород. Природный сульфид железа(II) (пирротин) иногда содержит никель (до 3%). Никелевые руды встречаются редко и содержат небольшие количества никеля, поэтому их необходимо подвергать продолжительным операциям обогащения, чтобы прийти к довольно чистой окиси никеля(II), из которой и можно выделить металл. Окись никеля восстанавливают углем.

Никель — блестящий металл серовато-белого цвета, относительно мягкий (3,8 по шкале Мооса), тягучий и устойчивый к действию воды и воздуха (о других свойствах см. стр. 657). Он ферромагнитен, но в меньшей степени, чем железо, и является относительно плохим проводником электрического тока (около 14% электропроводности серебра).

По отношению к воздуху и воде при не очень высоких температурах никель гораздо устойчивее, чем железо. Он также более устойчив, чем железо, и по отношению к кислотам. В то время как в разбавленной азотной кислоте никель растворяется, по отношению к концентрированной азотной кислоте он проявляет ту же пассивность, что и железо. С галогенами и серой при высокой температуре он энергично взаимодействует. Никель реагирует с алюминием при температуре приблизительно 1000° с выделением большого количества тепла и образованием NiAl , NiAl_2 и NiAl_3 . С железом, кобальтом, медью и хромом никель дает ряд твердых растворов.

Никель применяют для производства предметов с высокой стойкостью к коррозии (предметы домашнего обихода, химическая аппаратура, монеты; для чеканки монет используют обычно сплав никеля с медью). С целью предупреждения коррозии предметы из латуни или железа покрывают тонким слоем никеля электролитическим путем. Тонкоизмельченный никель, обладающий пирофорными свойствами, получают восстановлением окиси никеля водо-

родом при температуре около 300° и широко используют в реакциях гидрирования в качестве катализатора; в его присутствии многие вещества, особенно органические, соединяются с молекулярным водородом, с которым без катализатора не реагируют. Особенно активный катализатор получают обработкой сплава Ni — Al раствором едкого натра, который растворяет алюминий и осаждает никель в виде черного пирофорного порошка (никель Ренея).

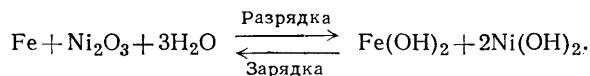
Большие количества никеля используют в производстве специальных сталей. Широкое применение имеют также сплавы никеля с медью (см. стр. 584). Сплав, содержащий 10—20% Ni, 40—70% Cu и 5—40% Zn (аргентан, альпака), служит для изготовления предметов домашнего обихода. Прекрасным материалом для спиралей электрических печей является сплав, известный под названием нихром, используемый в виде проволоки и изготовляемый из сплава, содержащего 60% Ni и 40% Cr.

В большинстве своих соединений никель — *двухвалентный элемент*. Все простые соли никеля содержат ион Ni²⁺, имеющий в гидратированной форме зеленый цвет. Такой же цвет характерен и для кристаллогидратов солей никеля, в то время как безводные соли обычно желтые. Трехвалентный никель встречается в *окиси никеля* Ni₂O₃, которая аналогична окиси кобальта Co₂O₃, однако не известно ни одного соединения трехвалентного никеля, аналогичного комплексным соединениям кобальта (см. стр. 707). *Окись никеля* NiO₂ — единственное известное соединение четырехвалентного никеля — в чистом виде получить не удастся. Окись и сульфид одновалентного никеля, существование которых допускалось ранее, в действительности не существуют; известен, однако, комплексный цианид K₂[Ni(CN)₃].

Окись никеля NiO получают прокаливанием гидроокиси, карбоната или нитрата никеля; она представляет собой зеленый порошок, нерастворимый в воде, но растворяющийся в разбавленных кислотах, с которыми дает соли. При продолжительном прокаливании образуются мелкие зеленые октаэдры, гораздо труднее растворяющиеся в кислотах.

Гидроокись никеля Ni(OH)₂ выпадает в виде объемистого осадка зеленоватого цвета при обработке растворов солей никеля щелочами. При продолжительном выдерживании в растворе осадок Ni(OH)₂ переходит в кристаллический порошок. Гидроокись никеля растворяется в аммиаке и в растворах солей аммония.

Окись никеля Ni₂O₃ получают нагреванием карбоната или нитрата никеля в присутствии воздуха при относительно низкой температуре (300°). Полученный порошок черного цвета обладает окислительными свойствами, растворяется в соляной кислоте с выделением хлора, а в кислородных кислотах — с выделением кислорода. Содержание активного кислорода в порошке меньше отвечающего вышеприведенной формуле. Гидратированная форма Ni₂O₃ образуется при анодном окислении гидроокиси никеля(II). Аккумулятор Эдисона состоит из анода из окиси никеля(III) и катода, изготовленного из тонкоизмельченного железного порошка; в качестве электролита служит раствор едкого натра:



Сульфид никеля NiS осаждается в виде черного порошка из растворов солей никеля при добавлении сульфида аммония. Свежеполученный сульфид никеля(II), точно так же как и сульфид кобальта(II), растворяется в разбавленных кислотах, однако при выдерживании на воздухе переходит в форму, не растворяющуюся в кислотах. Подобно сульфиду кобальта, он легко дает коллоидные растворы бурого цвета, из которых выпадает в виде хлопьев при кипячении с разбавленной уксусной кислотой.

Сульфид никеля NiS₂ получают сплавлением карбоната никеля с серой; строение кристаллической решетки сульфида никеля(IV) подобно строению

решетки пирита. Сульфид состава Ni_3S_4 встречается в природе в минерале *полидимите*.

Безводный *хлорид никеля* $NiCl_2$, окрашенный в желтый цвет, получают сжиганием никеля в атмосфере хлора. Из водного раствора он выпадает в виде зеленых кристаллов гексагидрата. *Нитрат никеля* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, зеленого цвета, получают растворением металлического никеля в азотной кислоте. *Сульфат никеля* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ образуется при растворении металлического никеля в серной кислоте. Таким же путем получают и *ацетат никеля* $Ni(O_2CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$. Нерастворимые соли никеля (например, *карбонат никеля* $NiCO_3 \cdot 6H_2O$) осаждаются из растворов его растворимых солей соответствующими анионами.

Добавление небольших количеств аммиака к растворам солей никеля осаждает гидроксид никеля(II); избыток аммиака, однако, растворяет эту гидроксид с образованием раствора синего цвета, который очень похож на аналогичный раствор солей двухвалентной меди (стр. 686). Эти растворы содержат аммиачные комплексы, которые можно получить в кристаллическом виде, например $NiSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$. Весьма возможно, что никель в этих соединениях имеет координационное число 4 и тетраэдрическую конфигурацию (см. стр. 713). Кроме этих комплексных соединений, в которых никель находится в катионе, известны и другие (с квадратно-плоскостной конфигурацией), у которых никель входит в анион, например $K_2[Ni(CN)_4]$, окрашенный в желтый цвет, а также внутренний комплекс с диметилглиоксимом розового цвета, нерастворимый в разбавленном растворе аммиака и применяющийся в аналитической химии (см. стр. 711).

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Все шесть элементов этой группы — рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина — встречаются в природе в виде металлов вместе с небольшими количествами железа, меди и иногда золота. Эта руда имеет вид гранул или самородков весом от нескольких миллиграммов до нескольких килограммов, находящихся в каком-либо силикате (оливин и пироксены). Руда содержит 77—80% Pt и 7—10% Fe. Остальные платиновые металлы находятся лишь в концентрациях 1,5—2,8%; в самых малых количествах в руде содержится рутений.

Важнейшие месторождения платины находятся в СССР (на Урале) и в Южной Америке, особенно в Колумбии, где эти элементы и были открыты (1748 г.).

Извлечение металлов из платиновой руды производят довольно сложным мокрым способом, который здесь не описывается.

Все платиновые металлы в компактном состоянии имеют блестящий серовато-белый цвет. Температура плавления всех этих металлов выше температуры плавления железа, а некоторые из них исключительно тугоплавки (Os, Ir). Три металла последнего периода (Os, Ir, Pt; см. табл. 87, стр. 657) отличаются необычайно высокой плотностью. Рутений и осмий исключительно твердые, но одновременно и хрупкие металлы, поэтому их относительно легко превратить в порошок. Родий, палладий и платина менее твердые и очень вязкие, что позволяет превратить их в фольгу и тонкую проволоку. Они легко поддаются ковке и хорошо свариваются. Иридий, несмотря на высокую твердость, хорошо поддается обработке.

Платиновые металлы очень устойчивы по отношению к химическим реагентам, особенно к кислотам; их окислительные потенциалы отрицательны (*благородные металлы*). Рутений, осмий и иридий не растворяются в кислотах и даже в царской водке; родий (в виде родиевой черни), палладий и платина растворяются в царской водке (на палладий действует и азотная кислота). Платина, вероятно, является металлом с самым высоким отрицательным

окислительным потенциалом (хотя этот потенциал точно определить не удается из-за склонности платины к образованию комплексов). Хотя Ru, Os, Rh и Ir — благородные металлы, однако это не исключает сравнительно резко выраженного сродства к кислороду. Эти элементы при нагревании довольно легко соединяются с кислородом с образованием окисей; тонкоизмельченный осмий даже при комнатной температуре обладает характерным запахом OsO₄, а при более высокой температуре легко переходит в эту окись. Палладий труднее соединяется с кислородом, а на платину кислород практически совсем не действует.

Все платиновые металлы при нагревании соединяются с фтором и хлором; однако родий чрезвычайно устойчив по отношению к фтору.

Из металлов этой группы платина встречается в большем количестве и легче поддается обработке, поэтому она и находит больше применения. Значительные количества платины используют для изготовления украшений, лабораторных приборов (тиглей, чашек, шпателей, электродов), в стоматологической практике и в фотографии. Палладий применяют для тех же целей, что и платину, но в меньшем количестве. Иридий, отличающийся очень высокой твердостью, используют для изготовления кончиков перьев авторучек. Проволоку из сплава платины с родием (10%) и проволоку из чистой платины используют для изготовления термопар, применяемых при высоких температурах (до 1600°) (Ле Шателье).

Металлы группы платины, особенно платину и палладий, широко используют в качестве катализаторов гетерогенных реакций окисления (стр. 320, 419) и гидрирования (стр. 298).

Металлы этой группы можно получить из растворов их солей действием таких восстановителей, как гидразин, гидроксилламин, формальдегид и др. Этим способом металл осаждается в виде очень тонкого порошка черного цвета (стр. 598). Металлы в такой форме имеют большую поверхность и обладают поэтому очень высокой реакционной способностью. Полученные таким образом *платиновая* и *палладиевая чернь* широко используются в качестве катализаторов при гидрировании. Как известно, эти металлы, особенно палладий, обладают способностью поглощать водород, с которым дают соединения внедрения. В них водород находится в атомарном состоянии (стр. 593).

В своих соединениях платиновые металлы встречаются в различных состояниях окисления. Это особо резко выражено для двух аналогов железа — рутения и осмия, у которых валентность достигает максимального значения (VIII) (стр. 631). Платина и иридий могут быть шестивалентными; родий и палладий максимально четырехвалентны. Все элементы этой группы дают прочные комплексные соединения.

Рутений Ru. При нагревании рутений непосредственно соединяется с кислородом и дает окись рутения RuO₂, которая окрашена в сине-черный цвет и имеет кристаллическую решетку рутила. Сплавлением порошкообразного рутения с едким кали и хлоратом калия получают *рутенат калия* K₂RuO₄ в форме кристаллов с зеленым блеском, раствор которых имеет красный цвет. При пропускании в этот раствор хлора происходит окисление рутения до *перрутената калия* KRuO₄, окрашенного в черный цвет. Эти две соли аналогичны манганатам и перманганатам и, следовательно, содержат шести- и семивалентный рутений. Более энергичное окисление рутената калия хлором приводит к восьмивалентному рутению — *окиси рутения* RuO₄, представляющей собой иглы желтого цвета с т. пл. 25°. Окись рутения (VIII) летуча при комнатной температуре и обладает характерным запахом. При атмосферном давлении невозможно нагреть RuO₄ до температуры кипения, так как при температуре несколько выше 100° желтая жидкость разлагается со взрывом. RuO₄ разлагается также и на свету с образованием RuO₂, окрашенного в черный цвет. Окись рутения (VIII) обладает сильным окислительным действием; так, например,

при соприкосновении с ней спирт воспламеняется, из концентрированной соляной кислоты выделяется хлор, а RuO_4 восстанавливается при этом до RuCl_4 . Хлорид рутения(IV) быстро гидролизуется, переходя в $\text{RuCl}_3(\text{OH})$.

Максимальная валентность по отношению к фтору, с которым рутений непосредственно соединяется приблизительно при 800° , равна пяти (см. табл. 81 на стр. 631). Хлорид рутения RuCl_3 получают непосредственным взаимодействием металла с хлором при температуре красного каления; он представляет собой черно-бурые кристаллы, нерастворимые в воде и кислотах. Эти галогениды рутения легко дают комплексные соединения.

Осмий Os. Самая устойчивая окись осмия — OsO_4 , которую получают нагреванием тонкого порошка металла до температуры красного каления в токе воздуха или кислорода. OsO_4 осаждается на холодных стенках аппарата в виде бледно-желтых, почти бесцветных кристаллов (т. пл. 40° ; т. кип. около 100° , без разложения). Молекулярный вес OsO_4 в газообразном состоянии соответствует указанной выше формуле. Окись осмия (VIII), летуча даже при комнатной температуре и обладает характерным запахом, ее пары сильно раздражают дыхательные пути и слизистую оболочку глаз. Она устойчивее окиси рутения (VIII), но все же обладает сильными окислительными свойствами, восстанавливаясь до OsO_2 и металлического осмия. Окись осмия (VIII) растворяется в воде, спирте и эфире. Водный раствор OsO_4 используют под названием осмиевой кислоты для окрашивания различных препаратов, изучаемых под микроскопом (при восстановлении переходит в OsO_2). Окись осмия ведет себя как ангидрид слабой кислоты, дающий с едким кали соль $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, в которой координационное число центрального атома равно шести.

Окись осмия OsO_2 окрашена в черный цвет и обладает кристаллической решеткой рутила. Она получается восстановлением OsO_4 , не растворяется в воде и кислотах, а при нагревании на воздухе окисляется до OsO_4 . Водород при нагревании восстанавливает окись осмия (IV) до металла. Существование низших окисей осмия сомнительно. Осмат калия $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ светло-фиолетового цвета, аналогичный рутенату калия, но менее устойчивый, чем последний; получают восстановлением спиртом раствора OsO_4 в едком кали. На воздухе осмат калия легко окисляется с образованием OsO_4 .

Порошок металлического осмия при нагревании со фтором до 250° переходит в интересное соединение — фторид осмия OsF_8 , в котором осмий достигает максимальной валентности (восемь), характерной для этой группы; наряду с OsF_8 при этом образуются нелетучие фториды OsF_6 и OsF_4 . При взаимодействии осмия с хлором получается смесь хлоридов (см. стр. 631). Осмий, как и рутений, дает ацидокомплексы с координационным числом 6, например гексацианоосмат калия $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в котором осмий двухвалентен.

Родий Rh. Почти во всех своих соединениях родий — трехвалентный элемент. Единственное известное соединение четырехвалентного родия — окись родия RhO_2 , получаемая сплавлением родия с содой и нитратом натрия в виде бурого порошка, не растворяющегося в кислотах. Окись родия Rh_2O_3 образуется при нагревании металлического родия до бело-красного каления или при прокаливании нитрата родия. Она представляет собой порошок серо-черного цвета, нерастворимый в кислотах и образующий кристаллы с решеткой корунда. Щелочи осаждают из растворов солей родия гидроокись родия $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, окрашенную в желтый цвет, не растворяющуюся в воде, но легко растворимую в кислотах.

Основной продукт реакции между родием и фтором — это фторид родия RhF_3 красного цвета. Помимо него образуется высший фторид, однако пока точно не установлено, имеет ли он состав RhF_4 или RhF_5 . Безводный хлорид родия RhCl_3 — темно-красный порошок, не растворяющийся в воде и кисло-

тах — получают нагреванием металлического родия в токе хлора. При температуре выше 440° он вновь разлагается на металл и хлор. При обработке гидроокиси родия соляной кислотой получают *гидратированный хлорид* $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, окрашенный в красно-бурый цвет, гигроскопичный и легко растворяющийся в воде. При нагревании с H_2SO_4 или HCl происходит дегидратация и образуется нерастворимый безводный RhCl_3 (ср. с CrCl_3). *Бромид и иодид родия(III)* ведут себя так же, как хлорид.

Родиевая чернь очень легко осаждается даже на холоду из растворов солей родия с помощью таких восстановителей, как спирт или формальдегид (для остальных металлов этой группы необходимо нагревание). Родиевая чернь — особенно активный катализатор; например, даже при комнатной температуре она разлагает муравьиную кислоту на двуокись углерода и водород.

Родий дает соли не только с галогеноводородными, но и с кислородными кислотами, например нитрат и сульфат. Последний соединяется с сульфатами щелочных металлов или аммония с образованием квасцов $\text{MRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Известны комплексные соли родия (трехвалентного), в которых этот элемент присутствует либо в катионе, например $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ (бесцветный), либо в анионе, например $\text{M}_3[\text{RhCl}_6]$, в котором, однако, хлор может быть замещен другими кислотными остатками (SO_4 , NO_3 , CN , C_2O_4 и т. д.). Многие соединения родия окрашены в красный цвет, чем и объясняется название элемента (*rodeos* — красный).

Иридий Ig. Нагреванием порошка иридия до красного каления в токе воздуха или кислорода получают окись иридия IrO_2 черного цвета с кристаллической решеткой рутила. *Гидроокись иридия* $\text{Ir}(\text{OH})_4$ образуется осаждением из раствора гексахлороиридата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ раствором едкого кали при одновременном пропускании кислорода для окисления. Гидроокись иридия растворяется в кислотах, с которыми дает соли. Если реакцию гексахлороиридата(III) натрия с едким кали проводить в атмосфере азота, то осаждается гидратированная форма окиси иридия Ir_2O_3 , которая при осаждении с разбавленным едким кали имеет зеленый цвет, а с концентрированным — черный.

Фторид иридия IrF_6 получают при слабом нагревании порошка иридия в токе фтора в трубке, изготовленной из флюорита; образующаяся темная масса плавится при 44° , а при более высокой температуре разлагается на IrF_4 и F_2 . IrF_6 взаимодействует с водой с образованием $\text{Ir}(\text{OH})_4$, плавиковой кислоты и кислорода. *Фторид иридия* IrF_4 получают нагреванием IrF_6 с иридиевой чернью; он представляет собой тяжелое масло желтого цвета, гидролизующееся водой с образованием $\text{Ir}(\text{OH})_4$.

Нагреванием иридиевой черни в токе хлора при температуре приблизительно 600° получают *хлорид иридия* IrCl_3 — порошок оливкового цвета, который при более высокой температуре разлагается сначала на *хлорид иридия* IrCl_2 бурого цвета, а затем на хлорид иридия IrCl медно-красного цвета. При нагревании IrCl_3 и Cl_2 под давлением образуется *хлорид иридия* IrCl_4 , который не удается выделить в чистом виде из-за его нестойкости. С хлоридами щелочных металлов он образует устойчивые комплексные *хлороирилаты(IV)*, например $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$. Эту натриевую соль гексахлороиридиевой(IV) кислоты получают и непосредственно обработкой хлором смеси иридиевой черни и NaCl при несколько повышенной температуре.

Таким образом, простые галогениды иридия не обладают солеобразным характером. Иридий не дает простых солей и с кислородными кислотами. Это объясняется его высокой склонностью к образованию комплексных соединений, например хорошо изученных квасцов. Четырехвалентный иридий дает ацидокомплексы типа указанного выше гексахлороиридата натрия, а трехвалентный иридий образует комплексные соединения, аналогичные комплексам родия, в которых металл содержится либо в анионе, либо в катионе.

Палладий Pd. В большинстве своих соединений палладий *двухвалентен*. Производными четырехвалентного палладия являются лишь одна окись и комплексы. *Трехвалентный* палладий встречается только в виде *фторида палладия* PdF_3 (порошок черного цвета, полученный из PdCl_2 и F_2 при 200°), кристаллическая решетка которого аналогична AlF_3 (стр. 568; эта решетка встречается еще у ScF_3 , CoF_3 и RhF_3). Фторид палладия(III) более устойчив, чем PdF_2 , который не удается получить в чистом виде.

Окись палладия PdO образуется при нагревании палладия до темно-красного каления в токе кислорода; однако при более высокой температуре PdO вновь разлагается на металлический палладий и кислород (давление 1 атм, температура 875°). Окись палладия(II) представляет собой черный порошок, нерастворимый в сильных кислотах и царской водке.

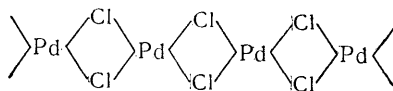
Окись палладия(II) кристаллизуется в специальной решетке, в которой каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами палладия, а каждый атом палладия — четырьмя атомами кислорода. Атомы кислорода находятся, однако, в одной плоскости, так как четыре валентности палладия копланарны.

Из раствора, например гидролизом нитрата палладия(II), получают *гидроокись палладия* $\text{Pd}(\text{OH})_2$ или гидратированную окись палладия, окрашенную в бурый цвет и растворяющуюся в кислотах. Содержание воды в ней колеблется; при нагревании постепенно происходит обезвоживание, причем цвет становится черным и теряется растворимость в кислотах. *Окись палладия(IV)* удается получить только мокрым путем в гидратированной форме при добавлении едкого кали к раствору $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$; выпавший красный осадок при нагревании теряет воду и кислород и переходит в PdO .

Сульфид палладия PdS осаждается сероводородом из растворов солей палладия(II) в виде черного осадка, не растворяющегося в кислотах и сульфиде аммония. *Сульфид палладия* PdS_2 , образующийся сухим путем, окрашен в серо-черный цвет и растворяется в царской водке.

Безводный хлорид палладия PdCl_2 получают пропуская хлор над нагретой до красного каления палладиевой чернью. В виде кристаллов, содержащих две молекулы воды, он образуется при растворении гидратированной окиси палладия(IV) в соляной кислоте. Подобными реакциями получают *сульфат палладия* $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *нитрат палладия* $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Все эти соли окрашены в красновато-бурый цвет, расплываются на воздухе и гидролизуются водой, поэтому их водные растворы можно получить лишь в присутствии кислот. Растворы этих солей легко восстанавливаются различными восстанавливающими агентами до металлического палладия (см. стр. 599).

Безводный хлорид палладия(II) кристаллизуется в решетке особого типа, которая в настоящее время не найдена для других соединений. Решетка состоит из бесконечных цепей плоскостных групп PdCl_4 с двумя общими ребрами. Четыре атома хлора вокруг каждого атома палладия занимают углы прямоугольника близкого к квадрату:



Эта цепь отличается от цепи сульфида кремния (стр. 527) тем, что там атом кремния образует четыре тетраэдрические связи.

Двухвалентный палладий образует *комплексы*, в которых атом металла находится либо в анионе, как у *тетрахлоропалладатов(II)* $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, либо в катионе, как у $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$. Следовательно, координационное число в комплексах двухвалентного палладия равно четырем. Рентгенографические исследования показали, что ионы этих комплексов имеют плоскую конфигурацию (стр. 709, 713), причем атом палладия находится в центре несколько деформированного квадрата (прямоугольник), углы которого заняты атомами

хлора или молекулами NH_3 . Плоскую квадратную конфигурацию имеют также и комплексы типа $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, являющиеся неэлектролитами.

Простые соли четырехвалентного палладия получить не удастся, однако известны комплексы, являющиеся производными этого валентного состояния палладия. В отличие от платины четырехвалентный палладий не способен к образованию комплексных катионов, а может давать только комплексные анионы, например $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$. Эту соль получают растворением металлического палладия в царской водке с добавлением KCl в этот раствор, содержащий *гексахлоропалладиевую(IV) кислоту* $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$. В этих комплексных ионах атом палладия имеет октаэдрическую конфигурацию.

Платина Pt. В своих важнейших соединениях платина двух- и четырехвалентна. Известны также и соединения одновалентной (PtCl), трехвалентной (комплексы) и шестивалентной платины (PtF_6 , PtO_3); все эти соединения неустойчивы и имеют меньшее значение. Платина обладает большой склонностью к образованию комплексов; соединения платины в растворах практически существуют только в форме комплексов.

Хотя при не слишком высокой температуре платина способна слабо взаимодействовать с кислородом, тем не менее получить этим путем чистые окиси платины не удается. Самой устойчивой и наиболее доступной окисью платины является *окись платины(IV)* PtO_2 . Ее получают в виде не растворяющегося в воде порошка буро-красного цвета путем сплавления гексахлороплатиновой(IV) кислоты с нитратом калия и последующего растворения образовавшихся солей в воде. Двоокись платины, восстановленная водородом на холоду, дает *платиновую чернь*, обладающую особенно высокой каталитической активностью (платиновый катализатор по Адамсу).

Окись платины PtO черного цвета; ее получают высушиванием черно-бурого осадка *гидроокиси платины* $\text{Pt}(\text{OH})_2$, образующегося при обработке солей платины(II) щелочами. При нагревании PtO легко переходит в PtO_2 и Pt . Кристаллическая структура окиси платины(II) подобна структуре окиси палладия(II). *Окись платины* PtO_3 получают анодным окислением гидратированной двоокиси платины в едком кали. PtO_3 разлагается даже при комнатной температуре, теряя кислород и переходя в PtO_2 .

Сульфид платины PtS получают либо сухим путем (сплавлением платиновой черни с серой), либо пропусканием сероводорода в раствор тетрахлороплатиновой(II) кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$. Образовавшийся черный осадок не взаимодействует ни с кислотами, ни с основаниями и трудно растворяется даже в царской водке. Каждый атом Pt в кристалле PtS окружен находящимися в той же плоскости четырьмя атомами S , и каждый атом S тетраэдрически окружен четырьмя атомами Pt . *Сульфид платины* PtS_2 получают взаимодействием гексахлороплатиновой(IV) кислоты с сероводородом (одновременно в результате восстановления образуется PtS). Сульфид платины(IV) окрашен в черный цвет, исключительно трудно растворяется в азотной кислоте и царской водке, но растворяется (тоже плохо) в желтом сульфиде аммония (особенно когда присутствуют растворенные As_2S_3 , Sb_2S_3 и др.). При подкислении этого раствора осаждается кристаллический сульфид платины(II) с решеткой CdI_2 (стр. 121).

Известны следующие *фториды платины*: PtF_2 , PtF_4 и PtF_6 . Последний получают взаимодействием платины с фтором; он образует летучие кристаллы красного цвета с т. пл. 61° и т. кип. 69° .

Из четырех хлоридов платины (см. стр. 631) лишь два устойчивы в широких интервалах температуры. *Хлорид платины* PtCl_2 получают нагреванием платиновой черни в токе хлора при 500° или лучше термическим разложением PtCl_4 . Хлорид платины(II) имеет вид бурого порошка, нерастворимого в воде, но растворяющегося в соляной кислоте с образованием *тетрахлороплатиновой(II) кислоты* $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$. Ионы этой кислоты имеют плоскую конфигурацию.

Хлорид платины PtCl_4 получают нагреванием гексахлороплатиновой(IV) кислоты при температуре около 300° в токе хлора. PtCl_4 — растворимая в воде кристаллическая масса красно-бурого цвета; в водном растворе PtCl_4 существует как комплексная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$. Хлорид платины(IV) при растворении в концентрированной соляной кислоте дает *гексахлороплатиновую(IV) кислоту* $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, которую, однако, легче получить растворением платины в царской водке. Эта кислота — наиболее доступное и самое важное соединение платины; она кристаллизуется с шестью молекулами воды в виде красновато-бурых кристаллов.

Платина, как двухвалентная, так и четырехвалентная, образует очень большое число комплексных соединений. В обоих рядах этих соединений платина может входить как в анион (ацидо-комплексы), так и в катион.

Из комплексных соединений двухвалентной платины отметим соли тетрахлороплатиновой(II) кислоты, например $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, и аммиачные комплексы типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, а также не ионизирующиеся комплексы, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, в которых платина имеет плоскую квадратную конфигурацию (см. стр. 713).

Тетрацианоплатинат(II) калия $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают нагреванием гексацианоферрата(II) калия с платиновой черной и последующим экстрагированием смеси водой. Соответствующая соль бария $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сильно флуоресцирует под действием катодных и рентгеновских лучей, а также излучений радиоактивных элементов. Этим объясняется ее применение для того, чтобы эти излучения сделать видимыми на экранах. Тетрацианоплатинат(II) бария изоморфен с тетрацианопалладатом(II) бария, а также с тетрацианоникелатом(II) бария (стр. 710), поэтому можно допустить, что атом платины в этом комплексе имеет квадратное строение подобно атомам палладия и никеля в аналогичных комплексах.

Комплексы четырехвалентной платины, к которым относятся соли гексахлороплатиновой(IV) кислоты с щелочными металлами, например $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, и аналогичная аммонийная соль, отличаются своей малой растворимостью, на чем основано их применение в аналитической химии (стр. 610). При прокаливании эти соединения (как, впрочем, все соединения платины) разлагаются с образованием металлической платины (наряду с KCl и др.). Ионы K^+ и комплексные ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в кристалле $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ занимают такое же положение, что и ионы F^- и Ca^{2+} в кристалле флюорита (см. рис. 45, стр. 117).

Эта структура встречается у многих других комплексных хлоридов; ионы калия могут быть заменены ионами с большими объемами, например Rb , Cs , NH_4 и Tl(I) , а ионы платины — ионами Ti , Zr , Sn , Se , Pb и Te . Аналогичная структура встречается и в некоторых комплексных фторидах, таких, как $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ (где K может быть заменен теми же катионами, что и выше, а Si — ионами Ge и Re). Гексахлороплатинаты(IV) натрия и лития, как и свободная гексахлороплатиновая(IV) кислота, кристаллизуются, однако, с шестью молекулами воды и, несомненно, имеют строение $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$. При обработке щелочами соли гексахлороплатиновой(IV) кислоты переходят в соли *гексагидроксиплатиновой(IV) кислоты* $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, из которых минеральные кислоты выделяют эту кислоту в виде белого осадка.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 88

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | Плотность | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|---|---------------------------------------|-----------|--------------|
| 29 | Медь | Cu | 63,546 | 1083 | 2310 | 8,92 | I, II |
| 47 | Серебро | Ag | 107,868 | 960,5 | 1950 | 10,50 | I, II, (III) |
| 79 | Золото | Au | 196,967 | 1063 | 2600 | 19,3 | I, III |

Элементы побочной подгруппы I группы периодической системы *медь*, *серебро* и *золото* сходны с элементами главной подгруппы I группы тем, что они в некоторых своих соединениях одновалентны. Эти элементы, однако, выступают в своих соединениях и в более высоких валентных состояниях. Одновалентное состояние является наиболее устойчивым только у серебра, которое лишь как исключение двух- и трехвалентно. Наиболее устойчивая валентность меди — два, а золота — три. Золото, серебро и медь являются единственными элементами, которые могут давать соединения, где они проявляют валентность выше номера группы периодической системы, к которой принадлежат.

Наши сведения об электронной оболочке атомов основаны на результатах исследований оптических спектров. В дуговых спектрах (в электрической дуге) меди, серебра и золота основной терм (имеющий самое большое квантовое число n), как и в спектрах щелочных металлов, — это терм s (стр. 625). Соответствующая орбиталь занята одним электроном, следовательно, эти элементы могут быть одновалентными. Электронные конфигурации элементов побочной подгруппы I группы приведены на следующей схеме:

| Элемент | Распределение электронов | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 6s |
| Медь | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 1 | | | | | | | |
| Серебро | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | | 1 | | | |
| Золото | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 1 |

Однако спектры этих элементов, помимо термов, соответствующих щелочным металлам, содержат еще и другие системы термов, возникающие при возбуждении некоторых электронов с d -орбиталей, расположенных непосредственно под внешней s -орбиталью. Отсюда вытекает, что в образовании соединений у атомов меди, серебра и золота, так же как и у остальных переходных элементов, могут участвовать и электроны d -орбиталей. На первый взгляд это кажется неожиданным, так как d -орбитали, находящиеся непосредственно под внешней оболочкой, полностью заняты 10 электронами; следовательно, такое полное заполнение не придает этой подоболочке особой устойчивости, и она ведет себя точно так же, как и у элементов никеля и платины, в которых эти подоболочки еще целиком не заполнены (см. стр. 627—628). Побочные системы спектральных термов проявляются гораздо сильнее у меди и золота, чем у серебра, у которого соответствующих линий меньше и они слабее выражены. Отсюда следует, что электроны d -орбиталей атомов меди и золота более подвижны, чем электроны атомов серебра. Следовательно, медь и золото могут легче давать многовалентные ионы, чем серебро.

Из частоты d -термов можно вычислить, что энергия ионизации внешнего электрона больше у металлов подгруппы меди, чем у щелочных металлов. Следовательно, первые ионизируются труднее, они более благородные металлы, как это устанавливается и химическим путем.

Ион двухвалентной меди Cu^{2+} , который содержит 17 электронов в оболочке M и имеет поэтому один неспаренный электрон, должен быть парамагнитным (см. стр. 106). Соединения двухвалентного серебра также парамагнитны.

По своему химическому поведению элементы побочной подгруппы I группы сильно отличаются от элементов главной подгруппы. Медь, серебро и золото обладают слабой склонностью к образованию положительных ионов и поэтому находятся на отрицательном конце ряда напряжений; щелочные металлы, имеющие большую склонность к ионизации, находятся у положительного конца (стр. 229). Сродство к кислороду металлов побочной подгруппы слабое или очень слабое, в то время как у металлов главной подгруппы, наоборот, сильное.

Многие различия, наблюдаемые между элементами побочной и главной подгруппы I группы, объясняются тем, что радиусы атомов и ионов у элементов побочной подгруппы малы, а у элементов главной подгруппы велики (стр. 580). Это объясняет, во-первых, различия между этими элементами в металлическом состоянии (низкие температуры плавления и кипения, низкие механические свойства щелочных металлов и, наоборот, высокие температуры плавления

и большая механическая прочность у металлов подгруппы меди). Во-вторых, малый радиус катионов элементов побочной подгруппы определяет их способность деформировать электронную оболочку анионов, с которыми они соприкасаются (частично ковалентный характер связей). Это приводит, например, к нерастворимости галогенидов и окисей этих элементов в одновалентном состоянии.

И, наконец, другая особенность элементов побочной подгруппы I группы, почти не наблюдающаяся у металлов главной подгруппы, но характерная и для других переходных металлов,— это высокая склонность к образованию комплексных соединений. Координационное число меди(I) в комплексах равно 2 или 4; то же и у Ag(I), для которого, однако, предпочтительнее координационное число 2, в то время как Au(I) дает только комплексы с координационным числом 2. Координационное число комплексов Cu(II), Ag(II) и Au(III) —4, однако медь, как исключение, имеет и координационное число 6.

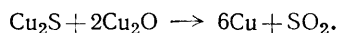
МЕДЬ Cu

Распространенность в природе. Медь иногда встречается в природе в самородном состоянии в виде кристаллов октаэдрической или кубической формы (например, недалеко от Верхнего озера в Северной Америке). Важнейшими минералами меди являются сульфиды: *халькозин* Cu_2S , *халькопирит* $CuFeS_2$, *эрубесцит*, или *борнит* Cu_3FeS_3 , а также некоторые сульфид-арсениды и сульфид-антимониды (см. *тетраэдриты* и *бурнониты*; стр. 450). Реже встречаются в природе окисные минералы меди, например *куприт* Cu_2O , и основные карбонаты *малахит* и *азурит* (стр. 488). Медь присутствует также и в силикатах, таких, как *диоптаз* H_2CuSiO_4 , кристаллизующийся в гексагональной системе, окрашенный в зеленый цвет и используемый как украшение. В Румынии пириты, содержащие медь, встречаются в Алтын-Тепе (Добруджа), Окна-де-фер (Банат), Бая-Сприе (Бая-Маре) и в Саске (Банат).

Медь играла большую роль в истории культуры человечества, так как она является первым металлом, полученным и использованным в практических целях в большом масштабе. Раскопки в Сузе и в Сумерийских городах показали, что золото и серебро стали известны позже меди. По данным, имеющимся в настоящее время, медь была открыта примерно к 6000 г. до н. э. народом, живущим в Туркмении или на южных склонах Кавказа. Отсюда медь проникла в районы с более передовой культурой, на территории которых не было залежей медных руд, а именно в Месопотамию (к 5500 г. до н. э.) и затем в Египет (к 5000 г. до н. э.). На острове Крит медь появилась к 3000 г. до н. э., а в Западной Европе еще позже. Медные руды, использовавшиеся древними народами, привозили из Малой Азии и с Кипра (от названия металла, получаемого на этом острове, *aes cuprium*, происходит латинское *cuprum*). Важным техническим прогрессом явилось открытие бронзы (появилась к 2750 г. до н. э. в Сузе), которая тверже и прочнее меди. Из этого сплава изготавливали оружие для героев поэм Гомера.

Металлическая медь. Медные руды (сульфиды) группы железа обычно содержат 2—4%, редко 7% меди. Поэтому, прежде чем приступить к получению металла, необходимо предварительно обогатить руду. Эта операция состоит в частичном обжиге руды при недостатке воздуха. Медь обладает большим сродством к сере, однако она окисляется труднее железа. Поэтому при частичном обжиге часть пирита FeS_2 переходит в FeS , а часть окисляется до FeO и Fe_2O_3 , которые соединяются со специально добавленным кварцевым песком и дают легкоплавкий силикат железа, переходящий в шлак. Таким образом, в нижней части печи собирается *плавленный штейн*, состоящий в основном из Cu_2S и FeS и содержащий 30—45% Cu. По старым методам этот штейн вновь подвергали обжигу и плавлению и получали *концентрированный штейн*, содержащий 60—70% Cu, который подвергали окончательному обжигу с одновременным восстановлением.

Конвертерный метод — единственный применяемый в настоящее время метод, по которому обработку начинают с бедной медью штейна. Конвертер, имеющий несколько иную форму, чем используемый в производстве стали (стр. 660), облицован изнутри футеровкой, изготовленной из кремнезема или лучше из магнезита. Воздух вводят через боковые отверстия, а не снизу (как в производстве стали), так как он мог бы вновь окислить образовавшийся металл, собирающийся на дне конвертера. Сульфид железа(II) окисляется в конвертере до окиси железа(II), образующей с добавленным кварцевым песком силикаты, которые собираются в расплавленном виде в верхней части конвертера. Часть сульфида меди(I) переходит в окись меди(I), которая реагирует с оставшимся сульфидом:



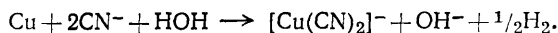
Расплавленный металл собирается в нижней части конвертера. Слой штейна, находящийся между слоем металла и слоем шлака, постепенно в ходе процесса уменьшается и, наконец, исчезает. Газы, выходящие из конвертера и содержащие 10—14% SO_2 , используют в производстве серной кислоты. Полученная «черная медь» (94—97% Cu) содержит железо, свинец, цинк, сурьму, золото и серебро, а также небольшие количества серы и мышьяка, которые не улетучились в конвертере. Эти примеси удаляют либо новой переплавкой в пламенных печах, дающей *рафинированную медь*, содержащую 99,5—99,8% Cu, либо электролизом (стр. 597), при котором получают *электролитическую медь*, содержащую свыше 99,9% Cu.

Металлическая медь имеет характерный красный цвет. В очень тонких слоях медь в проходящем свете окрашена в зеленовато-синий цвет. Температура плавления меди относительно низкая (стр. 679). Чистая медь представляет собою мягкий металл (твердость 3 по минералогической шкале), довольно прочна на разрыв и хорошо тянется; медь легко обрабатывается молотом на холоду и моделируется при высоких давлениях (приспособления для закрытия автоклавов, пояски для снарядов). Теплопроводность меди почти такая же высокая, как и у серебра (0,9; теплопроводность серебра равна 1), и намного превосходит теплопроводность других широко используемых металлов (например, у железа 0,1). Поэтому в тех случаях, когда необходима легкая передача тепла, всегда используют медь (трубы паровозов, котлы для перегонки и т. д.). Электропроводность меди близка к электропроводности серебра (стр. 206) и намного выше, чем у других металлов. Однако электропроводность значительно снижается, если медь содержит примеси других металлов даже в небольших количествах (например, As, Sb, Pb). Поэтому в электротехнике в больших масштабах используют самую чистую, электролитическую медь.

Медь при комнатной температуре не соединяется с кислородом воздуха (однако медленно взаимодействует на воздухе с двуокисью углерода и атмосферной влагой с образованием основного карбоната, окрашенного в зеленоватый цвет, стр. 488). При нагревании в воздухе или кислороде медь окисляется с образованием CuO , а затем, при более высокой температуре, — Cu_2O . Медь даже на холоду соединяется с хлором (влажным) и с остальными галогенами; она обладает большим сродством к сере и селену. С азотом, водородом и углеродом медь непосредственно не соединяется; однако косвенным путем дает соединения со всеми этими элементами (см. стр. 435 и 509).

Так как окислительный потенциал меди отрицателен (стр. 229), она не растворяется в разбавленных кислотах, а только в концентрированных кислотах окислителях, таких, как азотная и серная (см. стр. 385 и 422). Поэтому на первый взгляд кажется неожиданным растворение меди с выделением водорода в концентрированной соляной кислоте. В действительности же в этой реакции образуется не ион Cu^{2+} , а комплексный ион $[\text{CuCl}_2]^-$. Таким образом, концентрация ионов Cu^+ настолько снижается, что потенциал меди растет, превышая потенциал водорода [см. уравнения (20)—(23), стр. 230]. Таким же образом

объясняют растворение металлической меди с выделением водорода в концентрированном растворе цианида калия:



В результате образования комплекса концентрация ионов Cu^+ настолько снижается, что потенциал меди становится положительным по отношению к потенциалу водорода.

Сплавы меди имеют очень большое практическое значение. О сплавах меди с цинком (*латуни*) было сказано выше (стр. 588). Существуют красные латуни (томбак), содержащие менее 2% Zn, а также желтые латуни, содержащие 20—50% Zn.

Сплавы меди с оловом (*бронзы*) изготовляют различного качества: они отличаются по своему составу. Бронза для колоколов содержит до 25% Sn; монетная бронза иногда содержит 4% Sn и 1% Zn; бронза для статуй — 4—8% Sn и немного Zn и Pb. О *сплавах меди с никелем* см. на стр. 584 и 672. Сплав меди, содержащий 5—10% Al (*алюминиевая бронза*), отличается большой механической прочностью. *Фосфористая бронза* содержит лишь следы фосфора (см. стр. 442), в то время как *кремневые бронзы*, применяемые в электротехнике, содержат до 1% Si, который намного повышает механические свойства меди без изменения ее электропроводности.

Медь дает два ряда соединений, в которых она либо *одновалентна*, либо *двухвалентна*. Соединения двухвалентной меди — самые устойчивые.

Соединения одновалентной меди. *Оксид меди(I)* Cu_2O (или *закись меди*) осаждают из раствора соли меди(II) (например, CuSO_4) путем предварительного добавления восстановителя (гидроксиламин, гидразин или глюкоза), а затем едкого натра. Вместо CuSO_4 лучше применять раствор Фелинга (см. стр. 687) с использованием тех же восстановителей: Сначала выпадает желтый осадок неизвестного состава [возможно, гидроокись меди(I)], который при нагревании переходит в оксид меди(I) медно-красного цвета.

В кристаллической решетке окиси меди(I) атомы кислорода имеют объемноцентрированную кубическую упаковку, а атомы меди — тетраэдрическую. Как видно на

Р и с. 184. Кристаллическая решетка закиси меди Cu_2O .

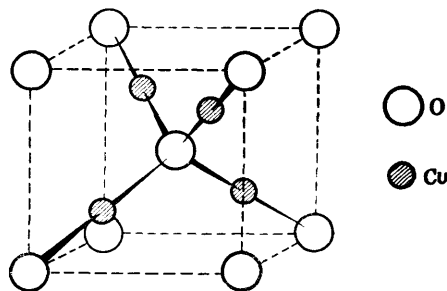
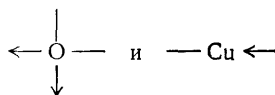


рис. 184, каждый атом меди связан с двумя атомами кислорода и каждый атом кислорода с четырьмя атомами меди. Для большей ясности обозначим, как обычно, ковалентные связи простыми линиями, а координационные связи — стрелками, направленными от донора к акцептору (зная, что между этими двумя типами связей не существует никакого физического различия):

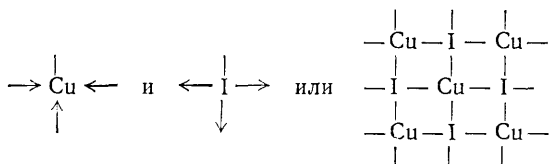


Легко видеть, что в решетке окиси меди(I) атом кислорода имеет октет электронов, причем все электроны участвуют в связях, в то время как атом меди принимает три электрона и, следовательно, образует две связи, в которых участвуют 4s- и 4p-орбитали (см. стр. 83). Как видно из рисунка, эти две связи находятся на одной прямой; такое строение встречается, как это будет видно ниже, и в соединениях других элементов, имеющих только 4 электрона во внешней оболочке.

Оксид меди(I) нерастворим в воде, но растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, а также в концентрированной соляной кислоте с образованием комплекса $\text{H}[\text{CuCl}_2]$; оба эти соединения бесцветны.

Галогениды меди(I) характеризуются своей почти полной нерастворимостью в воде. *Хлорид меди* CuCl (в парообразном состоянии Cu_2Cl_2) получают восстановлением раствора CuCl_2 (или $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$) двуокисью серы. Таким путем получают раствор, содержащий комплексную кислоту $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ (соответственно ее соль $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$), из которого при разбавлении водой осаждается хлорид меди, образовавшийся в результате разложения комплекса; как видно, этот комплекс обладает малой устойчивостью. Полученный таким образом хлорид меди окрашен в белоснежный цвет, однако на воздухе он приобретает зеленую окраску. Такими же свойствами и окраской обладают *бромид* и *йодид меди(I)*.

Кристаллическая решетка галогенидов меди(I) относится к типу цинковой обманки (стр. 698). В такой решетке каждый атом меди тетраэдрически окружен четырьмя атомами галогена, и наоборот. Связи между атомами ковалентны (с определенным вкладом ионного характера). Применяв упомянутую выше схему, можно видеть, что каждый атом меди принимает семь электронов от атомов галогена:



Все восемь электронов вокруг атома меди принадлежат внешним подоболочкам $4s$ и $4p$, образуя таким образом октет инертного газа (строение криптона), и, следовательно, распределение связей здесь тетраэдрическое.

Галогениды меди(I) растворяются в аммиаке с образованием медно-аммиачных комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$, в которых координационное число меди равно 2. Две молекулы NH_3 находятся в них на одной прямой с атомом меди.

Цианид меди CuCN (см. далее его получение) представляет собой нерастворимый белый порошок, похожий на галогениды; такими же свойствами обладает *тиоцианат меди(I)* CuSCN , поэтому ионы CN^- и SCN^- называют *псевдогалогенами*. Цианид меди растворяется в растворе KCN с образованием комплексной соли $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, в которой в отличие от остальных комплексов одновалентной меди, упомянутых выше, координационное число меди равно 4, как и в кристаллических решетках галогенидов; атом меди также имеет октет электронов, а четыре остатка CN расположены тетраэдрически вокруг атома меди.

Соли одновалентной меди с кислородными кислотами неустойчивы. *Сульфат меди* Cu_2SO_4 получают в виде белого порошка взаимодействием окиси меди(I) с концентрированной серной кислотой. Вода разлагает эту соль на сульфат меди CuSO_4 и медь. Сульфат меди(I), однако, дает устойчивый аминокислотный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$. Нитрат меди(I) получить не удается, однако известны некоторые его устойчивые комплексы.

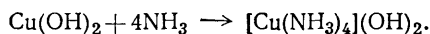
Таким образом, можно сделать вывод, что ион Cu^+ не может существовать в значительных количествах в растворах. Известные соединения меди(I) либо нерастворимы, либо являются комплексными соединениями. В обоих случаях связи в этих соединениях в основном имеют ковалентный характер.

Сульфид меди(I) Cu_2S получают прокаливанием сульфида меди(II) с добавлением небольшого количества серы в токе водорода. Он плавится при 1130° и из расплавленной массы кристаллизуется в виде кубических кристаллов черно-свинцового цвета с кристаллической решеткой антифлюорита. Другая его модификация, ромбическая, встречается в минерале халькозине.

Соединения двухвалентной меди. Окись меди(II) CuO черного цвета найдена в природе в кристаллической форме (например, триклинный *тенорит*, обнаруженный в лаве Везувия). Окись меди(II) получают нагреванием металлической меди в виде тонких листов или проволоки на воздухе или прокаливанием таких солей меди(II) с кислородными кислотами, как нитрат, карбонат и даже сульфат. При температуре приблизительно 1000° окись меди(II) отщепляет кислород (см. стр. 317), являясь, таким образом, окислительным агентом. На этом основано ее применение в органическом количественном анализе. Водород восстанавливает окись меди(II) приблизительно при 250° . CuO легко растворяется в кислотах с образованием солей Cu(II) .

Гидроокись меди(II) Cu(OH)_2 получают в виде студенистого осадка синего цвета, содержащего много воды, путем добавления оснований к растворам солей меди(II). При слабом нагревании даже в водном растворе, в котором происходило осаждение, гидроокись меди(II) необратимо переходит в черную окись меди(II). Гидроокись меди(II) можно также получить в виде кристаллического порошка синего цвета, который выдерживает нагревание до 100° без разложения. Точный состав полученной таким образом гидроокиси соответствует формуле Cu(OH)_2 . Гидроокись меди(II) — слабое основание, растворяющееся в кислотах с образованием солей; свежесаженная гидроокись растворяется и в щелочах, давая раствор сине-фиолетового цвета. Следовательно, Cu(OH)_2 обладает слабым амфотерным характером.

Гидроокись меди(II) легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием раствора темно-синего цвета, содержащего гидроокись тетраамминмеди(II), являющегося сильным основанием:



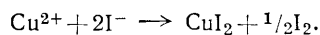
Этот раствор (реактив Швейцера) обладает свойством растворять целлюлозу. То же соединение получают и при растворении металлической меди в водном растворе аммиака в присутствии воздуха.

Хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают из раствора окиси меди(II) в соляной кислоте; он образует зеленые кристаллы. Удаление воды при 150° в токе хлористого водорода дает безводный CuCl_2 , окрашенный в бурый цвет, гигроскопичный (т. пл. 498°). Хлорид меди(II) очень легко растворяется в воде и спирте. Концентрированный водный раствор CuCl_2 тоже имеет бурый цвет; при разбавлении цвет раствора становится зеленым и лишь при сильном разбавлении вновь появляется синяя окраска гидратированного иона Cu^{2+} . Этот раствор синего цвета при добавлении соляной кислоты снова становится зеленым, причем реагирует с HCl и дает нестойкий комплекс $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, соли которого также известны. Концентрированные растворы CuCl_2 бурого цвета содержат соль меди(II) этой комплексной кислоты (аутокомплекс) $\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$.

При обработке на холоду насыщенного раствора CuCl_2 аммиаком образуется пентааммин; при полном отсутствии воды получается гексаммин $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Комплексные соединения двухвалентной меди, имеющие координационное число 4, обладают плоским квадратным строением.

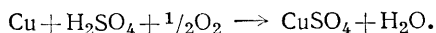
Хлорид меди(II) раньше применяли как катализатор в методе Дикона (стр. 344). Его каталитическое действие объясняется частичной диссоциацией на CuCl и Cl_2 ; образующийся хлорид меди(I) затем соединяется с HCl , регенерируя таким образом CuCl_2 , а выделяющийся водород дает с кислородом воздуха воду.

Бромид меди CuBr_2 количественно разлагается при температуре приблизительно 500° на CuBr и Br_2 . *Иодид меди* CuI_2 в свободном состоянии выделить не удалось, так как он еще менее устойчив. При обработке раствора соли меди(II) ионами I^- (раствор KI) образующийся в первый момент иодид меди(II) разлагается на свободный иод и бесцветный, нерастворимый иодид меди(I):

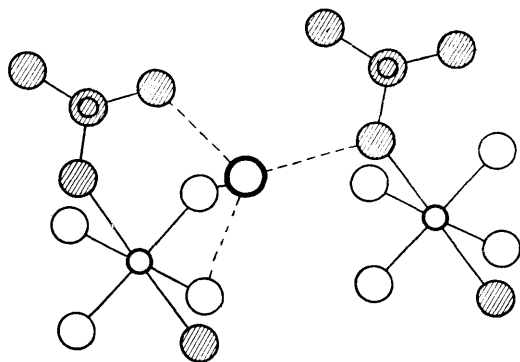


На основании этой реакции можно было бы заключить, что одновалентное состояние меди более устойчиво, чем двухвалентное. Однако выше была приведена реакция сульфата меди(I), которая позволяет сделать противоположный вывод, а именно ион Cu^{2+} устойчивее иона Cu^+ . В действительности же между энергиями одновалентного и двухвалентного состояний меди нет большой разницы. В приведенных выше реакциях образуются нерастворимые фазы $[\text{CuI}]$ — в случае разложения иодида меди(II) и металлическая медь — при разложении сульфата меди(I)], вызывающие необратимое смещение равновесия в сторону либо одновалентной, либо двухвалентной меди.

Пентагидрат сульфата меди(II), медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, — кристаллы синего цвета. Это наиболее известное соединение меди получают промышленным путем растворением металлической меди в серной кислоте. При использовании концентрированной серной кислоты реакция идет с выделением SO_2 (стр. 385). Обычно применяют теплую разбавленную серную кислоту и одновременно продувают большое количество воздуха:



Триклинная конфигурация кристаллов гидратированного сульфата меди(II) в настоящее время хорошо установлена (рис. 185). При нагревании этот гидрат относительно легко теряет четыре молекулы воды (стр. 334), а пятую — лишь при $200\text{--}300^\circ$.



Р и с. 185. Структура кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Атом меди октаэдрически окружен шестью атомами кислорода, четыре из которых принадлежат молекулам H_2O , а два (заштрихованные) — иону SO_4^{2-} . Пятая молекула H_2O (в центре рисунка) соединена четырьмя водородными связями с атомами кислорода молекул воды и сульфат-ионов (атомы водорода на рисунке не видны).

Раствор сульфата меди(II), как и растворы других солей меди(II), окрашиваются аммиаком в интенсивно синий цвет. Эту реакцию используют в аналитической химии для открытия двухвалентной меди. Окраска вызвана устойчивым ионом *тетраамминмеди(II)* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, растворимым в воде. При упаривании раствора сульфата тетраамминмеди(II) получают кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, из пяти молекул воды гидрата замещаются аммиаком всего лишь четыре молекулы. Это легко объясняется строением кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, у которого только четыре молекулы воды координационно связаны с ионом Cu^{2+} , а пятая связана водородной связью с другими атомами кислорода.

Ион тетраамминмеди(II) — относительно устойчивый комплекс; концентрация ионов Cu^{2+} в растворах настолько мала, что они осаждаются как гидроксид меди(II) лишь при большом избытке гидроксильных ионов. Сероводород, однако, осаждает сульфид меди(II), так как он имеет очень низкое произведение растворимости (стр. 371).

Среди солей меди(II) только соли сильных кислот, подобные упомянутому выше сульфату меди(II), а также *нитрату меди(II)* $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворяются в воде без разложения. *Ацетат меди* $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный из раствора окиси меди(II) в концентрированной уксусной кислоте в виде зеленых кристаллов *, под действием воды превращается в основной ацетат

* Кристаллическая структура гидрата ацетата меди состоит в действительности из димерных молекул $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых между близко расположенными ионами меди возникает металлическая связь. — *Прим. ред.*

(*ярь-медянка*), который образуется и при увлажнении меди уксусной кислотой в присутствии воздуха. Характерной чертой солей меди(II) является образование *основных солей*, таких, как минералы *атакамит* $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и *брохантит* $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также основные карбонаты, описанные выше (стр. 488).

Цианид меди $\text{Cu}(\text{CN})_2$ по своему поведению полностью соответствует иодиду CuI_2 . Его получают обработкой раствора, содержащего ионы Cu^{2+} , ионами CN^- в виде бурого осадка, разлагающегося даже при комнатной температуре, но еще быстрее при нагревании на нерастворимый цианид меди(I) и циан $(\text{CN})_2$ (стр. 497). Цианид меди(II) растворяется, однако, в избытке цианида калия с образованием бесцветного, устойчивого и очень легко разлагающегося в воде комплекса *тетрацианокупрата(II) калия* $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

Помимо этого комплексного цианида и упомянутых выше аминов, двухвалентная медь дает и другие устойчивые комплексы, например внутренние комплексы с органическими α -аминокислотами. Двухвалентная медь с винной кислотой (точнее с ее солями, такими, как смешанная соль натрия и калия, сегетова соль) образует внутренние комплексы темно-синего цвета, которые не разлагаются даже концентрированными щелочами. Раствор темно-синего цвета, содержащий сульфат меди(II), сегетову соль и избыток едкого натра, под названием реактива Фелинга используют в основных водных растворах для определения соединений, обладающих сильными восстановительными свойствами, например гидроксилamina, гидразина, простых альдегидов, глюкозы и т. д. Эти вещества осаждают окись меди(I).

Сульфид меди CuS получают в виде черного осадка при введении сероводорода в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} . В воде и в разбавленных сильных кислотах он не растворяется (в воде, однако, дает коллоидные растворы). Во влажном состоянии на воздухе сульфид меди частично окисляется до CuSO_4 . Сульфид меди встречается и как минерал *ковеллин* в виде гексагональных кристаллов сине-черного цвета, дающих при размалывании темно-синий порошок.

Биохимические сведения. Соединения меди относительно нетоксичны по сравнению, например, с солями других тяжелых металлов, таких, как свинец или ртуть. Пищевые продукты всегда содержат небольшие количества меди (несколько миллиграммов на 1 кг), извлеченные растениями из почвы, а также попадающие при использовании медной посуды. Токсичная доза для человека превышает 10 г меди, следовательно, она очень велика. В крови некоторых низших животных (ракообразные и моллюски) имеется красящее вещество, *гемоцианин*, содержащее медь и выполняющее ту же функцию, что и гемоглобин у позвоночных животных.

Однако соли меди(II) очень токсичны для водорослей и грибов. Поэтому для защиты древесины от грибов ее пропитывают сульфатом или нафтенатом меди; для предохранения виноградников от милдью (пероноспора) их опрыскивают бордосской жидкостью, представляющей собой смесь раствора сульфата меди(II) с известковым молоком.

СЕРЕБРО Ag

Серебро в природе почти всегда встречается в виде соединений с серой, редко как чистый сульфид серебра(I), *аргентит* Ag_2S , а чаще в смеси с другими сульфидами, особенно с сульфидами свинца, меди, сурьмы и мышьяка, например в *прустите* (стр. 442), в *пираргирите* и в содержащих серебро *тетраэдритах* (стр. 450). В галените (PbS) почти всегда содержится сульфид серебра(I) (до 1%). Серебро присутствует также и в медных рудах. Редко встречаются в природе *кераргирит* AgCl , *бромаргирит* AgBr и *дискразит* Ag_2Sb . В Румынии серебряные руды добывают в тех же районах, где и золото (см. стр. 692).

Металлическое серебро. Для получения серебра, помимо собственно серебряных руд, применяют также свинец, полученный из содержащего серебро галенита (стр. 535). Старый способ выделения серебра из этой руды (способ Паттинсона, 1833) основан на взаимной нерастворимости свинца и серебра в твердом состоянии (см. рис. 171, стр. 587). При охлаждении расплавленного сплава сначала на его поверхности собираются кристаллы чистого свинца, которые удаляют большими черпаками с отверстиями. Когда температура понизится до 304° , затвердевает эвтектическая смесь, содержащая 2,5% серебра. Эвтектику подвергают купелированию, одному из самых старых металлургических процессов, состоящему в продувании струи воздуха над расплавленным металлом. Купелирование ведут до тех пор, пока весь свинец перейдет в свинцовый глет и останется почти чистое серебро (95%).

Другой метод (Паркеса, 1855), единственный применяемый в настоящее время, состоит в добавлении небольшого количества цинка (1—2%) в расплавленный свинец, содержащий серебро. Свинец и цинк растворяются друг в друге только при температурах выше 935° . При более низкой температуре цинк выделяется в виде пены, содержащей все серебро в виде смешанных кристаллов. При окислительном плавлении этого сплава при температуре 750° цинк переходит в окись. Иногда серебро добывают из руд, содержащих Ag_2S , растворяя их в цианиде натрия (см. далее). Полученное техническое серебро можно рафинировать электролитическим путем.

Серебро — блестящий белый металл. После золота он самый тягучий среди металлов. Серебро мягче меди, но тверже золота. Из всех металлов у серебра самая высокая тепло- и электропроводность (см. стр. 206).

Серебро непосредственно с кислородом не соединяется, но в расплавленном состоянии оно растворяет довольно большое количество кислорода, который при затвердевании расплава выделяется с такой силой, что происходит разбрызгивание серебра. Поэтому чистое серебро нельзя разливать в формы, однако сплавы его разливать можно. Серебро обладает большим сродством к сере. Под действием влажного сероводорода поверхность серебра чернеет, так как образуется Ag_2S . Свободные галогены при комнатной температуре медленно соединяются с серебром.

В соответствии с отрицательным окислительным потенциалом (стр. 229) и нерастворимостью галогенидов серебро не растворяется в разбавленных растворах галогеноводородных кислот, но немного растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием комплексного соединения между AgCl и HCl . Кислоты — окислители, например концентрированная серная кислота и даже разбавленная азотная кислота растворяют серебро с выделением соответственно SO_2 и NO (см. стр. 385 и 421). Расплавленные щелочи не действуют на серебро. Цианид натрия в присутствии воздуха растворяет серебро так же, как и золото, с образованием комплексного соединения (стр. 692). Почти все металлы осаждают металлическое серебро из растворов его солей. При встряхивании раствора нитрата серебра со ртутью осаждается серебро, дающее, однако, с ртутью амальгаму.

Благодаря своей устойчивости к действию химических агентов серебро используют для изготовления украшений, предметов домашнего обихода, медицинских инструментов и химической аппаратуры. Для этих целей, а также для чеканки монет обычно используют сплавы серебра, содержащие 10—50% меди (см. стр. 587). Поверхностное серебряное покрытие предметов, изготовленных из меди или латуни, производят либо электролитически (стр. 597), либо покрывая их прочно удерживающимся слоем амальгамы серебра, а затем удаляют ртуть нагреванием. Большое количество серебра используют для изготовления зеркал (стр. 599) и в фотографии. Для сварки серебром применяют сплав Ag , содержащий немного Cu и Zn .

Соединения серебра. В огромном большинстве своих соединений серебро — *одновалентный* элемент и лишь в некоторых из них он *двух-* и *трехвалентен*.

Окись серебра Ag_2O буро-черного цвета осаждается при введении ионов OH^- в раствор, содержащий ионы Ag^+ . Возможно, что как промежуточный

продукт при этом образуется гидроксид серебра $\text{Ag}(\text{OH})$, которую, однако, выделить не удастся. Хотя оксид серебра и не растворяется в воде, тем не менее ее водная суспензия дает четко выраженную основную реакцию, что доказывает присутствие гидроксида серебра. Оксид (соответственно гидроксид) серебра(I) — сильное основание; соли серебра в водных растворах не гидролизуются, поэтому дают нейтральную реакцию.

Кристаллическое строение Ag_2O подобно строению Cu_2O (стр. 683). При нагревании Ag_2O легко разлагается на элементы (стр. 317 и 597). Оксид серебра — сильный окислитель, например, по отношению к перекиси водорода (стр. 340) и некоторым органическим веществам.

Оксид серебра(I) растворяется в растворе аммиака с образованием бесцветного растворимого комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (стр. 714). Спустя некоторое время из этого раствора осаждается темный осадок *нитрида серебра* Ag_3N , чрезвычайно взрывчатого даже во влажном состоянии.

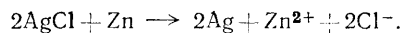
Фторид серебра AgF белого цвета получается взаимодействием Ag_2O и водного раствора HF ; в отличие от остальных трех галогенидов он легко растворяется в воде. Фторид серебра, как и фториды щелочных металлов, из растворов, содержащих избыток HF , выделяется в виде гидрофторида (стр. 354).

Хлорид, бромид и иодид серебра AgCl , AgBr и AgI отличаются очень слабой растворимостью в воде и в разбавленных кислотах (см. стр. 264). Обработкой раствора, содержащего ионы Ag^+ (например, раствора нитрата серебра), ионами Cl^- , Br^- и I^- эти галогениды осаждаются в виде хлопьев. Такие реакции имеют большое значение в аналитической химии.

Галогениды серебра плавятся при относительно низких температурах (т. пл. 435, 455, 434 и 552°, с разл.). Хлорид серебра кипит при 1554°.

Хлорид серебра имеет белый цвет; бромид выпадает из раствора в виде белого осадка, который становится желтым после выдерживания в соприкосновении с раствором; иодид окрашен в желтый цвет. Хлорид серебра растворяется в растворе аммиака, с которым дает комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При подкислении раствора азотной кислотой вновь осаждается AgCl . Таким же образом, но труднее растворяется в аммиаке AgBr , в то время как AgI не растворяется (ввиду очень низкого произведения растворимости). AgI растворяется (как и два других галогенида) в растворе цианида натрия, так как комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, который при этом получается, намного устойчивее. Хлорид серебра растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием комплекса $\text{H}[\text{AgCl}_2]$. Он также растворяется в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов. Аналогично ведут себя и остальные галогениды серебра.

Несмотря на ничтожную растворимость в воде, хлорид серебра в виде водной суспензии восстанавливается цинковой пылью до металлического серебра, которое таким образом получают в очень чистом состоянии в виде тонкого порошка («молекулярное серебро»):



Для выделения серебра из его сплава последний растворяют в азотной кислоте; из полученного раствора при добавлении соляной кислоты осаждают хлорид серебра, который затем восстанавливают по вышеприведенной реакции до серебра.

Фторид, хлорид и бромид серебра кристаллизуются в решетке хлорида натрия. Иодид серебра встречается в двух модификациях: одна из них — β -модификация гексагональной системы с решеткой вюрцита, устойчивая при температуре до 146°, а другая — α -модификация кубической системы с решеткой цинковой обманки, устойчивая при более высоких температурах. Переход одной модификации в другую при 146° происходит мгновенно и обратимо. Устойчивая форма при высокой температуре характеризуется исключительно высокой электропроводностью, которая оказалась ионного характера. При 146° электропроводность α -формы составляет $1,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тогда как электропроводность β -формы при той же температуре равна лишь $0,00034 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ср.

с данными на стр. 206). Исследования при помощи рентгеновских лучей показали, что в α -модификации ионы I^- , имеющие большой объем, дают плотную упаковку (решетку), в пустотах которой ионы Ag^+ свободно перемещаются и не связаны с какими-либо определенными положениями. Следовательно, эти ионы ведут себя так, как будто они находятся в жидком состоянии. При нагревании кристалла AgI до 146° внезапно происходит новое распределение иодид-ионов в решетке, и одновременно плавится решетка ионов Ag^+ ; решетка ионов I^- сохраняет свою устойчивость до температуры плавления (555°), при которой и она распадается.

Под действием света галогениды серебра разлагаются на элементы. Хлорид серебра на свету сначала окрашивается в фиолетовый, а затем в зеленоватый цвет благодаря образовавшемуся тонкоизмельченному порошку серебра. Бромид и иодид еще более чувствительны.

На этой фотохимической реакции основана *фотография*. В производстве фотопленки, фотографических пластинок и фотографической бумаги исходят из раствора бромида калия, содержащего желатину, в которую добавляют раствор нитрата серебра. Бромид серебра сначала осаждается в коллоидной, очень тонкой дисперсной форме. После выдерживания при более высокой температуре (конечно, в темноте), когда коллоидные частицы $AgBr$ коагулируют в виде одинаковых гранул, равномерно распределенных в желатине и особенно чувствительных к свету, эту суспензию разливают в виде тонкого слоя на бумагу или на целлулоидную пленку. На освещенных местах происходит разложение галогенида серебра с образованием очень мелких частиц серебра, невидимых невооруженным глазом. При слабом освещении или при короткой экспозиции на свету число этих частиц пропорционально интенсивности падающего света. Таким образом, в чувствительном слое желатины, содержащей бромид серебра, образуется *скрытое изображение*. Для того чтобы это изображение стало видимым, пластинку или пленку подвергают *проявлению*, которое состоит в обработке раствором, содержащим восстановитель, обычно какое-либо органическое вещество (гидрохинон, *n*-аминофенол или метол). Осаждение металлического серебра, происходящее в этих условиях, начинается вокруг невидимых частиц серебра скрытого изображения, которые служат центрами кристаллизации. Поэтому чувствительный слой в начале проявления чернеет в ранее освещенных местах. Когда достигается необходимая степень почернения, пластинку или бумагу переносят в ванну для *фиксации*, где растворяется невосстановленный бромид серебра, который также перешел бы в металлическое серебро, если бы продолжалось проявление. Фиксацию проводят в растворе тиосульфата натрия (стр. 711), дающего очень легко растворимые комплексы, например $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$. Таким образом получают *негатив*, на котором светлые места сфотографированного предмета выглядят черными. Для перехода к *позитиву*, т. е. обычной фотокарточке, приступают к *копированию негатива*, располагая его на бумаге с таким же светочувствительным слоем, как и использованный вначале; после освещения проявляют и снова фиксируют. Фотографические бумаги содержат либо только чувствительный слой $AgBr$, либо смеси $AgBr$ с $AgCl$.

Эмульсия $AgBr$ более чувствительна к свету с короткой длиной волны (синий, фиолетовый и особенно ультрафиолетовый), чем к желтому или красному. Поэтому синие предметы получаются светлых тонов, а красные — темных. Человеческий глаз, наоборот, желтые и красные цвета воспринимает как более светлые. Путем добавления органических красителей повышается *чувствительность* фотографического слоя к свету с большой длиной волны, и таким образом получают *ортохроматические* пленки или пластинки, на которых зеленый цвет появляется таким, как его воспринимает глаз, и соответственно *панхроматические*, чувствительные и к красному цвету. Желатинобромидная эмульсия серебра чувствительна к действию рентгеновских лучей, а также к излучению радиоактивных элементов.

С кислородными кислотами серебро дает устойчивые соли, кристаллизующиеся без кристаллизационной воды. Наиболее широко распространенную соль серебра — *нитрат серебра* $AgNO_3$ — получают непосредственно растворением металлического серебра в азотной кислоте. Он представляет собою бесцветные кристаллы ромбической системы, несколько гигроскопичные и легко растворяющиеся в воде. Нейтральный водный раствор обладает горьким металлическим вкусом. Многие органические вещества восстанавливают нитрат серебра до металла, поэтому он и окрашивает кожу в черный цвет. Тоже бесцветны, но труднее растворимы в воде *сульфат серебра* Ag_2SO_4 , который получают непосредственным растворением металлического серебра в концентрированной серной кислоте, и *ацетат серебра* CH_3COOAg , получаемый растворением карбоната серебра в уксусной кислоте.

Другие известные соли серебра не растворяются в воде, и их получают осаждением из растворов нитрата серебра растворами, содержащими соответствующие анионы. *Карбонат серебра* Ag_2CO_3 — осадок желтого цвета, который при слабом нагревании разлагается с выделением двуокиси углерода. *Об ортофосфате серебра* Ag_3PO_4 , не растворяющемся в разбавленных кислотах, см. стр. 437.

Бесцветный *цианид серебра* AgCN , очень похожий на галогениды (см. стр. 500), осаждают из растворов, содержащих ионы Ag^+ , добавлением ионов CN^- ; в воде и в разбавленных кислотах он не растворяется, но растворим в избытке раствора цианида щелочного металла с образованием бесцветных комплексных солей, например $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (см. стр. 714). Исследования с помощью рентгеновских лучей показали, что ион этой соли, а также ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ имеют линейное строение, как и подобные им комплексы одновалентной меди, обладающие тем же электронным строением (стр. 684).

Бесцветный *тиоцианат серебра* AgSCN осаждают введением ионов SCN^- в растворы, содержащие ионы Ag^+ ; полученный осадок, подобно цианиду, растворяется в избытке тиоцианата. При титровании растворов Ag^+ в присутствии сульфата железа(III) в качестве индикатора раствором тиоцианата калия известной концентрации в момент, когда будут осаждены все ионы Ag^+ , появляется красная окраска тиоцианата железа(III) (стр. 667) (метод Фольгарда для объемного определения серебра).

Сульфид серебра Ag_2S получается в виде черного осадка при пропускании сероводорода в раствор какой-либо соли серебра. Металлическое серебро при продолжительном действии сероводорода покрывается тонким черным слоем сульфида. Сульфид серебра(I) — наименее растворимая соль серебра. Ввиду очень низкого произведения растворимости (см. стр. 372) он не растворяется также и в минеральных кислотах, но растворим в растворе цианида натрия с образованием вышеприведенного комплекса, дающего раствор, в котором концентрация ионов Ag^+ еще ниже.

Соединения двух- и трехвалентного серебра. Из простых соединений, содержащих двухвалентное серебро, известны только фторид серебра и окись серебра(II). *Фторид серебра* AgF_2 черного цвета получают пропусканием фтора над тонкоизмельченным металлическим серебром. *Окись серебра* AgO получают анодным окислением солей серебра или окислением окиси серебра(I) озоном. Он имеет вид черного порошка, нерастворимого в воде, но растворяющегося в сильных кислотах, таких, как HClO_4 . Было также получено несколько комплексов двухвалентного серебра с органическими соединениями. Эти соединения, как и соли меди(II), имеют нечетное число электронов у атома серебра и, следовательно, являются парамагнитными. Рентгеноструктурные исследования показали, что четыре связи атома серебра в комплексах этого типа, как и у комплексов двухвалентной меди, находятся в одной плоскости (стр. 714).

Трехвалентное серебро известно только в виде комплексных соединений, таких, как $\text{K}[\text{AgF}_4]$ и некоторые другие более сложного строения.

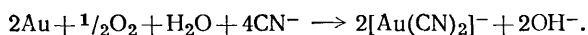
Соединения серебра почти лишены токсических свойств.

ЗОЛОТО Au

В природе золото обычно встречается в виде самородков и очень редко в виде теллуридов (например, в Трансильвании) (стр. 393), однако всегда сопровождаемых самородным золотом. Золото сопутствует кварцу (например, в Трансваале), пириту и другим сульфидам. Из этих первичных руд золото попадает в речные наносы, из которых долгое время добывался этот металл. В настоящее время этот источник в значительной степени истощен. В Румынии

золото встречается в Западных горах (Брад, Сэкэрэмб, Бая-де-Ареш) и в области Бая-Маре (Бэюц, Капник, Бая Сприе).

В золотоносных рудах большие самородки золота встречаются очень редко; обычно оно содержится в тонкоизмельченном виде в количестве от нескольких граммов до нескольких сотен граммов на тонну руды. Поэтому для извлечения золота необходимо применять химические методы. *Метод амальгирования* основан на способности золота легко соединяться со ртутью с образованием жидкого сплава, из которого ртуть удаляют перегонкой. Этот способ дает хорошие результаты лишь в том случае, когда частицы золота не слишком малы, так как подобные частицы не смачиваются ртутью и не соединяются с ней. *Цианидный метод*, широко применяемый в настоящее время, состоит в обработке минерала разбавленным раствором цианида натрия в присутствии воздуха, окисляющего золото до одновалентного состояния:



Образовавшийся комплекс — дицианоаурат(I) натрия — разлагают электролитически или добавлением гранулированного цинка; цинк осаждает золото и переходит в комплексный цианид. Затем избыток цинка удаляют кислотой.

Полученное таким образом золото обычно содержит серебро, которое удаляют нагреванием сплава с концентрированной серной кислотой (*аффинаж*), растворяющей только серебро независимо от его концентрации в сплаве. Азотная кислота, широко использовавшаяся с этой целью в прошлом, растворяет серебро только тогда, когда оно содержится в сплаве в количестве более $\frac{3}{4}$ по весу; если соотношение иное, то готовят сплав с соответствующим содержанием серебра (*квартация*). Часто рафинирование золота осуществляют электролитическим путем.

Чистое золото имеет желтый цвет; оно менее твердо, чем серебро (около 2,5 по минералогической шкале). Металл исключительно тягуч; из него можно изготовить фольгу толщиной 0,14 мк. По температуре кипения золото близко к серебру и меди (см. стр. 681); плотность золота 19,3 — это один из самых тяжелых металлов (см. стр. 657).

Золото — благородный металл; практически оно совершенно устойчиво по отношению к воде и воздуху (золотые украшения, найденные при раскопках в Уре и Халдее, прекрасно сохранились, в то время как медные предметы превратились в зеленый порошок). Сухие галогены на холоду не реагируют с золотом, а фтор соединяется с ним лишь при 300—400°. Хлорная вода, однако, растворяет золото с образованием *тетрахлорозолотой(III) кислоты* $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. В кислородных кислотах (азотной, серной), как разбавленных, так и концентрированных, золото растворяется только в присутствии какого-либо сильного окислителя (иодноватая кислота, MnO_2). Однако оно растворяется в смеси соляной и азотной кислот, в так называемой царской водке, причем также образуется тетрахлорозолотая(III) кислота. Образованием комплекса объясняют и легкое растворение золота в цианидах щелочных металлов.

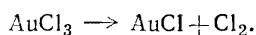
Поведение золота как благородного металла объясняется его очень низким окислительным потенциалом. Золото из растворов тетрахлорозолотой(III) кислоты осаждается в виде металла всеми остальными металлами, а также восстанавливающими ионами, например Fe^{2+} , Sn^{2+} , SO_3^{2-} , NO_2^- . Могут осаждать золото и многие восстановители, такие, как гидразин, гидросиламин, винная кислота и другие органические соединения. В определенных условиях с помощью этих реакций получают коллоидные растворы золота (стр. 547).

Золото широко применяется для изготовления украшений и в стоматологии. Для этих целей используют сплавы с медью, так как чистое золото — слишком мягкий металл.

В своих соединениях золото *одновалентно* и *трехвалентно*. Наиболее устойчивы обычно соединения трехвалентного золота. Простые ионы Au⁺ или Au³⁺ в растворе существовать не могут; комплексные соединения золота более устойчивы и почти все растворимы. Все соединения золота при прокаливании разлагаются, давая металлическое золото.

Соединения одновалентного золота. *Окись золота(I)* Au₂O получают при действии едкого кали на соединения Au(I), например K[AuBr₂], или на соединения Au(III) в присутствии какого-либо восстановителя. В этих условиях образуется студенистый осадок, возможно, соответствующий гидроокиси золота(I), который при высушивании на холоду переходит в серо-фиолетовый Au₂O. Эта окись в воде совершенно не растворяется. При температуре приблизительно 200° она начинает выделять кислород.

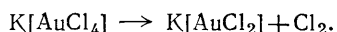
Хлорид золота AuCl получают нагреванием хлорида золота(III) при температуре примерно 185°:



Однако в чистом виде хлорид золота(I) получить трудно, так как при несколько более высокой температуре он разлагается на золото и хлор. AuCl окрашен в желтый цвет; хотя он и не растворяется в воде, тем не менее вода разлагает его при обычной температуре:

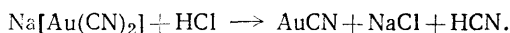


Хлорид золота(I) легко растворяется в хлоридах щелочных металлов с образованием комплексных солей, например Na[AuCl₂]. Эти соли легче получают при нагревании солей тетрахлорозолотой(III) кислоты:



Иодид золота AuI — порошок лимонно-желтого цвета; он менее устойчив, чем хлорид; получается во всех реакциях, при которых следовало бы ожидать образования иодида золота AuI₃, например при обработке окиси золота(III) иодистоводородной кислотой [ср. с иодидом меди(II), стр. 685].

Цианид золота AuCN желтого цвета образуется, подобно иодиду, во всех реакциях, в которых должен получаться неизвестный цианид золота(III). Вследствие полной нерастворимости AuCN не разлагается ни водой, ни разбавленными кислотами, ни сероводородом. Поэтому при подкислении цианоаурата(I) натрия осаждается цианид золота(I):



Дицианоаураты(I) калия и натрия образуются, как выше было показано, при действии металлического золота на цианиды щелочных металлов в присутствии кислорода или лучше перекиси водорода. Эти комплексы являются наиболее устойчивыми соединениями одновалентного золота. В воде они дают бесцветные растворы. Известны также комплексы, в которых одновалентное золото входит в катион. Однако эти соединения менее устойчивы, чем приведенные выше ацидокомплексы. Координационное число одновалентного золота в комплексных соединениях равно 2. Рентгеноструктурные исследования показали, что две связи атома золота в этих комплексах находятся на одной и той же прямой.

Соединения трехвалентного золота. *Окись золота(III)* и *гидроокись золота(III)*. При обработке раствора тетрахлорозолотой(III) кислоты едким натром выпадает буро-кирпичный осадок гидроокиси золота(III), удерживающий много воды и щелочи. После удаления щелочи разбавленными кислотами и высушивания над окисью фосфора (V) получают бурый порошок состава AuO(OH). Этот порошок растворяется как в концентрированных кислотах,

так и в щелочах, следовательно, он обладает амфотерным характером. Ввиду того что кислотный характер выражен более сильно, соединение было названо *золотой кислотой*, а соответствующие соли, такие, как $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$, — *ауратами*.

Безводный *хлорид золота* $AuCl_3$ лучше всего получать действием хлора на золотую фольгу при 200° . При этой температуре хлорид золота(III) возгоняется в токе хлора и осаждается в виде красных иголок. В парообразном состоянии при $150\text{--}260^\circ$ хлорид золота(III) имеет удвоенный молекулярный вес Au_2Cl_6 (аналогично Au_2Br_6).

Строение этих димерных молекул подобно строению димера Al_2Cl_6 (стр. 569), однако различие состоит лишь в том, что четыре ковалентные связи у золота находятся в одной и той же плоскости. Следовательно, все атомы, входящие в состав молекулы, находятся в той же плоскости.

Хлорид золота(III) с водой дает красно-бурый раствор, в котором он находится в виде комплексной кислоты $H_2[AuCl_3O]$. При подкислении этого раствора соляной кислотой или растворением $AuCl_3$ в соляной кислоте получают тетрахлорозолотую(III) кислоту, которая, как уже было отмечено, образуется и при растворении золота в царской водке; упариванием раствора получают кислоту в твердом состоянии.

Тетрахлорозолотая(III) кислота $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ — самое доступное из всех соединений золота; она кристаллизуется в виде длинных иголок желтого цвета, гигроскопичных во влажном воздухе; растворяется, как и ее соли щелочных металлов, в воде, спирте и эфире.

Простой *цианид золота(III)*, как уже было отмечено, неустойчив. При обработке раствора тетрахлорозолотой(III) кислоты цианидом калия осадок не выпадает, а при упаривании раствора получается бесцветный *тетрацианоаурат(III) калия* $K[Au(CN)_4] \cdot aq$. Эта комплексная соль при нагревании сначала дегидратируется, а затем разлагается на *дицианоаурат(I) калия* и циан $(CN)_2$.

Координационное число золота(III) в комплексных соединениях равно 4. Рентгеноструктурные исследования показали, что четыре связи атома золота в этих комплексах, как и у комплексов $Cu(II)$, $Ag(II)$, $Ni(II)$ и $Pt(II)$ (см. стр. 685 и 714), находятся в одной плоскости. По данным квантовомеханических расчетов плоскостная структура этих комплексов вызвана тем, что орбитали (гибридизированные), дающие ковалентные (или координационные) связи, принадлежат двум разным оболочкам. У атома золота эти орбитали следующие:

| | | | | | | | | | |
|------------|---|---|----|----|----|----|--|----|----|
| Оболочки: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5s | 5p | 5d | 6s | 6p |
| Электроны: | 2 | 8 | 18 | 32 | 2 | 6 | 8 + 2 | 2 | 4 |
| | | | | | | | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}$ Участвуют в образовании связи | | |

В комплексах $Cu(I)$ и $Au(I)$ с координационным числом 2 две связи у центрального атома находятся на одной и той же прямой. В их образовании участвуют две орбитали s и p из одной и той же оболочки, причем в этой оболочке заняты только эти две орбитали (четыре электрона). У других элементов две ковалентные связи образуют угол (например, H_2O , H_2S , $SnCl_2$ и др.), так как хотя орбитали и принадлежат одной и той же оболочке, однако в этой оболочке содержатся также и не участвующие в образовании связей электроны (неподеленные пары электронов), делающие невозможным линейное расположение связей; в этом случае центральный атом имеет конфигурацию инертного газа.

Комплексные соединения $Cu(I)$ и $Au(I)$ с координационным числом 4 имеют у центрального атома четыре тетраэдрически расположенные связи. В этом случае четыре орбитали принадлежат одной и той же оболочке и центральный атом имеет конфигурацию инертного газа.

Соли Au(III) с кислородными кислотами (азотной, серной) устойчивы лишь в концентрированных растворах соответствующих кислот. При разбавлении

водой происходит гидролиз и осаждается гидроксид золота(III), что говорит о его очень слабом основном характере.

По этой причине неустойчив и *сульфид золота* Au_2S_3 , который невозможно получить из растворов. Au_2S_3 получают только сухим путем в виде черного аморфного порошка, который при 200° разлагается на элементы. Если пропускать сероводород в кипящий раствор какого-либо соединения $Au(III)$, то осаждается металлическое золото. (*Сульфид золота* Au_2S , полученный косвенным путем, окрашен в черно-бурый цвет и нерастворим.)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Таблица 89

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Температура плавления, $^\circ C$ | Температура кипения, $^\circ C$ | Плотность | Валентность |
|---------------|---------|--------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------|
| 30 | Цинк | Zn | 65,37 | 419,4 | 906 | 7,1 | II |
| 48 | Кадмий | Cd | 112,40 | 320,9 | 767 | 8,6 | II |
| 80 | Ртуть | Hg | 200,59 | -38,84 | 356,95 | 13,6 | I, II |

Атомы трех элементов побочной подгруппы II группы — *цинка, кадмия и ртути* — имеют по два электрона во внешней подоболочке. Только эти электроны участвуют в образовании химических связей, поэтому цинк, кадмий и ртуть максимально двухвалентны.

Электроны подоболочки, находящейся непосредственно под внешней подоболочкой (*d*-орбитали, полностью занятые электронами), не участвуют в образовании химических связей. Поэтому элементы побочной подгруппы II группы ведут себя как элементы главных подгрупп и отличаются от элементов других побочных подгрупп, характеризующихся именно тем, что их валентные электроны находятся в двух оболочках, имеющих различные квантовые числа. Так, например, элементы побочной подгруппы I группы хотя и имеют полностью занятые орбитали предпоследних подоболочек (*3d* у *Cu*, *4d* у *Ag* и *5d* у *Au*), все же могут использовать электроны этих орбиталей для образования химических связей в соединениях с более высокой валентностью, чем единица. Неучастие этих орбиталей в образовании химических связей у элементов побочной подгруппы II группы вызвано зарядом ядра, который больше на единицу по сравнению с элементами побочной подгруппы I группы. Удаление третьего электрона из полностью занятой подоболочки потребовало бы в данном случае слишком много энергии.

В соответствии с электронной конфигурацией ионы элементов побочной подгруппы II группы бесцветны и диамагнитны.

Элементы главной подгруппы II группы характеризуются низкими температурами плавления и кипения, снижающимися от цинка к ртути. Среди всех металлов у ртути самая низкая температура плавления и кипения — свойство, которое объясняется слабой склонностью пары валентных электронов к образованию металлических связей. Окислительный потенциал ртути отрицателен (см. стр. 229), но больше потенциала золота, поэтому и благородный характер ртути менее выражен, чем у золота — соседа ртути по периодической системе. У цинка и кадмия, наоборот, потенциалы окисления положительны, и эти элементы проявляют большую склонность к образованию ионов. В этом отношении цинк и кадмий в отличие от ртути имеют некоторое сходство с элементами главной подгруппы II группы, особенно с магнием (сульфаты этих элементов изоморфны).

Сродство к кислороду намного сильнее у элементов побочной подгруппы II группы, чем у соответствующих элементов побочной подгруппы I группы, но слабее, чем у элементов соседней главной подгруппы III группы. Окиси элементов побочной подгруппы II группы, как и у большинства тяжелых

металлов, окрашены (хотя окись цинка окрашивается только при нагревании). Сульфиды, также окрашенные (кроме белого сульфида цинка), в отличие от сульфидов щелочноземельных металлов (стр. 370, 622) не растворяются в воде.

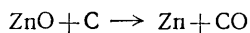
Большинство простых растворимых соединений цинка и кадмия являются ионными соединениями. Ртуть, наоборот, обладает исключительной склонностью к образованию ковалентных связей.

Элементы побочной подгруппы II группы дают комплексы средней устойчивости с координационными числами 3 и 4.

ЦИНК Zn

Распространенность в природе. Самыми важными рудами цинка являются *цинковая обманка* ZnS и *смитсонит* $ZnCO_3$. Часто встречается также *галмей* (*каламин*) $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$. Цинковые руды широко распространены. В Румынии цинковые руды встречаются в Бэице (Бихор), Валя-Рошие, Вэратеке, Капнике, Бэуце (Бая-Маре) и в горах Родна.

Металлический цинк. Для получения цинка можно восстановить его карбонат непосредственно углем, так как при нагревании легко выделяется двуокись углерода и образуется окись цинка. Сульфид необходимо сначала обжигать на воздухе для того, чтобы превратить его в окись (стр. 374). Восстановление окиси цинка углем



требует относительно высокой температуры (1100—1300°), что объясняется большой теплотой образования окиси (стр. 596). Температура реакции выше точки кипения цинка, поэтому происходит дистилляция цинка из смеси. Восстановление окиси цинка углем производят в больших ретортах из огнеупорного кирпича, а пары цинка конденсируются в сосудах, изготовленных из листового железа. При температуре сосудов до 420° цинк осаждается в них в виде *цинковой пыли* (с большим или меньшим содержанием ZnO); при температуре выше точки плавления цинк конденсируется и собирается в виде расплава. Цинковую пыль нельзя непосредственно переплавлять на цинк, так как частицы, из которых она состоит, покрыты тонким слоем окиси; поэтому ее добавляют к руде, которую подвергают восстановлению.

Цинк представляет собою металл синеваато-серого цвета. Металлический блеск его на воздухе быстро исчезает вследствие образования окисной пленки, предохраняющей от дальнейшего окисления. При обычной температуре цинк — довольно хрупкий металл, но при 100—150° становится тягучим и его можно прокатывать в листы. При температуре выше 200° он становится настолько хрупким, что его можно в ступке растереть в порошок. Твердость цинка мала (2,5).

При нагревании на воздухе цинк горит зеленоваато-синим пламенем с образованием ZnO . При высокой температуре (красное каление) цинк разлагает пары воды и двуокись углерода (стр. 483) и тоже переходит в ZnO . С галогенами в присутствии влаги цинк реагирует даже на холоду; с сероводородом он взаимодействует тоже при обычной температуре, однако образующийся на поверхности нерастворимый слой ZnS предохраняет от дальнейшего воздействия. Смесь цинковой пыли с порошком серы при сжигании реагирует с образованием ZnS и выделением большого количества тепла и света (стр. 23). С водой на холоду цинк не реагирует (стр. 237); цинк обладает положительным окислительным потенциалом (стр. 229) и легко растворяется в кислотах с образованием ионов Zn^{2+} . Цинк также растворяется и в щелочах с выделением водорода и образованием цинкатов.

Металлический цинк находит широкое применение, особенно в виде листового цинка. В больших количествах он используется для покрытия

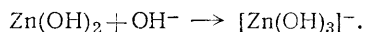
листовой стали, стальной проволоки, а также стальных труб с целью защиты их от коррозии. Хотя таким образом обработанные предметы и называют «гальванизированными», обычно их погружают в расплавленный цинк (после предварительной очистки поверхности от окисей путем погружения в разбавленную серную кислоту — «травления»). Широко используются предметы из цинкового литья. Важнейшим сплавом цинка является латунь (стр. 683). В лаборатории и в промышленности цинк используют как восстановитель.

Соединения цинка. Во всех своих соединениях цинк — *двухвалентный* элемент.

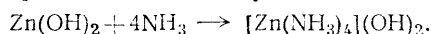
Оксид цинка ZnO в промышленности получают в виде белого порошка сжиганием металлического цинка. В природе он встречается в виде *цинкита*, который окрашен в красноватый цвет содержащейся в нем изоморфной окисью марганца. Оксид цинка кристаллизуется в решетке вюрцита.

При нагревании оксид цинка приобретает интенсивно желтый цвет, но при охлаждении вновь становится белой. В воде ZnO не растворяется, однако в кислотах и основаниях растворяется легко. Под названием *цинковых белил* оксид цинка широко используется как пигмент для изготовления масляных красок. Цинковые белила дают покрытия высокого качества и по сравнению со свинцовыми белилами (стр. 488) обладают тем преимуществом, что не чернеют под действием H_2S .

При добавлении щелочей к растворам солей цинка выпадает гидроокись цинка $Zn(OH)_2$ в виде белого объемистого осадка. Этот осадок растворяется как в кислотах, так и в избытке щелочей с образованием *цинкатов*; эта реакция характерна также для $Sb(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и других гидроокисей (см. стр. 452, 565):



Следовательно, гидроокись цинка имеет амфотерный характер. Она растворяется также в растворе аммиака с образованием аммиачных комплексов:



При обработке растворов солей цинка аммиаком сначала осаждается $Zn(OH)_2$, который затем растворяется в избытке аммиака с образованием солей приведенного выше комплексного иона.

Бесцветный *хлорид цинка* $ZnCl_2$ получают растворением металлического цинка, окиси или сульфида цинка в соляной кислоте. При упаривании этих растворов выделяется хлорид цинка в виде кристаллических гранул белого цвета, плавящихся при 262° и при охлаждении затвердевающих в полупрозрачную массу. Хлорид цинка (точно так же, как и хлориды Cd , Fe , Co , Ni , Mn и Mg) кристаллизуется в слоистой решетке, слои которой идентичны со слоями CdI_2 и PbI_2 (стр. 121); в отличие от этих галогенидов (в которых атомы галогенов имеют гексагональное расположение), атомы хлора в $ZnCl_2$ образуют кубическую решетку, в пустотах которых расположены ионы Zn^{2+} . Кристаллы $ZnCl_2$ сильно расплываются на воздухе, постепенно переходя в концентрированный раствор. Несмотря на это, хлорид цинка кристаллизуется при комнатной температуре из водного раствора без кристаллизационной воды. Хлорид цинка растворяется в воде с выделением большого количества тепла ($15,6$ ккал/моль). Из-за такого свойства к воде его часто используют как обезвоживающее средство. В водном растворе хлорид цинка гидролизуются и поэтому имеет слабоокислую реакцию. В этом растворе окиси некоторых металлов растворяются с образованием основных хлоридов; на этом свойстве основано его применение при пайке для очистки поверхности металлов. Хлорид цинка легко растворяется в спирте.

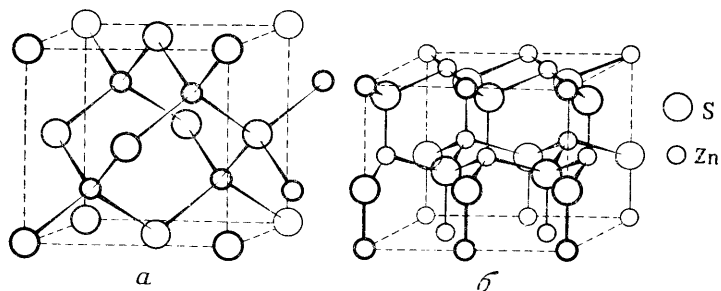
Бромид цинка $ZnBr_2$ и *йодид цинка* ZnI_2 очень похожи на хлорид, но йодид желтого цвета. *Фторид цинка* ZnF_2 имеет решетку рутила и очень плохо растворяется в воде.

Из солей кислородных кислот (бесцветных, если их анион не окрашен) легко растворяются в воде *нитрат цинка* $Zn(NO_3)_2$, образующий бесцветные безводные кристаллы или кристаллы с 3, 6 или 9 молекулами воды, *сульфат цинка* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, изоморфный с сульфатом магния, и *ацетат цинка* $Zn(O_2CCH_3)_2$. Эти соли получают растворением металлического цинка или его окиси в соответствующих кислотах.

Цинк менее склонен к образованию комплексов, чем медь (за исключением образования вышеупомянутых солей с основаниями — цинкатов). Хлорид цинка с галогенидами щелочных металлов и аммония дает растворимые *тетра-хлороцинкаты*, например $(NH_4)_2[ZnCl_4]$. Соли цинка образуют также и растворимые аммиачные комплексы с двумя или четырьмя молекулами аммиака, например $[ZnCl_2(NH_3)_2]$ и $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$.

Первый из этих комплексов неэлектролит, и в нем атом цинка связан четырьмя ковалентными связями с двумя атомами хлора и двумя атомами азота. Все восемь электронов, образующих связи в этих комплексах, принадлежат той же оболочке (одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали), поэтому связи имеют тетраэдрическое направление в отличие от подобных соединений палладия и платины, имеющих плоскостное строение (стр. 678).

Карбонат цинка $ZnCO_3$ встречается в природе в виде минерала смитсонита тригонально-ромбической системы, изоморфного с кальцитом (стр. 129). Этот природный карбонат обычно окрашен содержащимся в нем изоморфным



Р и с. 186. Кристаллическая структура цинковой обманки (а) и вюрцита (б) ZnS .

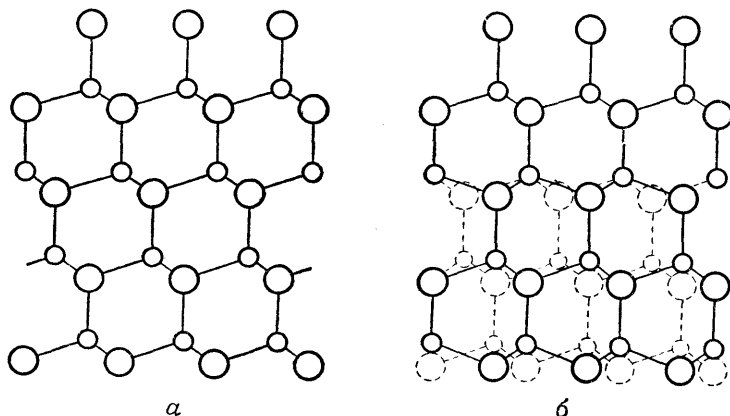
карбонатом железа. Карбонат цинка можно получить из водных растворов солей цинка осаждением раствором гидрокарбоната натрия с одновременным введением двуокиси углерода. При 150° карбонат цинка начинает выделять двуокись углерода. Вода вследствие гидролиза превращает его в основной карбонат.

Цианид цинка $Zn(CN)_2$ выпадает в виде белого осадка при добавлении $NaCN$ к растворам солей цинка. Он растворяется в избытке реактива с образованием $Na[Zn(CN)_3]$ и $Na_2[Zn(CN)_4]$.

Сульфид цинка ZnS , белого цвета, в кристаллическом виде встречается в природе обычно как цинковая обманка, значительно реже в форме вюрцита (природные минералы часто содержат примеси железа и поэтому окрашены в темный цвет). Сульфид цинка получают в виде мелкого аморфного белого осадка пропусканием сероводорода в раствор соли цинка или добавлением сульфида аммония. По первой из этих реакций полное осаждение происходит лишь в присутствии достаточного количества ионов ацетата для нейтрализации образующейся минеральной кислоты. Свежеосажденный сульфид цинка легко растворяется в минеральных кислотах, однако постепенно его растворимость снижается, возможно, в результате кристаллизации. Свежеполученный осадок легко дает коллоидные суспензии в водном растворе сероводорода. Аморфный сульфид цинка при нагревании с сероводородной водой под давле-

нием переходит в цинковую обманку, а при сухом нагревании в токе водорода или сероводорода — в вюрцит. Эта последняя модификация устойчива при высокой температуре. Температура превращения равна 1020° .

Цинковая обманка, кристаллизующаяся в кубической системе, и вюрцит, кристаллизующийся в гексагональной системе, являются интересными примерами полиморфизма. В обеих модификациях непосредственные соседи атомов одни и те же (как и у SiO_2 , стр. 510); каждый атом цинка окружен тетраэдрически четырьмя атомами серы и каждый атом серы также четырьмя атомами цинка (рис. 186). Расстояние $\text{Zn} - \text{S}$ в обеих модификациях равно $2,35 \text{ \AA}$. Плотность цинковой обманки в пределах ошибок опытов равна плотности вюрцита (4,09). Различие между решетками цинковой обманки и вюрцита состоит в расположении слоев атомов. В решетке цинковой обманки атомы серы имеют плотную кубическую упаковку, в которой имеются три одинаковых слоя, кристаллографически по-разному расположенных в порядке 1,2,3, 1,2,3 (стр. 127); атомы



Р и с. 187. Вертикальные сечения через структуры цинковой обманки (а) и вюрцита (б).

цинка, имеющие меньший объем, расположены в октаэдрических пустотах (рис. 162, стр. 567) этой решетки, занимая половину пустот. В решетке вюрцита с плотной гексагональной упаковкой атомов последовательность двух типов слоев — 1,2,1,2, причем атомы цинка занимают то же количество тетраэдрических пустот. Плотная кубическая упаковка может быть превращена в плотную гексагональную упаковку скольжением некоторых слоев атомов по отношению к другим слоям, как это видно на рис. 187.

Смесь сульфида цинка с сульфатом бария, которая образуется при обработке сульфида бария раствором сульфата цинка, используют под названием *литопона* в качестве белого пигмента при изготовлении красок.

КАДМИЙ Cd

Сульфид кадмия в природе часто сопровождает сульфид цинка. При описанной выше металлургической обработке (стр. 696) сульфида цинка кадмий дистиллируется при более низкой температуре, чем цинк, поэтому кадмий находится в цинковой пыли, отгоняющейся вначале.

Между цинком и кадмием существует большое сходство, поэтому целесообразно рассмотреть разницу между этими двумя элементами, которая в основном обусловлена более электроположительным характером кадмия. В первую очередь необходимо отметить низкие температуры плавления и кипения кадмия (стр. 695); кадмий в вакууме начинает возгоняться приблизительно при 160° . Окислительный потенциал кадмия более отрицателен, чем у цинка, который осаждает кадмий из растворов его солей. Кадмий, как и цинк, растворяется в кислотах, однако в щелочах не растворяется.

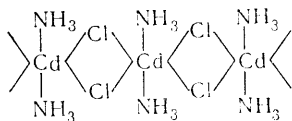
Оксид кадмия CdO получается при горении металлического кадмия; представляет собой порошок бурого цвета, который при прокаливании в токе кислорода переходит в кубические кристаллы темно-красного цвета, кристаллизующиеся в решетке NaCl . При температуре около 700° оксид кадмия начинает возгоняться, а при более высокой температуре разлагается с выделением кислорода. Этим оксид кадмия отличается от окиси цинка и приближается к окиси ртути. Вследствие этого оксид кадмия легко восстанавливается в токе водорода при температуре около 300° до металла.

Гидроокись кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, белый порошок, осаждающийся при обработке растворов солей кадмия щелочами; в избытке реактива она не растворяется и, следовательно, не обладает амфотерными свойствами окиси цинка. В аммиаке $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием комплекса. Гидроокись кадмия кристаллизуется в слоистой решетке гидроокиси магния; подобную же решетку имеют иодиды кадмия и свинца (стр. 121).

Галогениды кадмия бесцветны и легко растворяются в воде (за исключением фторида, который плохо растворяется). *Хлорид кадмия* и *бромид кадмия* образуют кристаллы, содержащие кристаллизационную воду; *фторид* и *иодид* известны только в безводном состоянии. Определениями молекулярных весов в растворах было найдено, что галогениды кадмия обладают склонностью к образованию аутокомплексов, например три молекулы CdI_2 дают растворимую комплексную соль $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$. Поэтому во время электролиза большая часть кадмия перемещается к аноду.

Для галогенидов и других соединений кадмия характерна большая склонность к образованию *комплексов*, чем для соединений цинка. Галогениды кадмия с галогенидами щелочных металлов дают двойные галогениды, среди которых преобладают галогениды типов $\text{M}[\text{CdX}_3]$ и $\text{M}_2[\text{CdX}_4]$ с координационными числами три и четыре. Тот же состав имеют и растворимые *комплексные цианиды кадмия*, более устойчивые, чем двойные галогениды. Их получают обработкой растворов солей кадмия цианидами щелочных металлов с последующим растворением белого осадка $\text{Cd}(\text{CN})_2$ в избытке реактива.

Растворы солей кадмия с аммиаком дают комплексные соли, содержащие бесцветные катионы $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, аналогичные аммину двухвалентной меди (см. стр. 686). Этим объясняется тот факт, что избыток аммиака с растворами солей кадмия, как и с солями меди(II), не дает осадка. Кроме того, CdCl_2 образует и неионизируемый аммин $\text{CdCl}_2(\text{NH}_3)_2$, который, несмотря на аналогию этой эмпирической формулы с формулой одного соединения цинка (стр. 698) имеет иную структуру, а именно состоит из бесконечных цепей, в которых координационное число кадмия равно 6.



Нитрат кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, кристаллизующийся с $4\text{H}_2\text{O}$ (а также с 2 и с $9\text{H}_2\text{O}$), и *сульфат кадмия* $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ (но и с $7\text{H}_2\text{O}$) получают растворением металлического кадмия, его окиси или карбоната в соответствующих кислотах. Эти соли растворимы в воде; последнюю из них используют при изготовлении нормального элемента Вестона (стр. 218).

Сульфид кадмия CdS редко встречается в природе (минерал гринокит), но легко получается в виде осадка темно-желтого цвета путем пропускания сероводорода в раствор соли кадмия. Этот осажденный сульфид имеет решетку цинковой обманки; при прокаливании в отсутствие кислорода он переходит в модификацию с решеткой вюрцита. Сульфид кадмия не растворяется в разбавленной соляной кислоте, но растворим в теплой разбавленной азотной кислоте, а также и в концентрированных кислотах. Своей растворимостью

сульфид кадмия похож на сульфид двухвалентной меди и, следовательно, осаждается вместе с нею при качественном анализе. Если сероводород пропускать в раствор комплексных цианидов меди и кадмия, то осаждается лишь CdS ; это говорит о том, что координационные связи в комплексном цианиде кадмия слабее, чем в комплексном цианиде меди.

Сульфид кадмия используют как желтый пигмент особенно красивого оттенка для приготовления масляных красок (кадмиевая желтая). Соединения кадмия токсичны в отличие от соединений цинка, которые практически безвредны.

РТУТЬ Hg

Ртуть иногда встречается в природе в свободном состоянии в виде капель в породах, однако в большинстве случаев — как сульфид ртути(II) HgS , или киноварь. Важнейшие месторождения ртути находятся в Испании, Малой Азии, СССР, Мексике и США. В Румынии ртутные руды встречаются в Западных горах (Валя-Досулуй).

Для извлечения ртути руду подвергают обжигу в высоких печах. При этом сера переходит в SO_2 , а образовавшаяся вначале окись ртути разлагается термически; пары ртути конденсируются при прохождении через керамические сосуды или трубы.

Ртуть — блестящий белый металл, жидкий при обычной температуре (см. физические константы, стр. 695), причем даже при этой температуре ртуть заметно летуча. Теплопроводность и электропроводность ртути относительно малы (2 и 1,6% соответственно от проводимости серебра).

В сухом воздухе при обычной температуре ртуть не окисляется; во влажном воздухе ртуть, содержащая примеси, покрывается тонким слоем окиси ртути(I). При нагревании приблизительно до температуры кипения в присутствии воздуха ртуть образует красную окись ртути(II), которая, однако, при более высокой температуре разлагается до металлической ртути.

С хлором ртуть взаимодействует даже при низкой температуре. С серой она соединяется при растирании их смеси в ступке. Так как окислительный потенциал ртути отрицателен (стр. 229), она не растворяется в концентрированной соляной кислоте в отсутствие воздуха и в разбавленной серной кислоте, однако растворима в кислотах окислителях например в разбавленной и концентрированной азотной, а также в теплой концентрированной серной кислоте. В зависимости от использованного количества кислоты получают соли $Hg(I)$ или $Hg(II)$. Из растворов своих солей ртуть осаждается почти всеми металлами, включая медь.

Ртуть образует сплавы, называемые *амальгами*, со многими металлами, но особенно легко с Na, K, Ag и Au, труднее с Zn, Cd, Sn, Pb и Cu. Неизвестны амальгамы Mn, Fe, Co и Ni. Амальгамы получают простым контактом металлов на холоду. Образование амальгамы натрия сопровождается воспламенением и значительным выделением тепла; это служит характерным примером того, что образование сплава может происходить с выделением большого количества энергии.

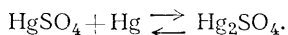
Было получено не менее семи интерметаллических соединений ртути с натрием, состав которых не соответствует нормальным валентностям обоих элементов (Hg_4Na , Hg_2Na , $Hg_{13}Na_{12}$, $HgNa_3$ и др.). Амальгамы с низким содержанием второго металла (например, до 1% Na) — жидкие (см. стр. 608), а с высоким — твердые, а иногда кристаллические.

Ртуть широко используют в измерительных приборах (термометры, манометры) и как электрод. Амальгамы меди и других металлов применяются в стоматологической практике.

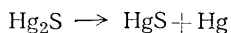
Химические свойства ртути. Ртуть дает два ряда соединений — *одновалентной* и *двухвалентной* ртути. В настоящее время неизвестны соединения одновалентной ртути с простой формулой HgX ; все они имеют формулу Hg_2X_2 . Два атома ртути в этих молекулах связаны между собою следующим образом: $X - Hg - Hg - X$.

Такое строение хлорида ртути(I) доказано рентгенографическими исследованиями кристаллов. Установлено, что молекулы расположены в квадратной решетке таким образом: Cl — Hg — Hg — Cl. Измерение плотности паров также показало, что хлорид ртути(I) состоит из димерных молекул Hg₂Cl₂ и лишь при температурах выше 250° происходит разложение, причем состав паров точно неизвестен (разложение, возможно, идет до HgCl₂ + Hg), но они определенно не содержат молекул HgCl. Такие молекулы должны бы быть парамагнитными, в то время как хлорид ртути(I) во всех трех состояниях диамагнитен. Измерение электропроводности и переноса ионов также доказывает, что нитрат ртути(I) содержит ионы Hg²⁺ (а не ионы Hg⁺).

Следовательно, с электрохимической точки зрения ртуть одновалентна. По структуре, однако, во всех своих соединениях ртуть двухвалентна. Растворы соединений одновалентной ртути можно получить обработкой растворов соединений двухвалентной ртути восстановителями, такими, как двуокись серы, фосфористая кислота и хлорид олова(II). Эти реакции восстановления легко идут до металлической ртути. Выше было показано, что соединения одновалентной ртути образуются обратимыми реакциями между солями двухвалентной ртути и металлической ртутью:

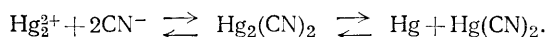


Существование подобных равновесий между солью Hg(I) и солью Hg(II) объясняет кажущуюся большую или меньшую устойчивость того или другого состояния. Так, сульфид ртути(I) не удается выделить. При пропускании сероводорода в растворы соли ртути(I) вместо Hg₂S осаждается HgS и Hg. Так как сульфид HgS — исключительно труднорастворимое вещество (см. стр. 372), его концентрация в растворе очень мала. Поэтому равновесие



практически смещается вправо.

По этой же причине не может существовать и цианид ртути(I). При обработке какой-либо соли ртути(I), содержащей ионы Hg₂²⁺, ионами CN⁻ устанавливаются следующие равновесия:



Цианид ртути(II), хотя и растворимая соль, но практически она не диссоциирует на ионы, поэтому равновесие целиком смещается вправо.

Соединения Hg(II) характеризуются малой склонностью к ионизации (см. примеры ниже). Соли металлов в водных растворах обычно ионизированы (см. стр. 200); неионизирующие соли, как правило, нерастворимы. Труднорастворимые соли ионизированы в соответствии с их растворимостью (см. стр. 264). Характерная черта некоторых соединений ртути(II) состоит в том, что, несмотря на свою относительно легкую растворимость, они не образуют ионы в растворе.

Соединения Hg(II) [в отличие от соединений Hg(I)] дают устойчивые комплексы, где ртуть входит в анион (ацидокомплексы). Большая склонность ртути давать ковалентные связи проявляется в образовании соединений замещения, например с аммиаком (стр. 705) и многими органическими молекулами.

Соединения одновалентной ртути. *Оксид ртути* Hg₂O осаждается при обработке раствора соли Hg(I) щелочью в виде черного нерастворимого осадка. Он легко разлагается на HgO и Hg; эта реакция ускоряется под действием тепла и света.

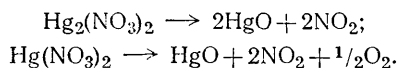
Хлорид ртути Hg₂Cl₂ (*каломель*) получают сухим способом путем нагревания тонкорастертой смеси HgCl₂ и Hg. Мокрый способ состоит или в обработке раствора нитрата ртути(I) ионами Cl⁻, или в восстановлении раствора HgCl₂ двуокисью серы. Каломель, полученная возгонкой (из смеси HgCl₂

и Hg), имеет вид блестящей белой кристаллической массы; из раствора она получается в виде белого порошка. Каломель плохо растворяется в воде (2 мг на 1 л), в растворе NaCl — несколько лучше. Каломель возгоняется без плавления при 380°; плавится (т. пл. 525°) она только в закрытом сосуде под давлением. На свету каломель постепенно чернеет, возможно, вследствие перехода в Hg и HgCl₂. Название «каломель» (*kalos* — красивый, *melas* — черный) было дано потому, что в реакции с аммиаком осаждается амидохлорортути(II) SiHgNH₂ и тонкодисперсная ртуть, придающие осадку черный цвет.

Нитрат ртути Hg₂(NO₃)₂ получают растворением избытка ртути в азотной кислоте средней концентрации. Из раствора выпадают бесцветные кристаллы, содержащие две молекулы воды. В воде нитрат легко растворяется, причем раствор обладает кислой реакцией (гидролиз). При разбавлении раствора осаждается основной нитрат Hg₂(NO₃)(OH), окрашенный в желтый цвет; гидролиз в этом случае затрудняется, если в растворе имеется избыток азотной кислоты. Нитрат ртути(I) — сильный восстановитель; во избежание окисления на воздухе водный раствор хранят над металлической ртутью.

Из обычных соединений ртути(I) легко растворяется только нитрат. *Сульфат ртути* Hg₂SO₄ в виде бесцветных кристаллов получают обработкой раствора нитрата разбавленной серной кислотой. Нерастворимый желтый *карбонат ртути* Hg₂CO₃ получают обработкой раствора нитрата ртути(I) карбонатом щелочного металла. Карбонат ртути(I) при нагревании легко разлагается на Hg, HgO и CO₂.

Соединения двухвалентной ртути. *Оксид ртути* HgO образуется в виде красного кристаллического порошка при непосредственном окислении ртути кислородом воздуха или при слабом нагревании нитрата ртути(I) или нитрата ртути(II):



Желтую модификацию окиси ртути(II) получают действием щелочи на раствор хлорида или нитрата ртути(II):



Обе модификации окиси ртути(II) имеют одинаковую кристаллическую структуру и отличаются лишь величиной частиц. В воде окись ртути(II) растворяется плохо, но тем не менее раствор имеет слабоосновную реакцию. В кислотах окись ртути(II) легко растворяется с образованием солей ртути(II). Окись ртути(II) при нагревании разлагается на Hg и O₂ (стр. 317); она является слабым окислителем.

Хлорид ртути HgCl₂ (*сулема*) легче всего получается непосредственным взаимодействием ртути с хлором. Один из самых старых методов приготовления хлорида ртути состоит в нагревании смеси сульфата ртути(II) и хлорида натрия; образующийся хлорид возгоняется. Его получают также растворением окиси ртути(II) в соляной кислоте. Хлорид ртути(II), полученный сухим путем (возгонка), имеет вид блестящих белых кристаллов (т. пл. около 280°; т. кип. 302°).

В парообразном состоянии галогениды ртути(II) имеют молекулы HgX₂. Методом дифракции электронов установлено, что молекулы галогенидов ртути(II) имеют линейное строение X — Hg — X (с четырьмя электронами в валентной оболочке; см. стр. 684).

Рентгеноструктурные исследования показали, что четыре галогенида ртути(II) кристаллизуются в решетках различного типа. *Фторид ртути* HgF₂ кристаллизуется в ионной решетке флюорита (стр. 115). Хлорид ртути(II) образует молекулярную решетку, в которой молекулы HgCl₂, находящиеся на одной прямой, кажутся отдельными частями. *Бромид ртути* HgBr₂ образует слоистую решетку, похожую на решетку CdI₂ (стр. 121), в которой каждый атом Hg окружен октаэдрически 6 атомами Br (рис. 160 и 161, в, стр. 566, 567), но отличается от нее тем, что два атома Br ближе к Hg (2,48 Å), чем

остальные четыре (3,23 Å). Эту деформированную решетку можно считать промежуточной между молекулярной и слоистой решетками. *Иодид ртути* HgI_2 также кристаллизуется в слоистой решетке, однако атомы Hg в ней окружены тетраэдрически четырьмя атомами I.

Хлорид ртути(II) относительно легко растворяется в холодной воде и очень легко — в теплой воде. Его растворимость в присутствии NaCl или NH_4Cl повышается (образование комплексов). Водные растворы хлорида ртути(II) вследствие гидролиза имеют слабоокислую реакцию. В водных растворах хлорид ртути(II) постепенно разлагается с образованием каломели; присутствие хлоридов щелочных металлов оказывает стабилизирующее действие. Хлорид ртути(II) растворяется в спирте, эфире и бензоле.

В водном растворе хлорид ртути(II) крайне плохо ионизирован. Измерения электрического потенциала показали, что концентрация ионов Hg^{2+} в насыщенном растворе HgCl_2 (приблизительно 0,25 н.) равна 10^{-8} , следовательно, меньше концентрации ионов H^+ в чистой воде (стр. 251) (концентрация ионов Cl^- выше, так как эти ионы возникают и в результате гидролиза). Такой ковалентный характер проявляется во многих реакциях хлорида ртути(II). Концентрированная серная кислота не выделяет HCl из хлорида ртути(II); при нагревании с концентрированной серной кислотой до кипения хлорид ртути(II) возгоняется без разложения. Нитрат серебра также неполностью осаждает хлор из раствора HgCl_2 (см. стр. 354).

Хлорид ртути(II) с галогенидами щелочных металлов легко дает растворимые комплексы с общими формулами $\text{M}[\text{HgCl}_3]$ и $\text{M}_2[\text{HgCl}_4]$. Свойства бромида ртути(II) во многом аналогичны свойствам хлорида ртути(II).

Иодид ртути HgI_2 получают либо непосредственным взаимодействием элементов (модификация красного цвета), либо обработкой раствора хлорида ртути(II) рассчитанным количеством KI (модификация желтого цвета). Первая модификация кристаллизуется в квадратной системе и устойчива при температурах ниже 126° . При 126° она обратимо переходит в желтую модификацию, кристаллизующуюся в ромбической системе. Следовательно, желтая модификация неустойчива при комнатной температуре (см. примечание на стр. 131).

Иодид ртути(II) очень плохо растворим в воде (1 : 25 000), но легко растворяется в спирте (1 : 50). Так как он еще меньше диссоциирует, чем хлорид ртути(II), из его растворов не осаждается ни AgI под действием нитрата серебра, ни HgO с гидроокисями щелочных металлов.

Галогениды двухвалентной ртути легко дают комплексные соединения с галогенидами щелочных металлов. Так, HgI_2 образует с KI *тетраиодомеркурат*(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ светло-желтого цвета, легко растворяющийся в воде и используемый под названием реактива Несслера для определения аммиака (стр. 406).

Цианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$ получают в водном растворе взаимодействием цианитоводородной кислоты с окисью ртути(II) или же солей ртути(II) с цианидом натрия. Цианид ртути(II) образует бесцветные кристаллы, растворяющиеся в воде. Он настолько слабо ионизирован в растворе, что едкое кали и иодид калия не дают с ним никакого осадка. Сероводород, однако, осаждает HgS , который растворяется труднее, чем цианид, и, таким образом, его произведение растворимости достигается при крайне малой концентрации ионов Hg^{2+} в растворе.

В водном растворе цианид ртути(II) взаимодействует с окисью ртути(II) с образованием основной соли, *оксидцианида диртутуи*(II) $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$, также растворяющейся в воде. При нагревании выше 300° цианид ртути(II) разлагается на ртуть и циан (стр. 497). Для цианида ртути(II) характерна высокая склонность к образованию комплексных соединений того же типа, что и в случае галогенидов, $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_3]$ и $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$.

Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получают растворением ртути в избытке азотной кислоты с последующим упариванием раствора. Он выпадает в виде бес-

цветных кристаллов с одной молекулой воды. В водном растворе нитрат ртути сильно гидролизует; при большом разбавлении раствора он полностью разлагается на HgO и HNO_3 . Однако раствор устойчив в присутствии избытка азотной кислоты. Нитрат ртути используют как исходное вещество для получения большинства соединений ртути.

Сульфат ртути HgSO_4 получают многократным упариванием ртути с избытком концентрированной серной кислоты или взаимодействием окиси ртути(II) с серной кислотой. Вода гидролизует эту соль с образованием основного сульфата. Нормальный карбонат ртути(II) неизвестен. При добавлении карбоната щелочного металла к раствору нитрата ртути(II) осаждаются основные карбонаты переменного состава.

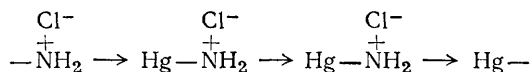
Сульфид ртути HgS — диморфное соединение. В природе встречаются обе модификации. Красная модификация, киноварь, является обычным минералом ртути и кристаллизуется в решетке гексагональной системы; черная форма, метациннабарит, встречающаяся гораздо реже, кристаллизуется в решетке цинковой обманки. Обе модификации связаны между собой монотропными превращениями; красная форма устойчива при любой температуре (см. стр. 130).

При пропускании тока сероводорода в раствор соли ртути(II) осаждается черный HgS . Вследствие крайне плохой растворимости в воде (стр. 371) сульфид ртути осаждается из растворов всех солей ртути(II), даже из ее комплексных соединений, а также, как было показано выше, из растворов солей одновалентной ртути. Черный моносulfид ртути получают и сухим способом при нагревании ртути с серой. Черная модификация путем возгонки или обработки раствором полисульфида щелочного металла переходит в красную. Последним способом получают киноварь более светлой окраски, широко применяемую в живописи как масляная краска.

Сульфид ртути не растворяется в сильных и даже в концентрированных кислотах. Только царская водка легко растворяет его с образованием HgCl_2 и серы. Сульфид ртути растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов в присутствии гидроокисей этих металлов (препятствуют гидролизу сульфида) с образованием тиосолей, например $\text{K}_2[\text{HgS}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; он не растворяется в сульфиде аммония, так как концентрация сульфид-ионов слишком мала. Красный сульфид ртути менее растворим в сульфидах щелочных металлов, чем черный (метастабильный); таким образом объясняют превращение черной формы моносulfида в киноварь под действием сульфидов щелочных металлов.

Соединения ртути с аммиаком. При обработке аммиаком раствора соли ртути(II), содержащего избыток хлорида аммония, получают так называемый белый плавкий кристаллический преципитат $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Это вещество имеет структуру аминоккомплекса $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Hg} \leftarrow \text{NH}_3]\text{Cl}_2$.

В отсутствие хлорида аммония образуется *неплавкий белый преципитат*, возгоняющийся без плавления; его формула $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что в нем имеются бесконечные цепи катионов и ионы хлора:



Биохимические сведения. Соединения ртути очень токсичны. При введении *per os* эти соединения оказывают сначала местное разрушающее действие (аналогичное действию соединений других тяжелых металлов, например нитрата серебра), затем общее токсическое действие. Появляются расстройства деятельности кишечника и почек. Наблюдается также и воспаление слизистой рта вследствие выделения ртути слюнными железами. Общее токсическое действие прежде всего проявляется на сердце. Возможны и очень тяжелые хронические отравления ртутью. В случае сильных отравлений ртутью (и мышьяком) эффективны инъекции димеркаптопропанола $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SH}$. Соединения ртути применяют как дезинфицирующие средства (особенно сулему). Каломель используется в качестве легкого слабительного и противоглистного средства.

13. КОМПЛЕКСНЫЕ ИЛИ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большое число молекул или ионов, способных существовать как таковые, соединяясь, образуют *комплексные ионы* и *нейтральные комплексы*. Этим свойством обладают соединения всех классов; кратко оно было рассмотрено в первых главах этой книги при описании свойств простейших веществ. Так, при соединении нейтральных молекул SO_3 и H_2O образуется нейтральная (комплексная) молекула H_2SO_4 , при ионизации которой возникает комплексный ион SO_4^{2-} . Таким образом, любой ион, состоящий из нескольких атомов, является комплексным ионом.

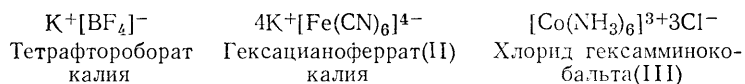
Комплексные или координационные соединения образуются в результате сочетания нескольких бинарных молекул или простых ионных соединений. Раньше такие соединения назывались двойными солями или «молекулярными соединениями», например:



Приведенные формулы не отражают истинного строения соединений. Так, ионы веществ, образующих комплекс, нельзя идентифицировать с помощью обычных аналитических реакций; например, тетрафтороборат калия не дает реакций фтор-иона F^- , а гексацианоферрат(II) калия — реакций ионов Fe^{2+} . В то же время подобные соединения обладают специфическими физическими и химическими свойствами. На основании классической теории валентности (допуская, что F и CN — одновалентные, B — трехвалентный, Fe — двухвалентный) оказалось невозможным приписать подобным соединениям структурные формулы. Все это привело к необходимости разработать новую теорию строения комплексных соединений.

Координационная теория Вернера * (1893). В каждом комплексе различают центральный атом или ион, вокруг которого располагаются (*координируются*) несколько нейтральных молекул или ионов противоположного знака. Число молекул или ионов (так называемые *лиганды*), которые могут находиться во *внутренней координационной сфере* центрального иона, называется его *координационным числом*.

Известны комплексы, у которых координационные числа могут иметь значение от 2 до 8; однако наиболее распространены комплексы с координационными числами 6 и 4. Ионы, находящиеся во внешней координационной сфере, связаны с комплексообразующим ионом лишь электростатическими силами. На основании вышеизложенного координационные соединения формулируются следующим образом:



Электрический заряд комплексного иона равен разности между зарядом центрального атома и зарядами лигандов. Тетрафтороборат-ион возникает при соединении нейтральной молекулы BF_3 с фтор-ионом F^- и поэтому

* *Альфред Вернер* (1866—1919), профессор химии Цюрихского университета (Швейцария), лауреат Нобелевской премии 1913 г.

является одновалентным; ион гексамминокобальта(III), образующийся в результате соединения иона Co^{3+} и шести нейтральных молекул NH_3 , трехвалентный и т. д.

Такая формулировка носит формальный характер; таким образом можно было причислить к классу комплексов многие соединения, существующие только в твердом состоянии, как, например, гидраты солей (стр. 333), квасцы (стр. 387) или шпинели (стр. 568). Комплексами считаются только такие соединения, в которых существует химическая связь между центральным атомом и лигандами (о природе этих связей см. стр. 714). Существование комплексных ионов как определенных веществ в растворе можно выявить, изучая физические (электропроводность, цвет, магнитные свойства) и химические свойства; твердые комплексы исследуют рентгеноструктурным методом.

Выше уже говорилось о том, что роль центральных атомов в комплексах могут выполнять атомы почти всех элементов; наибольшей способностью к комплексообразованию обладают переходные металлы. Что касается лигандов, они всегда содержат пару неподеленных электронов.

Аммиачные комплексы (аммины). Выше (стр. 686) было показано, что свежесажденная студнеобразная гидроокись меди(II) голубого цвета, нерастворимая в воде, растворяется в водном растворе аммиака, образуя гидроокись *тетрамминомеди*(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ темно-синего цвета. Трудно растворимые в воде галогениды серебра также растворяются в аммиаке с образованием бесцветных растворимых комплексов, содержащих ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

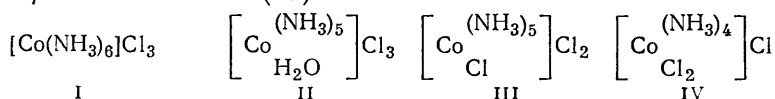
Склонность к образованию комплексов с раствором аммиака исключительно велика. В растворе равновесие полностью смещается в сторону образования комплекса. Так, в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} (0,02 н.) и аммиак (0,4 н.), несмотря на большой избыток воды, практически полностью происходит превращение ионов Cu^{2+} в тетраамминмедный комплекс (раствор содержит лишь один ион Cu^{2+} на каждые 10^{11} комплексных ионов).

Ион никеля образует с аммиаком два комплексных иона. При действии на раствор, содержащий ионы Ni^{2+} (в действительности $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), небольшого количества аммиака в осадок выпадает гидроокись никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ светло-зеленого цвета. При добавлении небольшого избытка аммиака осадок растворяется и образуется темно-синий раствор, содержащий, вероятно, ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; с избытком аммиака образуется ион $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{2+}$ голубого цвета.

Особый интерес представляет исследование комплексов кобальта с аммиаком (Вернер). При обработке растворов хлорида кобальта(II) и хлорида аммония аммиаком двухвалентный кобальт немедленно окисляется до трехвалентного за счет кислорода воздуха * и образуется *хлорид гексамминокобальта*(III) желтого цвета (I). Из маточного раствора выделяется другой комплекс — *хлорид аквопентамминокобальта*(III) розового цвета (II). В последнем соединении одна молекула H_2O замещает одну молекулу NH_3 во внутренней координационной сфере; координационное число кобальта остается равным 6. В обоих комплексах все три атома хлора ионизированы (находятся во внешней координационной сфере), поскольку они сразу осаждаются под действием ионов Ag^+ . При нагревании до 100° комплекс II теряет одну молекулу воды и дает краснопурпурное соединение состава $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. В этом комплексе лишь два атома хлора ионизированы (осаждаются ионами Ag^+), а третий прочно связан в координационной сфере; поэтому ему приписывают строение *хлорида хлоропентамминокобальта*(III). Известно также соединение $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, в котором лишь один атом хлора ионизирован и который имеет строение *хлорида*

* Важно отметить, что комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ значительно менее устойчив, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, несмотря на то что сам по себе ион Co^{2+} намного прочнее Co^{3+} (см. стр. 715).

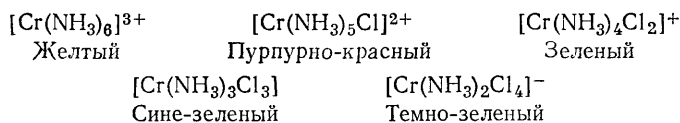
дихлоротетрамминокобальта(IV):



Внедрение одного иона хлора (отрицательного) в комплексный ион вместо нейтральной молекулы NH_3 уменьшает электровалентность этого иона на единицу, а внедрение двух ионов хлора уменьшает электровалентность комплексного иона на две единицы. Можно приготовить комплекс, в котором на один атом кобальта приходится три молекулы аммиака и три одновалентных кислотных остатка. Особенно прочным является $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, в котором ни одна из нитрогрупп не ионизирована.

Криоскопическими определениями было найдено, что фактор Вант-Гоффа для комплекса I примерно равен 4 (см. стр. 163); это находится в соответствии с приведенными выше формулами. Вернер определял молекулярную электропроводность μ рассмотренных выше соединений в очень разбавленном растворе (1 : 1024 M) и установил, например, для комплекса I значение (432); это значение приблизительно равно молекулярной электропроводности гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (435), также состоящего из четырех ионов.

Соли хрома образуют с аммиаком несколько комплексных ионов, сильно отличающихся по своей окраске:



Четвертый из перечисленных выше комплексов является нейтральным, а последний представляет собой одновалентный анион вследствие внедрения четвертого иона хлора во внутреннюю координационную сферу.

В отличие от ионов Co, Cr, Ni, Cu, Ag и Hg, легко образующих комплексы с аммиаком, ионы Al и Fe вследствие нерастворимости их гидроксидов в аммиаке не дают аммиачных комплексов.

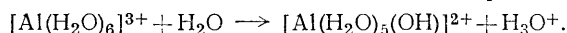
Одновалентные ионы обычно связывают две, двухвалентные — четыре, а трехвалентные — шесть молекул аммиака. Элемент, обладающий переменной валентностью, образует комплексы, координационное число которых возрастает одновременно с увеличением его валентности (это и естественно, поскольку у ионов с большей валентностью заряд больше и объем меньше). Так, в комплексах Ag(I) и Au(I) проявляют координационное число 2, а Ag(II) и Au(III) — 4; координационное число Pd(II) и Pt(II) равно 4 (их комплексы часто являются полимерами), а Pd(IV) и Pt(IV) — 6.

Акво- и гидроксокомплексы. Известно (стр. 333), что в водном растворе положительные ионы металлов гидратированы; многие из них связывают воду так прочно, что их можно рассматривать как комплексные ионы, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В таких ионах молекулы воды из внутренней координационной сферы могут быть заменены ионами Cl^- (и другими анионами), в результате чего образуется ряд *аквокомплексов* (стр. 644), во всем похожих на вышеописанные аммины (для этих аквокомплексов характерно изменение цвета, аналогичное наблюдаемому у аммиачных комплексов).

Прочность связи между ионами металлов и молекулами воды может изменяться в широких пределах. В то время как у ионов Al^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} и Th^{4+} обмен молекул H_2^{16}O на молекулы H_2^{18}O осуществляется приблизительно за 3 мин, обмен у гидратированных ионов Cr^{3+} имеет период полураспада, равный 40 час. Гидроксильные ионы координируются катионами металлов еще сильнее, чем нейтральные молекулы воды. Значение этого типа комплексов, к числу

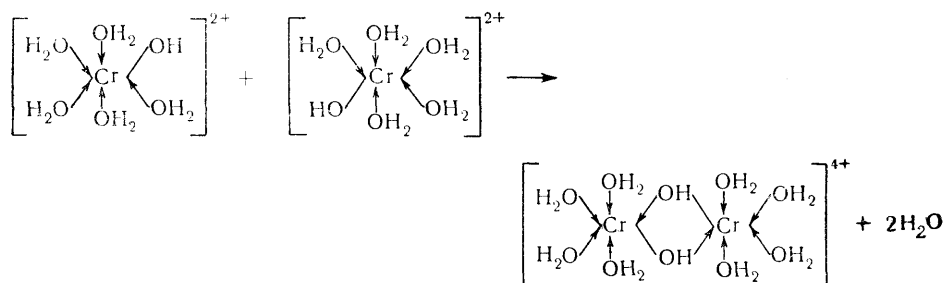
которых относятся гидроксокислоты Sn(IV), Pb(IV), Sb(V), Te(VI) и I(VII), обсуждалось выше (стр. 459, 535, 540).

Аквокомплексы являются кислотами, иногда сравнительно сильными:



Показатель константы кислотности гидратированного иона алюминия ($pK_K = 4,95$) приблизительно равен показателю для уксусной кислоты (табл. 41, стр. 255), так что в водном растворе этот ион можно оттитровать основаниями (см. стр. 570). При взаимодействии с концентрированными основаниями гидратированный ион алюминия может отщеплять второй или даже третий протон с образованием алюминатов (несколько с другой точки зрения этот процесс рассматривался на стр. 565). Еще более сильными кислотами являются ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pK_K которых равны 3,90 и 2,20 соответственно.

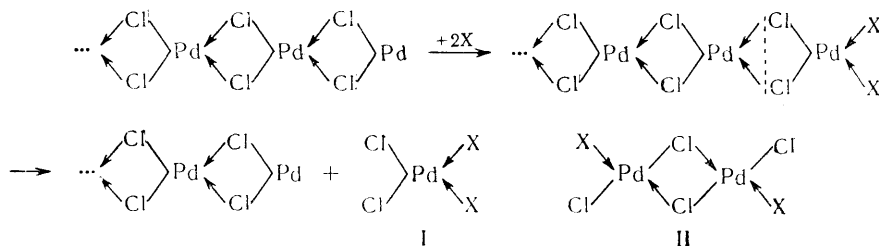
Группы OH могут координироваться двумя ионами металла, которые таким образом соединяются гидроксильными мостиками (при этом координационное число не изменяется). Так, в растворе, содержащем ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, под действием избытка щелочи образуется $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, из которого в результате следующей реакции получается двухъядерный комплекс:



Образовавшийся ион под действием оснований может соединяться с другими ионами хрома, в результате чего получают комплексы с 3—10 центральными атомами хрома («оляция»). Растворы, содержащие подобные ионы, широко используются при дублении кожи.

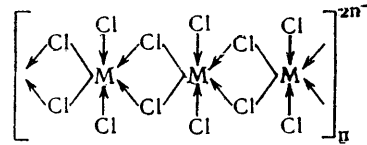
Другие типы комплексов. Галогенокомплексы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и т. д. неоднократно упоминались в предыдущих главах. Существует большое число солей этих анионов с различными катионами.

Известны также двух- и многоядерные галогенокомплексы. Хлорид палладия(II), например, имеет макромолекулярную структуру (стр. 677). При действии таких реактивов, как Cl^- , H_2O , PCl_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, CO , C_2H_4 и т. д. (X в приведенных ниже формулах), от конца бесконечной молекулы $(\text{PdCl}_2)_n$ отщепляется одна группа PdCl_2 и образуется комплекс I:



Очень часто встречаются и двухъядерные комплексы Pd(II) и Pt(II), в которых оба иона металлов соединены галогенидными мостиками (формула II). Обычно координационное число 6 имеют двухвалентные металлы (M), как, например, Zn, Cd, Hg и Sn.

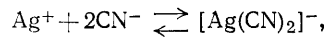
Поэтому в галогенокомплексах, у которых кажущееся координационное число равно 4 (например, $K_2[MCl_4]$), анион является полимером:



При растворении в воде подобные комплексы либо диссоциируют на компоненты, либо образуют аквакомплексы, имеющие другое строение, чем в твердом состоянии.

Особой устойчивостью характеризуются *комплексные цианиды* $Cu(II)$, $Ag(I)$ и $Au(I)$ — $[Cu(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_4]^{3-}$, а также цианиды $Fe(II)$ и $Fe(III)$ — $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Устойчивость комплексов характеризуется константой равновесия реакции их образования. Так, применяя закон действия масс к реакции



получают *

$$K = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 1 \cdot 10^{21}.$$

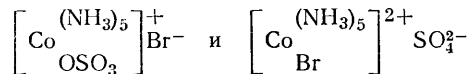
При образовании комплексного иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ константа равновесия имеет порядок 10^{12} , а для $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ — лишь 10^2 .

Комплексы кислородных кислот. При обработке солей аквапентаминокобальта и диаквотетрамминокобальта серной кислотой получают комплексные ионы



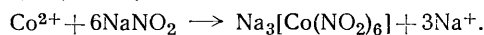
В первом случае группа SO_4 занимает лишь одно координационное место у кобальта, а во втором — два места. В обоих случаях группа SO_4 нейтрализует два положительных заряда кобальта, вследствие чего комплексный ион одновалентен. Ион CO_3^{2-} проявляет еще большее стремление, чем ион SO_4^{2-} , занять два координационных места.

Могут существовать комплексные соли одинакового состава, но с различным расположением групп во внешней и внутренней координационных сферах, например



В первом из этих комплексов ионизированным является бром-ион, а во втором — сульфат-ион. (Два вещества, имеющие одинаковый состав, но различные структуры и свойства, являются *изомерами*; вышеупомянутый тип изомерии был назван *ионизационной изомерией*.)

При добавлении к подкисленному уксусной кислотой раствору, содержащему ионы Co^{2+} [например, $Co(NO_3)_2$], раствора нитрита натрия получают *гексанитрокобальтат(III) натрия*:



Окисление двухвалентного кобальта в трехвалентный происходит за счет HNO_2 , которая переходит в NO . Эта натриевая соль легко растворяется в воде, из которой ее можно осадить спиртом. Калиевая соль, окрашенная в темно-желтый цвет, очень трудно растворима в воде (реактив на ионы калия).

* В советской литературе обычно используется константа нестойкости, которая является величиной, обратной константе K :

$$K' = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}. \quad \text{— Прим. ред.}$$

У некоторых комплексов этого класса (среди которых и вышеупомянутые) группы NO_2 связаны с центральным атомом через атомы азота (*нитрокомплексы*); у других группы NO_2 связаны через атом кислорода (*нитритокомплексы*). Такой тип изомерии называется *солевой изомерией* *.

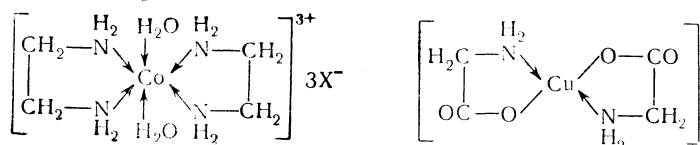
Комплексы с серусодержащими соединениями. Ион серебра образует с тиосульфатом натрия (стр. 390) комплекс, в котором серебро координирует (атомами серы) два тиосульфат-иона $[\text{Ag}(\text{S} - \text{SO}_3)_2]^{3-}$. Этот комплекс (так же как и многие другие комплексы) легко растворим в воде, и именно благодаря его растворимости он находит применение в фотографии (стр. 690).

Тиоцианат-ионы (роданид-ионы SCN^-) образуют комплексные ионы с различными металлами. Здесь следует упомянуть лишь *соль Рейнеке* $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующую нерастворимые осадки с $\text{Hg}(\text{I})$ и очень большим числом органических соединений.

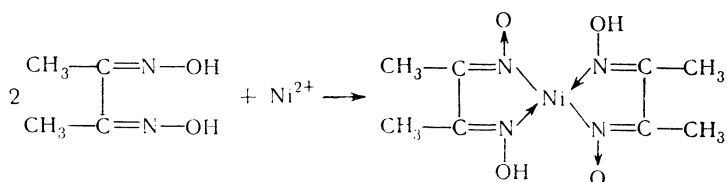
Комплексы с органическими соединениями. Многие органические соединения содержат атомы O, N, S, P, As и т. д., связанные с атомами углерода (функциональные группы; стр. 476). Такие соединения (спирты, кетоны, кислоты, амины, фосфины, арсины и т. д.) содержат неподеленные пары электронов у указанных атомов и образуют с переходными металлами комплексы, аналогичные тем, которые получаются с неорганическими соединениями. Число подобных комплексов очень велико.

Частным, но важным является случай органических соединений, содержащих в одной и той же молекуле две функциональные группы, способные занимать два координационных места вокруг центрального атома. Подобные лиганды называются *хелатными*. В качестве примеров приведем оксалат-ион $-\text{OOC} - \text{COO} -$, этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2$ и ион аминокислоты, или глицина (гликокола) $\text{H}_2\text{NCH}_2 - \text{COO}^-$. Все они образуют значительно более устойчивые комплексы, чем органические кислоты и простые органические амины. Хелатные комплексы содержат кольца, похожие на известные в органической химии циклы.

Ниже изображен комплекс кобальта(III) с двумя молекулами этилендиамина и двумя молекулами воды, а также комплекс двухвалентной меди с гликоколом (так называемое *внутрикомплексное соединение*). Последний комплекс так устойчив, что его разлагают не ионы OH^- , а лишь ионы S^{2-} .



Большое практическое значение имеют многочисленные хелатные комплексы в аналитической химии, например комплекс никеля с диметилглиоксимом (Чугаев, 1905):

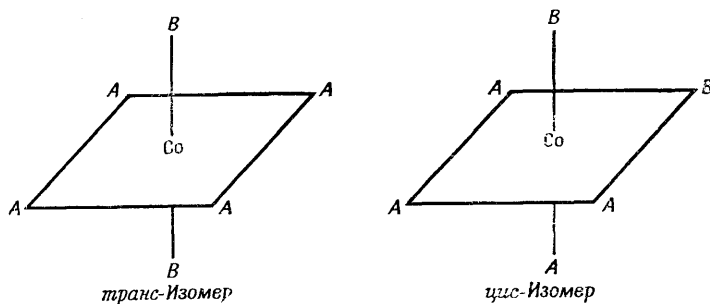


Эта реакция настолько специфична, что позволяет открывать ионы Ni^{2+} в присутствии большого избытка ионов Co^{2+} . Другим органическим хелатообразующим реактивом, используемым в аналитической химии для количественного определения примерно 30 элементов, в том числе магния и цинка, является 8-оксихинолин.

* В последнее время такой тип изомерии называют *изомерией связи*. — Прим. ред.

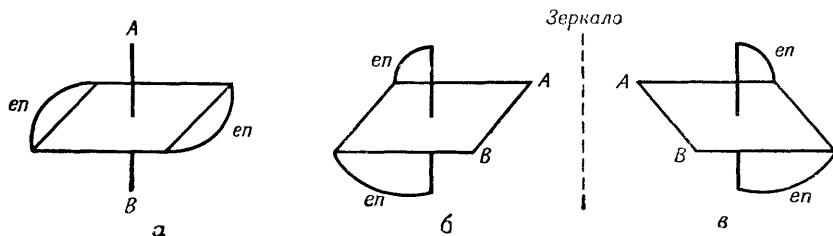
Пространственная конфигурация комплексов. Комплексы с координационным числом 6. В таких комплексах шесть лигандов занимают вершины октаэдра, в центре которого находится центральный атом. Октаэдрическая конфигурация была установлена рентгеноструктурным методом у ряда комплексов, например $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и $K_2[PtCl_6]$ (см. рис. 45 и табл. 17, стр. 117).

Вернер пришел к такому же выводу еще до открытия рентгеновских лучей, изучая пространственную изомерию этих соединений (изомерию, обусловленную различным пространственным расположением атомов в молекулах или комплексах). На основании числа пространственных изомеров определенных комплексов стало возможным сделать



Р и с. 188. *цис-транс-Изомерия* октаэдрического комплекса типа $[CoA_4B_2]$.

выводы относительно пространственного расположения лигандов в комплексе, так называемой *пространственной конфигурации комплекса*. Например, было установлено, что различные комплексы кобальта с общей формулой CoA_4B_2 существуют в виде двух изомерных форм: *цис-форма* (два лиганда В расположены в соседних вершинах) и *транс-форма* (с диагональным расположением лигандов В) (рис. 188). (Для двух других возможных конфигураций — плоскогексагональной и тригональной призмы — возможно



Р и с. 189. *транс-Изомер* (а) появляется в единственной форме, *цис-изомер* — в двух не совмещающихся формах (б) и (в) (оптические изомеры).

существование трех пространственных изомеров.) Примером может служить ион дихлоротетрааминкобальта(III), для которого существуют соли двух типов: фиолетового (*цис*) и зеленого (*транс*) цвета. *цис-Формы* отличаются от *транс-форм* тем, что в первых два лиганда В можно заменить хелатной группой (оксалат или этилендиамин) или они могут образовываться при реакции, в результате которой хелатная группа замещается лигандами В. Поскольку координационные места, занимаемые хелатной группой, могут быть только соседними, очевидно, что такие реакции возможны лишь для *цис-форм*. У комплексов Сг, Pt и Ir были обнаружены аналогичные случаи изомерии (*геометрическая изомерия*).

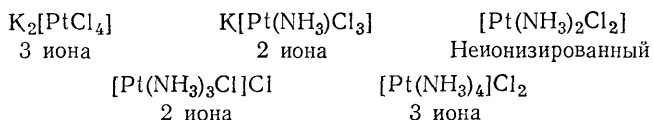
Оптическая изомерия. У комплексов с одним или несколькими циклически связанными лигандами, например с этилендиамином (сокращенно en) или с оксалат-ионом, был обнаружен другой тип пространственной изомерии. Комплекс с общей формулой $[Co(en)_2AB]$ может существовать, как уже говорилось, в виде двух изомерных *цис-* и *транс-форм*. В свою очередь *цис-форма* может существовать в двух формах, не обладающих плоскостью симметрии; эти формы не совмещаются одна с другой и относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению (рис. 189). Этот тип пространственной изомерии называется *оптической изомерией*.

В то время как *цис*- и *транс*-изомеры отличаются друг от друга по своим химическим и физическим свойствам (реакции, цвет, растворимость), оптические изомеры обладают одинаковыми химическими и физическими свойствами и отличаются только тем, что один изомер вращает плоскость поляризованного света вправо, а другой — влево на одинаковое число градусов. Смесь равных количеств этих двух оптически активных форм не вращает плоскости поляризованного света (*рацемическая смесь*). Оптическая активность появляется тогда, когда лиганды расположены в пространстве вокруг центрального атома таким образом, что полученный комплекс асимметричен, т. е. не имеет плоскости симметрии. (Более подробные сведения об оптической изомерии можно найти в учебниках органической химии.)

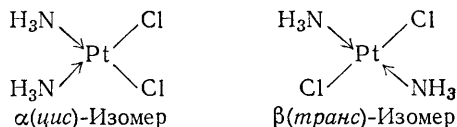
Октаэдрическая конфигурация была подтверждена получением оптических изомеров у $[\text{Coen}_3]^{3+}$ и комплексов кобальта, содержащих только неорганические лиганды. Были также получены оптически активные формы октаэдрических комплексов других элементов: Cr(III), Fe(III), Al(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV), Zn(II), Cd(II), Fe(II), Ni(II), Ru(II).

Конфигурация комплексов с координационным числом 4. В результате химического исследования аммиачных комплексов Pt(II) уже давно установлено (Вернер), что четыре лиганда расположены вокруг центрального атома в *одной плоскости* с ним в вершинах квадрата.

При действии аммиака на тетрахлороплатинат(II) калия или аммония $\text{M}_2[\text{PtCl}_4]$ можно последовательно заместить комплексно связанные атомы хлора на NH_3 и получить ряд, аналогичный известному ряду для октаэдрических комплексов:



Измерения электропроводности показали, что четыре из пяти комплексов в растворе ионизированы так, как указано выше. Неионизированный комплекс (неэлектролит) появляется в виде двух изомеров (α и β), отличающихся своей растворимостью. Им были приписаны следующие формулы:



Подобная изомерия была бы невозможной при тетраэдрическом расположении четырех лигандов вокруг центрального атома. В α -изомере два атома хлора можно заместить этилендиамином и (косвенным путем) оксалатом; поэтому α -изомеру была приписана *цис*-конфигурация. β -Изомер не дает подобных реакций.

Изящное доказательство плоской конфигурации комплексов Pt(II) основывается на следующем: в комплексе с четырьмя различными лигандами $[\text{PtABCD}]$ возможны три различных способа расположения лигандов вокруг центрального атома в случае плоского комплекса и лишь один — в случае тетраэдрического. Таким образом, плоский комплекс должен был бы существовать в виде трех изомеров, а тетраэдрический — в виде одной формы. Существование трех изомеров в случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ было подтверждено опытным путем (Черняев, 1928). Этот комплекс (и аналогичные) был получен при последовательном замещении атомов хлора в $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ различными лигандами. Было установлено, что легкость замещения лиганда зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении относительно первого лиганда (*транс*-влияние, Черняев, 1926). Способность лигандов уменьшать прочность связи другого лиганда, расположенного в *транс*-положении по отношению к первому, убывает в ряду $\text{CN} > \text{CO} > \text{NO}_2 > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$. В такой же последовательности изменяется способность к образованию двойной связи между лигандом и центральным атомом (см. ниже).

Независимо от вышеописанных химических методов рентгеноструктурными исследованиями было доказано, что комплексы $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ имеют плоскую конфигурацию.

Кроме комплексов Pt(II), квадратно-плоскостную конфигурацию имеют также комплексы Pd(II), Ni(II), Cu(II), Ag(II) и Au(III), а иногда и комплексы Fe(II) и Co(II). С другой стороны, комплексы Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), В(III), Ве(II) и Mg(II) имеют тетраэдрическую конфигурацию. Иногда конфигурация определяется природой лиганда; в то время как $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и комплекс никеля с диметилглиоксимом имеют квадратно-плоскостную конфигурацию, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и, вероятно, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ обладают тетраэдрической конфигурацией (см. ниже).

Комплексы с координационным числом 2 имеют линейную конфигурацию, как было установлено рентгеновским методом для $\text{K}[\text{NC} - \text{Ag} - \text{CN}]$ и $[\text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3]_2\text{SO}_4$. Рентгеноструктурный анализ комплекса с координационным числом 8 $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показал, что группы CN занимают вершины додекаэдра. Кубическая координация у комплексов не была обнаружена, однако, как известно, она часто встречается в кристаллах.

Химическая связь в комплексах. Ионные и ковалентные комплексы. Одни комплексы легко распадаются на составные части, другие, наоборот, устойчивы. К комплексам первого типа относятся, например, некоторые галогенокомплексы (см. ниже) и многие аквакомплексы (какими являются, например, упомянутые на стр. 708 комплексы, в которых молекулы воды, связанные с центральным ионом, легко замещаются молекулами воды как растворителя). В комплексах такого типа лиганды связаны с центральным ионом за счет электростатических сил притяжения (электровалентные связи) или ион-дипольных сил (стр. 106). В комплексах другого типа связь между центральным атомом и лигандами не только более прочна, но и направлена в пространстве так же, как ковалентные связи в органических соединениях. Лишь такими связями можно объяснить существование геометрических и оптических изомеров, подобных вышеописанным, и комплексов с квадратно-плоскостной конфигурацией (в которых, следовательно, лиганды не принимают тетраэдрического расположения в пространстве). Комплексы первого типа обычно называют *ионными комплексами*, а другие — *ковалентными комплексами*.

Критерием для различения этих двух типов связей в комплексах является расстояние между центральным атомом и лигандами. Так, рентгеноструктурное исследование показало, что в двух комплексах гексамминового типа Co(II) и Co(III) (хотя их химические формулы сходны) межатомные расстояния сильно отличаются друг от друга и различие между ними большого превышает разницу между радиусами этих двух ионов (В. Бильц, 1934):

| | Расстояние Co—N, Å | Радиус иона, Å |
|---|--------------------|-----------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ | 2,5 | Co^{2+} 0,82 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | 1,9 | Co^{3+} 0,66 |

Очевидно, первый из этих комплексов (неустойчивый) является ионным, а второй (особо устойчивый) — ковалентным комплексом. На основании таких измерений межатомных расстояний ковалентные комплексы называют также *комплексами внедрения*.

Ценным методом оценки электростатической или ковалентной природы связей в комплексах служит измерение *магнитной восприимчивости*. Как указывалось выше, молекулы или ионы могут быть либо диамагнитными (магнитный момент $\mu = 0$), либо парамагнитными (μ отлично от нуля). В первом случае все орбитали в молекуле или в ионе заняты двумя электронами с противоположными спинами (спаренные электроны); во втором случае молекула или соответствующий ион содержат орбитали, занятые одним электроном (с неспаренным спином). Таким образом, по величине магнитного момента можно оценить число орбиталей, каждая из которых занята только одним электроном (см. стр. 107).

Ионы переходных элементов (за небольшими исключениями) содержат электроны с некомпенсированными спинами (стр. 106), и, следовательно, они парамагнитны. Если комплекс обладает магнитным моментом, практически равным моменту иона (не связанного в комплексе), из которого происходит, то велика вероятность, что такой комплекс ионный. Когда же магнитный момент комплекса меньше, чем момент исходного иона, или когда комплекс диамагнитный, то необходимо допустить, что природа связей в комплексе отличается от простых электростатических притяжений. Например (магнитные моменты выражены в магнетонах Бора):

| | | | |
|------------------------------|---|---|---------------------------|
| | FeCl ₂ | CoCl ₂ | NiCl ₂ |
| Число неспаренных электронов | 4 | 3 | 2 |
| μ (вычисл.) | 4,90 | 3,88 | 2,83 |
| μ (эксп.) | 5,23 | 5,04 | 3,42 |
| | [Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂ | [Co(NH ₃) ₆]Cl ₂ | Диметилглиоксим никеля |
| μ (эксп.) | 5,25 | 4,93 | Диамагнитен |
| | K ₄ [Fe(CN) ₆] | [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ | Ni(CO) ₄ |
| μ (эксп.) | Диамагнитен | Диамагнитен | Диамагнитен |

Электронная теория координационной связи. Согласно этой теории (Льюис, 1923; см. стр. 93), лиганд является *донором*, а центральный атом — *акцептором* электронов. Пара неподеленных электронов лиганда образует координационную связь с центральным атомом, т. е. простую связь (σ -связь).

Эта простая теория объясняет многие из наблюдаемых фактов. У многих комплексов сумма отданных лигандами электронов и электронов центрального иона равна атомному номеру следующего инертного газа из периодической системы (Kr 36, Xe 54, Rn 86). Казалось бы, что прочность комплекса обусловлена наличием вокруг центрального атома комплекса электронной оболочки, аналогичной оболочке инертного газа. Так, ион Co³⁺ имеет 24 электрона; в комплексе [Co(NH₃)₆]³⁺ шесть групп NH₃ дают 12 электронов, а сумма равна 36 электронам. У октаэдрических комплексов с координационным числом 6, как [Co(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [PtCl₆]²⁻, и тетраэдрических комплексов с координационным числом 4, как [Zn(CN)₄]²⁻, [HgI₄]²⁻ и т. д., имеется такое же число электронов, как у инертного газа.

Однако существует большое число комплексов, у центрального атома которых число электронов отличается от числа электронов инертного газа, следующего за ним в периодической системе. Так, комплексы [Co(NH₃)₆]²⁺ и [Co(CN)₆]⁴⁻ имеют 37 электронов. Правда, эти комплексы исключительно неустойчивы и окисляются (т. е. легко отдают один электрон даже кислороду воздуха), что свидетельствует о неустойчивости их электронной оболочки. Другие комплексы обладают меньшим числом электронов, чем соседний инертный газ, но, несмотря на это, они прочны. Так, октаэдрический ион [Fe(CN)₆]³⁻ с координационным числом 6, происходящий от Fe³⁺, содержит 23 + 12 = 35 электронов, квадратно-плоскостный ион [Cu(NH₃)₄]²⁺ с координационным числом 4 имеет 27 + 8 = 35 электронов. Оба эти иона содержат на один электрон меньше, чем криптон, и являются парамагнитными, поскольку у них имеется один неспаренный электрон. Вычисленный для одного неспаренного электрона магнитный момент равен 1,73 магнетона Бора (см. стр. 107); экспериментально найденная для иона [Cu(NH₃)₄]²⁺ величина 1,82 магнетона Бора, следовательно, совпадает с вычисленной.

Квадратно-плоскостные комплексы Ni(II), Pd(II), Pt(II) (см. выше) и Au(III) с координационным числом 4 диамагнитны и содержат *на два электрона меньше*, чем соседний инертный газ. Диамагнетизм этих комплексов доказывает, что они обладают законченной в какой-то степени электронной оболочкой. Октаэдрические комплексы хрома(III) с координационным числом 6 содержат 33 электрона у центрального атома, т. е. на три электрона меньше по сравнению с криптоном; несмотря на это, они вполне устойчивы. Таким образом, создание оболочки инертного газа не является определяющим фактором строения комплексов.

Квантовомеханическая теория дополняет и уточняет электронную теорию (как и в случае ковалентности; стр. 94), поскольку принимаются во внимание свободные и частично занятые орбитали центрального атома и их взаимное перекрывание с орбиталями лигандов при образовании координационных связей. Последние представляют собой связи, направленные в пространстве; таким

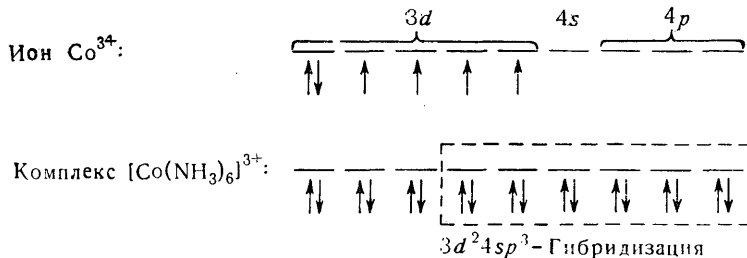
образом, квантовомеханическая теория позволяет предсказать пространственную конфигурацию комплекса.

Простейшим является случай соединений элементов со свободной p -орбиталью (sp^2 -гибридизация) и с плоско-треугольной конфигурацией, например BF_3 или AlH_3 (стр. 97). При соединении с лигандами, такими, как ионы F^- и H^- , образуются комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{AlH}_4]^-$ с sp^3 -гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией.

Сравнительно простым является также случай элементов главных подгрупп третьего — пятого периодов (например, Si, P, As и Sn), обычно используемых для образования соединений лишь s - и p -орбиталями и способных в то же время образовывать такие комплексы, как $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PCl}_6]^-$, $[\text{AsCl}_6]^-$ и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, в которых, очевидно, используются d -орбитали той же оболочки (sp^3d^2 -гибридизация и октаэдрическая конфигурация).

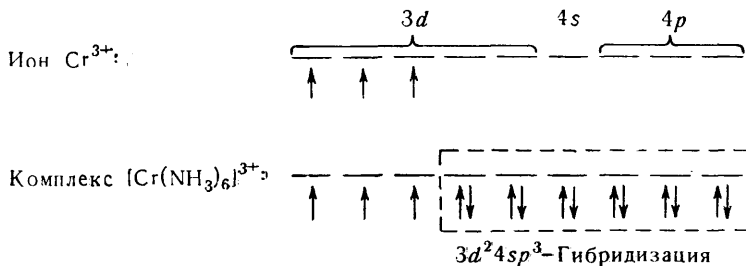
Несколько иначе обстоит дело у комплексов переходных металлов, у которых, как известно, имеются d -орбитали ($3d$, $4d$ или $5d$), частично заполненные электронами. Они могут образовывать гибридные орбитали с s - и p -орбиталями следующей высшей оболочки для заполнения электронов (Полинг). Участие в образовании связей орбиталей различных оболочек (и даже их гибридизация), невозможное у элементов главных подгрупп, объясняется здесь тем, что энергетические уровни d -орбиталей лишь мало отличаются от энергетических уровней s - и p -орбиталей следующего высшего уровня.

Комплексы с координационным числом 6 содержат (во многих случаях) d^2sp^3 -орбитали, например $3d^24sp^3$. Примером может служить ион гексамминокобальта(III), происходящий от Co^{3+} (каждая горизонтальная черточка в приведенной ниже схеме изображает одну орбиталь; выделенные пунктиром орбитали гибридизованы и участвуют в образовании комплекса):



Образовавшийся таким образом комплекс содержит лишь орбитали, полностью заполненные электронами, и, следовательно, является диамагнитным. Аналогично у иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все d -орбитали заполнены электронами, и поэтому он диамагнитен; ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ имеет на один электрон меньше (на d -орбиталях), поэтому он парамагнитен.

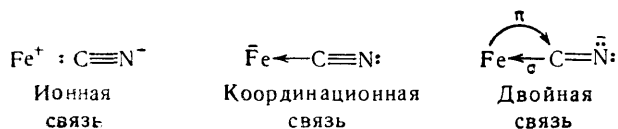
У ионов, имеющих на d -орбиталях меньше шести электронов, при образовании комплексов остаются орбитали, неполностью заполненные электронами, например



Комплексы хрома(III), имеющие три неспаренных электрона, следовательно, парамагнитны (их магнитный момент равен около 3,88 магнетона Бора).

Комплексы с координационным числом 4. Когда центральный атом имеет восемь d -электронов, как, например, Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} и т. д., то для образования связей остается лишь одна $3d$ -орбиталь и в результате гибридизации образуются dsp^2 -орбитали, имеющие квадратно-плоскостную конфигурацию. Если все d -орбитали заполнены электронами (конфигурация d^{10}), например в Cu^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} и т. д., то единственно возможным является образование гибридных sp^3 -орбиталей, которые, как известно, являются тетраэдрическими.

π -Связи в комплексах. Благодаря донорной природе координационной связи (лиганд \rightarrow металл) отрицательный заряд центрального атома иногда сильно увеличивается. Поэтому в тех случаях, когда лиганд может принимать электроны, а металл располагает парой неподеленных электронов на одной из своих d -орбиталей, может образоваться π -связь от металла к лиганду, т. е. металл связывается с лигандом двойной связью, аналогичной обсуждавшейся на стр. 97. Такой акцепторной группой электронов является группа CN. В принципе могут существовать три типа связей между металлом и группой CN:



В ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ три связи металл — углерод являются координационными и другие три — двойными связями. В таких связях участвует одна p -орбиталь углерода, поэтому они называются $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связями. Когда лиганд связан с металлом атомами P или As, могут образоваться и $d_{\pi} - d_{\pi}$ -связи.

Теория поля лигандов рассматривает химические связи в комплексе с чисто электростатической точки зрения. Электростатические поля, развиваемые электрическими зарядами на расстояниях порядка межатомных, огромны. Лиганды направлены к центральному атому своими отрицательными зарядами (соответственно отрицательными концами своих диполей) и вызывают в его электронной системе возмущения, которые могут быть рассчитаны и которые позволяют сделать важные выводы относительно структуры и устойчивости комплексов.

Карбонилы металлов. Особый тип комплексов представляют собой соединения металлов с окисью углерода. Первым известным и наиболее легко доступным является *тетракарбонил никеля* $Ni(CO)_4$; он образуется при непосредственном соединении тонкоизмельченного металлического никеля с окисью углерода при 80° (Монд, 1888). Таким же образом получают *пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ и другие карбонилы металлов (однако лишь под давлением 150—200 ат). Другие методы получения основаны на взаимодействии соединений металлов, например CoI_2 , CoS или OsO_4 , с окисью углерода под давлением. При получении *гексакарбонила хрома* $Cr(CO)_6$ на безводный хлорид хрома(III) действуют окисью углерода под давлением в присутствии какого-либо металла (Al) и хлорида алюминия.

Карбонилы образуют переходные металлы VI, VII и VIII групп. В табл. 90 приведены формулы важнейших карбониллов металлов. Карбонилы металлов с четным атомным номером являются одноядерными комплексами, а с нечетными атомными номерами — двух- или многоядерными. Металлы главной подгруппы VIII группы образуют также смешанные комплексы, например $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$, $CuCl(CO)$, $AuCl(CO)$ и т. д.

Тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 43° и $d = 1,3$. Он нерастворим в воде и смешивается в любом отношении с такими органическими растворителями, как бензол и эфир, т. е. ведет себя как ковалентное соединение. При $180-200^\circ$ разлагается на элементы. *Пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ представляет собой жидкость желтого цвета с т. кип. 103° и $d = 1,5$; разлагается при 150° . Карбонилы хрома, молибдена

Таблица 90

ВАЖНЕЙШИЕ КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

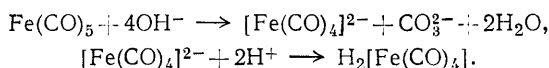
| | | | | |
|---|--|--|--|------------------------------------|
| Cr(CO) ₆ | [Mn(CO) ₅] ₂ | Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ [Fe(CO) ₄] ₃ | [Co(CO) ₄] ₂ [Co(CO) ₃] ₄ | Ni(CO) ₄ |
| Mo(CO) ₆ | — | Ru(CO) ₅ Ru ₂ (CO) ₉ [Ru(CO) ₄] ₃ | [Rh(CO) ₄] ₂ [Rh(CO) ₃] _x | — |
| W(CO) ₆ | [Re(CO) ₅] ₂ | Os(CO) ₅ Os ₂ (CO) ₉ [Os(CO) ₄] ₃ | [Ir(CO) ₄] ₂ [Ir(CO) ₃] _x | — |
| Cr(CO) ₅ H ₂ Cr(CO) ₅ Na ₂ | Mn(CO) ₅ H Re(CO) ₅ X | Fe(CO) ₄ H ₂ Fe(CO) ₄ X ₂ Os(CO) ₄ X ₂ | Co(CO) ₄ H Co(CO) ₄ I ₂ Ir(CO) ₃ X | Pt(CO) ₂ X ₂ |

X = H, Гал, Na, ¹/₂Hg, Ag и т. д.

и вольфрама являются кристаллическими, летучими и бесцветными (остальные карбонилы металлов окрашены); многоядерные карбонилы тоже кристаллические. Все карбонилы металлов высокотоксичны и очень реакционноспособны. Они стали широко изучаться в последние годы, когда было получено большое число производных (главным образом благодаря работам В. Хибера).

Пентакарбонил железа при нагревании или под действием ультрафиолетового света переходит в *эннекарбонил дижелеза* Fe₂(CO)₉. Карбонилы металлов легко взаимодействуют с кислородом и с галогенами, давая *галогенокарбонилы*, как, например, Fe(CO)₄I₂ и Co(CO)₄I₂. Последние образуются также непосредственно из СО и безводных галогенидов металлов.

Карбонилгидриды получают при действии оснований на карбонилы металлов. Одна из групп СО окисляется до карбонат-иона, а металл восстанавливается. Сначала образуются соли металлов, из которых после подкисления (в отсутствие кислорода) выделяются свободные карбонилгидриды:

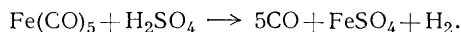


Карбонилгидрид кобальта может быть получен также при прямом взаимодействии смеси СО и Н₂ с кобальтом; он используется в качестве катализатора в промышленном масштабе. Карбонилгидриды представляют собой сильные кислоты с ярко выраженными восстановительными свойствами; они легко окисляются кислородом воздуха.

Структура. Если допустить, что окись углерода :C ≡ O: связана с металлом за счет пары неподеленных электронов углерода, то у всех карбониллов число электронов вокруг центрального атома металла будет равно числу электронов инертного газа, следующего за ним в периодической системе. Так, в Ni(CO)₄ (атомный номер никеля равен 28) число электронов вокруг центрального атома равно: 28 + 8 = 36 (криптон); аналогично для W(CO)₆: 74 + 12 = 86 (радон). Карбонилы металлов диамагнитны, так как их электронные оболочки заполнены. Таким образом, приходим к любопытному выводу, что в карбонилах металлов металлы находятся в степени окисления, равной нулю*. Это объясняет многие реакции карбониллов металлов, например

* Известны только два соединения другого класса, в которых валентность металла равна нулю, а именно комплексы K₄[Ni(CN)₄] и K₄[Pd(CN)₄].

энергичную реакцию пентакарбонила железа с серной кислотой, в результате которой выделяется водород, как и в реакции с металлом:



Методом дифракции электронов было установлено, что в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ четыре группы CO расположены по углам тетраэдра вокруг атома никеля ($4sp^3$ -гибридизация). Карбонилы $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ имеют октаэдрическую структуру (d^2sp^3 -гибридизация). Электрический момент карбонила никеля равен нулю. Это доказывает, что связи Ni — C — O линейные [в противном случае электрический момент должен был бы отличаться от нуля, как в $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]. Измерения межатомных расстояний и изучение колебательных спектров привели к выводу, что связи Ni — C — O в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ являются результатом резонанса между структурами Ni — C \equiv O и Ni = C = O (см. стр. 98).

Рентгеноструктурное исследование эннекарбонила дижелеза $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ показало, что шесть групп CO связаны с двумя атомами железа так же, как в $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Остальные три группы CO обеспечивают связь между атомами железа посредством CO-мостиков (три связи Fe — CO — Fe), подобно тому как в диборане (стр. 556) и Al_2Cl_6 (стр. 569). Вероятно, между двумя атомами железа существует связь, поскольку расстояние между этими атомами составляет всего лишь 2,46 Å и только таким образом можно объяснить диамагнитные свойства этого вещества. В карбониле марганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ два атома Mn непосредственно соединены друг с другом, причем каждый из них соединен еще с пятью группами CO.

Анионы $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (в которых центральные атомы имеют необычные валентности —2 и —1 соответственно) изоэлектронны с $\text{Ni}(\text{CO})_4$, а $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ изоэлектронны с $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Карбонилгидриды $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, изоэлектронные с одноядерными карбонилами, имеют тетраэдрическое строение аналогично $\text{Ni}(\text{CO})_4$, что было доказано электронографическим методом. Водород, вероятно, соединен с металлом.

Комплексы с ненасыщенными и ароматическими углеводородами. Комплексы многочисленных переходных металлов с ненасыщенными (например, этиленом) и ароматическими (например, бензолом) углеводородами содержат металл в низших валентных состояниях или даже в степени окисления, равной нулю. Здесь следует упомянуть комплекс этилена с $\text{Pt}(\text{II})$ $[\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (известен еще с 1829 г. под названием *соли Цейзе*) и комплекс бензола с хромом в степени окисления нуль $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$ (Э. Фишер, 1955). В этих комплексах лиганды координируются с атомом металла за счет π -электронов ненасыщенных углеводородов (π -комплексы).

Комплексы этого класса, широко изучавшиеся в последние годы, обычно рассматриваются как металлоорганические соединения.

14. ЛАНТАНИДЫ И АКТИНИДЫ

А. ЛАНТАНИДЫ

Таблица 91

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Валентность |
|---------------|-----------|--------|-------------|-------------|
| 58 | Церий | Ce | 140,12 | III, IV |
| 59 | Празеодим | Pr | 140,907 | III, IV |
| 60 | Неодим | Nd | 144,24 | III |
| 61 | Прометий | Pm | [145] | III |
| 62 | Самарий | Sm | 150,35 | II, III |
| 63 | Европий | Eu | 151,96 | II, III |
| 64 | Гадолиний | Gd | 157,25 | III |
| 65 | Тербий | Tb | 158,924 | III, IV |
| 66 | Диспрозий | Dy | 162,50 | III |
| 67 | Гольмий | Ho | 164,930 | III |
| 68 | Эрбий | Er | 167,26 | III |
| 69 | Тулий | Tm | 168,934 | III |
| 70 | Иттербий | Yb | 173,04 | II, III |
| 71 | Лютеций | Lu | 174,97 | III |

Четырнадцать элементов с атомными номерами 58—71 характеризуются чрезвычайно большим химическим сходством как между собой, так и с тремя элементами III подгруппы: скандием, иттрием и лантаном (см. табл. 12, стр. 84). Окиси этих 17 элементов уже давно были названы *редкими землями* в отличие от обычных земель, содержащих окись алюминия. Впоследствии соответствующие элементы были названы *редкоземельными элементами*. Поскольку элементы 58—71 следуют в периодической системе после лантана, с которым они очень сходны, их называют в настоящее время *лантанидами*.

Распространенность в природе. Историческая справка. Выделение. Прилагательное «редкие» необходимо понимать в том смысле, что минералы, содержащие лантаниды, встречаются лишь в немногих местах на земле, но обычно в сравнительно больших количествах. Содержание всех лантанидов, вместе взятых, в земной коре равно запасам свинца или цинка, а наиболее распространенный из них церий встречается не реже, чем серебро и золото. Важнейшие месторождения находятся на Скандинавском полуострове, в СССР, США, Бразилии, Австралии и на Цейлоне.

Минералы редких земель всегда содержат смеси многих, а иногда и всех лантанидов. Обычно добывают *монацитовый песок* — смесь фосфатов, содержащую, кроме редких земель, и торий. (Установлено, что химически родственные элементы с близкими ионными радиусами присутствуют совместно в минералах.) Однако встречаются минералы, в которых преобладают отдельные лантаниды. Из минерала, найденного вблизи Йттерби в Швеции и впоследствии названного *гадолинитом*, была выделена (Гадолином в 1788 г.) смесь окисей более тяжелых лантанидов; последние были названы *иттербиевыми*

землями. Аналогичная смесь, однако, с большим содержанием легких лантанидов — *цериевые земли* — была выделена (Берцелиусом в 1803 г. и Мосандером в 1840 г.) из минерала *церита*. Оба эти минерала являются силикатами, содержащими и обычные катионы.

Физические и химические свойства лантанидов настолько сходны между собой, что выделение этих элементов в чистом состоянии было одной из труднейших проблем аналитической химии. Для отделения лантанидов от сопутствующих элементов смесь окисей растворяют в кислотах и к раствору добавляют оксалат аммония. Оксалаты лантанидов, трудно растворимые в слабощелочном растворе, выпадают в осадок; одновременно с ними осаждаются оксалаты тория и циркония, которые, однако, легко удалить благодаря их растворимости в избытке оксалата аммония. При прокаливании оксалаты лантанидов превращаются в окиси M_2O_3 , из которых под действием кислот получают соли (хлориды, сульфаты). Последние легко образуют с солями щелочных металлов или аммония труднорастворимые двойные соли, например $M(I)_2SO_4 \cdot M(III)_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [в которых $M(I)$ — щелочной металл, а $M(III)$ — лантанид]. Двойные сульфаты легких лантанидов трудно растворимы, а тяжелых лантанидов — легко растворимы в растворах сульфатов щелочных металлов. Таким путем разделяют лантаниды на две основные группы: *цериевые земли* (окиси La и Ce — Sm) и *иттербиевые земли* (окиси Sc, Y и Eu — Lu).

Классическим методом выделения индивидуальных лантанидов в виде солей является многократная дробная кристаллизация, например, двойных нитратов $2M(I)NO_3 \cdot M(III)(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. В некоторых случаях для выделения чистого элемента необходимы были тысячи перекристаллизаций, длившихся несколько лет. С использованием ионообменных смол процесс выделения лантанидов значительно упростился (стр. 524). Для этой цели применяют катиониты (например, органическую смолу амберлит, содержащую кислотные группы SO_3H , прикрепленные к нерастворимому макромолекулярному скелету). При пропускании подкисленного раствора солей лантанидов через колонку с ионообменной смолой водород группы SO_3H замещается ионами M^{3+} . Затем в колонку наливают раствор лимонной кислоты; регулируя значение pH добавлением аммиака, можно добиться последовательной десорбции (элюирование) различных лантанидов, образующих комплексные цитраты. При повторении операции получают чистые лантаниды.

Благодаря работам Лекока де Буабодрана, Мариньяка и Клеве примерно к 1890 г. были выделены 14 редкоземельных элементов (включая элементы III подгруппы). *Европий* был выделен (Демарсэ, 1896) в результате более эффективной дробной кристаллизации самария. Вельсбах и Юрбен одновременно выделили (1907) дробной кристаллизацией из полученного Мариньяком иттербия (который, как было доказано таким образом, оказался смесью двух элементов), новый элемент, названный Вельсбахом *кассиопеем*, а Юрбеном — *лютецием*. Последнее название было принято международной конвенцией.

Поскольку у лантанидов не наблюдается периодичности в свойствах, им нельзя было отвести определенное место в периодической системе. Обычно их все помещают в одну клетку вместе с лантаном (см. табл. 6, стр. 55). Поэтому нельзя было предвидеть даже число лантанидов. Лишь после открытия рентгеноспектроскопии (Мозли, 1913, стр. 61) удалось точно установить, что между элементом с атомным номером 50 (барий) и атомным номером 73 (тантал) находится 16 элементов. Следовательно, к моменту открытия закона Мозли в этом участке периодической системы отсутствовали еще два элемента с атомными номерами 61 и 72. Согласно теории электронных оболочек атомов, основанной на исследовании изучения оптических спектров (Бор, 1922), 72-й элемент не является лантанидом, а относится к IV подгруппе периодической системы (см. стр. 86). Методом квантовой механики позже было подтверждено и уточнено, что число лантанидов равно 14, 13 из которых уже были известны к тому моменту. Это свидетельствует о тщательности и точности работы старых химиков. 61-й элемент не встречается в природе, поскольку атомные ядра всех изотопов этого элемента неустойчивы (радиоактивны). Он был получен намного позднее, в 1945 г., в результате ядерной реакции (см. стр. 772) и назван *прометием*.

Лантаниды с нечетными атомными номерами встречаются в земной коре в значительно меньшем количестве, чем лантаниды с четными атомными номерами. Если принять содержание всех лантанидов в земной коре за 100, то относительное содержание

каждого из редкоземельных элементов будет следующим (по данным В. М. Гольдшмидта, 1924):

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|
| | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Атомный номер | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| Содержание, % | 7 | 31 | 5 | 18 | 0 | 7 | 0,2 | 7 | 1 | 7 | 1,2 | 6 | 1 | 7 | 1,5 |

Лантаниды в металлическом состоянии. В элементарном состоянии лантаниды получают такими же методами, как щелочноземельные металлы, а именно: при электролизе хлоридов или оксидов в расплавленном состоянии (при помощи плавней) или при восстановлении галогенидов натрием или калием. В свободном состоянии металлы серые, блестящие. Их температуры плавления сравнительно низки (т. пл. церия 815°).

Лантаниды парамагнитны, а при низких температурах — ферромагнитны. Самую высшую точку Кюри (стр. 579) имеет Gd 302° К, затем следуют Tb 205° К, Dy 150° К и Eu 15° К. При соединении лантанидов с кислородом образуются их окиси. Теплота образования последних больше, чем у всех других элементов (например, алюминия, для которого $\Delta H = -201,7$ ккал/г-атом):

| | | | | |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| La ₂ O ₃ | CeO ₂ | Pr ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ | Sm ₂ O ₃ |
| 239 | 233 | 219 | 217,5 | 215 ккал/г-атом элемента |

Способность мельчайших частичек металла загораться на воздухе используется при изготовлении «каменей» для газовых и бензиновых зажигалок; они представляют собой сплав лантанидов с железом (около 50% Ce, 40% La, 3% других лантанидов, 7% Fe).

При нагревании с водородом лантаниды дают гидриды внедрения, например LaH₃, CeH₃, PrH₃ и NdH₃ (см. стр. 593).

Электронная оболочка. Общая физическая и химическая характеристика. У лантана две внешние 6s- и 5d-орбитали заняты — первая двумя электронами, а вторая одним электроном. У элементов, следующих в периодической системе за лантаном (табл. 11, стр. 86), 6s- и 5d-орбитали содержат три электрона, так же как у лантана, и последовательно заполняются электронами 4f-подоболочки. Поскольку число этих орбиталей равно 7, они могут содержать максимум 14 электронов; следовательно, существуют 14 лантанидов (см. рис. 23, стр. 81).

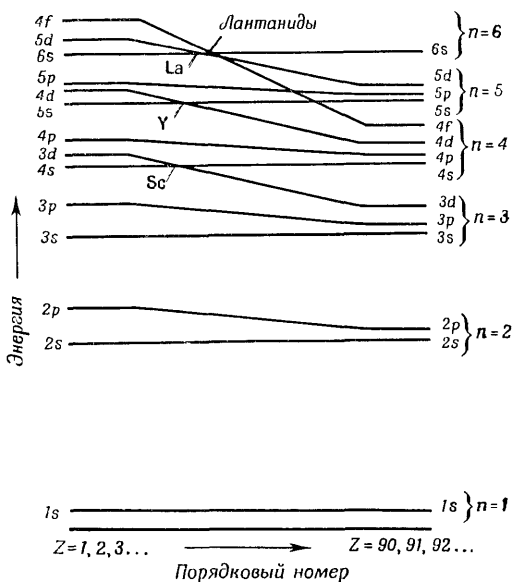
| | 1(s) | 2(s,p) | 3(s,p,d) | 4(s,p,d) | 5(s,p) | 4f | 5d | 6s |
|------|------|--------|----------|----------|--------|----|----|----|
| 57La | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | — | 1 | 2 |
| 58Ce | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | 1 | 1 | 2 |
| ⋮ | | | | | | | | |
| 63Eu | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | 6 | 1 | 2 |
| 64Gd | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | 7 | 1 | 2 |
| ⋮ | | | | | | | | |
| 70Yb | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | 13 | 1 | 2 |
| 71Lu | 2 | 8 | 18 | 18 | 8 | 14 | 1 | 2 |

Приведенная выше схема не отражает точно энергетические уровни внешних под-оболочек атомов (так же как и на рис. 23, эти уровни изображены лишь очень приближенно).

Более близкое к действительности изображение приведено на рис. 190. Как видно из рисунка, энергия 4f-подоболочки, которая у легких элементов соответствует более высокому энергетическому уровню, чем 6s и 5d (и поэтому не занята), понижается до уровня этих двух оболочек у лантанидов, достигает нормального пониженного уровня у тяжелых элементов, у которых 4f-электроны расположены в электронной оболочке атомов на более низком энергетическом уровне. Подобное же понижение энергетических уровней обнаруживается и у подоболочек 3d, 4d и 5d, заполнение которых электронами (около элементов Sc, Y и La) соответствует началу трех рядов переходных элементов. На самом деле, и рис. 190 не отражает точно энергетические уровни разных подоболочек, поскольку s-подоболочки и различные участки других подоболочек показаны горизонтальными линиями, в то время как в действительности все энергетические уровни убывают последовательно (орбитали стабилизируются) по мере возрастания атомных номеров элементов.

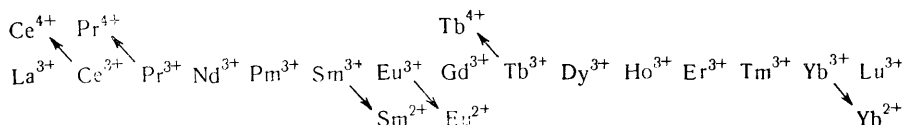
Все элементы этой серии, включая лантан, обладают очень сходными химическими свойствами, поскольку на двух внешних орбиталях находится одинаковое число электронов. При потере этих трех внешних электронов образуются трехвалентные ионы M^{3+} (ион La^{3+} имеет оболочку инертного газа и, следовательно, особенно устойчив).

Некоторые лантаниды могут существовать в виде четырехвалентных ионов, другие — как двухвалентные ионы. Появление этих «аномальных» валентных состояний, менее устойчивых, чем трехвалентное состояние, является следствием энергетических соотношений, выраженных в правиле Гунда (стр. 83).



Р и с. 190. Приближенные энергетические уровни в зависимости от атомных номеров элементов.

Согласно этому правилу, электронная конфигурация подоболочки имеет повышенную устойчивость, а) когда подоболочка полностью занята, б) когда половина ее занята и в) когда подоболочка совсем не заполнена электронами. Следовательно, можно предвидеть, что ионы La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} будут более устойчивыми, чем трехвалентные ионы соседних элементов. Ион Ce^{4+} имеет такую же электронную конфигурацию, как и La^{3+} ; вообще четырехвалентный ион лантанида имеет такое же число электронов, как и ион предыдущего элемента в семействе лантанидов, а двухвалентный ион — как ион следующего элемента в ряду лантанидов. Аномальная валентность некоторых из лантанидов обусловлена, следовательно, их стремлением построить себе электронную оболочку, тождественную или сходную с оболочкой более прочных ионов соседних элементов.



Вероятно, что у некоторых элементов, таких, как европий и иттербий, электрон переходит с $5d$ - на $4f$ -подоболочку, поскольку в результате этого подоболочка $4f$ становится более устойчивой (энергии $5d$ - и $4f$ -орбиталей различаются незначительно); у ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} $4f$ -подоболочки, таким образом, заполнены наполовину или полностью.

Вышеизложенное объяснение было подтверждено измерениями магнитной восприимчивости: ионы Ce^{4+} и Yb^{2+} , так же как и ионы La^{3+} и Lu^{3+} , диамагнитны, в то время как ионы Tb^{4+} и Eu^{2+} имеют парамагнитную восприимчивость, равную восприим-

чивости иона Gd^{3+} . С другой стороны, парамагнитная восприимчивость Pr^{4+} совпадает с таковой у Ce^{3+} , а восприимчивости Sm^{2+} и Eu^{3+} практически равны между собой. Следовательно, изoeлектронные ионы содержат одинаковое число неспаренных электронов на 4f-подоболочке.

Таблица 92

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ^а И ЦВЕТ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ

| Число неспаренных электронов | Трехвалентный ион | $\mu_{расч}$ | $\mu_{эксп}$ | Окраска трехвалентного иона | Окраска четырех- или двухвалентного иона |
|------------------------------|-------------------|--------------|--------------|-----------------------------|---|
| 0 | La^{3+} | 0 | 0 | Бесцветный | Ce^{4+} (красный, желтый) Pr^{4+} (черный) |
| 1 | Ce^{3+} | 2,56 | 2,58 | Бесцветный | |
| 2 | Pr^{3+} | 3,62 | 3,61 | Зеленый | Sm^{2+} (коричневый) |
| 3 | Nd^{3+} | 3,62 | 3,61 | Красный | |
| 4 | Pm^{3+} | 2,83 | — | Желтый | Eu^{2+} (бесцветный), Tb^{4+} (коричневый) |
| 5 | Sm^{3+} | 1,55 | 1,5 | Желтый | |
| 6 | Eu^{3+} | 3,40 | 3,4 | Розовый | Yb^{2+} (зеленый) |
| 7 | Gd^{3+} | 7,9 | 7,9 | Бесцветный | |
| 6 | Tb^{3+} | 9,7 | 9,7 | Розовый | |
| 5 | Dy^{3+} | 10,6 | 10,5 | Желтый | |
| 4 | Ho^{3+} | 10,6 | 10,5 | Желтый | |
| 3 | Er^{3+} | 9,6 | 9,5 | Красный | |
| 2 | Tm^{3+} | 7,6 | 7,3 | Зеленый | |
| 1 | Yb^{3+} | 4,5 | 4,53 | Бесцветный | |
| 0 | Lu^{3+} | 0 | 0 | Бесцветный | |

^а В магнетонах Бора (см. стр. 106) при 300° К.

В табл. 92 приведены магнитные моменты лантанидов, определенные (В. Клеммом) из магнитных восприимчивостей ионов, а также значения, вычисленные теоретически (Е. Ван Флеком) с учетом числа неспаренных электронов для разных ионов. Напомним, что суммарный кажущийся магнитный момент иона является суммой всех орбитальных и спиновых моментов неспаренных электронов (каждый из которых занимает по одной орбитали) из электронной оболочки иона. В то время как в случае переходных элементов можно пренебречь орбитальным магнитным моментом, у лантанидов необходимо принимать его во внимание. Как видно из данных таблицы, вычисленные значения согласуются с найденными экспериментально.

Цвет соединений лантанидов определяется электронными переходами в незаполненной f-подоболочке ионов. За исключением ионов Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} и Lu^{3+} , ионы лантанидов имеют яркую окраску, и им соответствуют необычно узкие полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Поэтому спектры часто используются для аналитического открытия лантанидов. Следует отметить, что, в то время как ионы с устойчивыми электронными конфигурациями (перечисленные выше) бесцветны (не поглощают в видимой области), последовательность окраски первых семи элементов ряда лантанидов повторяется в обратном порядке у последних семи (см. табл. 92). Трехвалентные ионы с одинаковым числом неспаренных электронов имеют одинаковую окраску. Все двух- и четырехвалентные ионы окрашены.

Лантанидное сжатие. Обычно ионные радиусы элементов периодически изменяются с изменением атомного номера (см. рис. 8, стр. 60); для лантанидов наблюдается неперриодическое линейное уменьшение ионных радиусов от церия до лутетия. Это явление известно под названием *лантанидного сжатия* (В. М. Гольдшмидт, 1924) и объясняется следующим образом: поскольку 4f-подоболочка, которая заполняется электронами, находится внутри атомов, увеличение объема, вызываемое увеличением числа электронов в этой оболочке, компенсируется все большим и большим притяжением электронов

ядрами, положительный заряд которых монотонно возрастает от одного элемента к другому. Ниже приведены ионные радиусы лантанидов (в Å):

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|--|--|--|-----------------|--|------------------|
| La ³⁺ | | | | | | | | | | | | | | | | | | Y ³⁺ | | Sc ³⁺ |
| 1,22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,06 | | 0,83 |
| Ce ³⁺ | Pr ³⁺ | Nd ³⁺ | Pm ³⁺ | Sm ³⁺ | Eu ³⁺ | Gd ³⁺ | Tb ³⁺ | Dy ³⁺ | Ho ³⁺ | Er ³⁺ | Tm ³⁺ | Yb ³⁺ | Lu ³⁺ | | | | | | | |
| 1,18 | 1,16 | 1,15 | (1,14) | 1,13 | 1,13 | 1,11 | 1,09 | 1,07 | 1,05 | 1,04 | 1,04 | 1,00 | 0,99 | | | | | | | |

Несмотря на то что у лантанидов общее число электронов значительно больше, чем у иттрия и скандия, радиусы этих элементов мало отличаются от радиусов лантанидов, поскольку положительные заряды ядер намного меньше.

Основность гидроокисей лантанидов уменьшается постепенно от La(OH)₃ к Lu(OH)₃. Их растворимость изменяется в таком же порядке. Так, при приливании по каплям раствора щелочи или аммиака к раствору, содержащему смесь лантанидов, сначала осаждается Sc(OH)₃, затем Lu(OH)₃ и т. д. до La(OH)₃. Гидроокись иттрия осаждается, как это можно предвидеть, исходя из его ионного радиуса, вслед за гидроокисью гольмия. На этом основан даже метод (правда, несовершенный) разделения лантанидов. Другие более точные методы определения основности лантанидов приводят к аналогичным выводам.

У лантанидов в металлическом состоянии, так же как и у ионов, атомные радиусы уменьшаются постепенно. Лишь два элемента — Eu и Yb — имеют значительно большие радиусы. Это именно те элементы, которые, как было показано выше, могут образовывать и двухвалентные ионы. В соответствии с теорией металлического состояния решетки металлов состоят из ионов, между которыми более или менее свободно движутся валентные электроны (см. стр. 575). Вероятно, в решетках европия и иттербия преобладают двухвалентные ионы, а в решетках остальных лантанидов — трехвалентные ионы.

Соединения лантанидов. Окиси лантанидов M₂O₃ получают при прокаливании оксалатов, нитратов или труднее сульфатов. В воде окиси лантанидов нерастворимы, но взаимодействуют с ней (так же, как окись кальция), образуя гидроокиси.

Гидроокиси лантанидов M(OH)₃ труднее растворимы, чем, например, гидроокиси щелочноземельных металлов. При добавлении растворов, содержащих гидроксил-ионы, гидроокиси выпадают в виде студенистых осадков. Осаждение протекает даже в присутствии солей аммония, поскольку основность гидроокисей лантанидов больше, чем у гидроокисей щелочноземельных металлов. Как было указано выше, основность убывает с возрастанием атомного номера, т. е. с уменьшением ионного радиуса.

Соли трехвалентных лантанидов, например хлориды, нитраты и сульфаты, легко растворимы в воде, а кристаллы многих из них содержат кристаллизационную воду. Замечательной является способность этих солей образовывать двойные соли с щелочными металлами, плохо растворимые в воде. Фториды, карбонаты, фосфаты и оксалаты труднорастворимы.

Соединения четырехвалентных лантанидов. Соли трехвалентного церия бесцветны и во многом сходны с солями лантана; они устойчивы на воздухе. *Гидроокись церия(III)* Ce(OH)₃, однако, проявляет выраженное стремление окисляться. При соприкосновении с воздухом она окрашивается сначала в темный цвет [смесь Ce(III) и Ce(IV)], превращаясь затем в желтую студнеобразную *гидроокись церия(IV)* Ce(OH)₄.

При прокаливании солей церия(III) и летучих кислот получается *окись церия(IV)* CeO₂ желтоватого цвета, почти белая, которая при нагревании обратимо приобретает темно-желтую окраску. После прокалывания окись совершенно нерастворима в HCl и HNO₃, но растворяется в горячей серной кислоте, образуя *сульфат церия(IV)* Ce(SO₄)₂ — желтый в твердом состоянии и красный в растворе.

Соединения четырехвалентного церия во многом сходны с соединениями тория. Гидроокись церия(IV) — более слабое основание, чем гидроокиси церия(III) и соседних элементов. Соли церия(IV), например сульфат, гидролизуются водой, образуя основные соли. Хлорид церия(IV) известен лишь в форме комплексной кислоты $H_2[CeCl_6]$ темно-красного цвета и ее солей. При слабом нагревании этой кислоты выделяются HCl и Cl_2 и образуется бесцветный хлорид церия(III) $CeCl_3$. При взаимодействии с H_2O_2 и NH_3 соли церия(III) дают гидратированную *перекись церия(IV)* яркого красно-коричневого цвета.

Стандартный окислительный потенциал $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, равный $-1,6$ в, исключительно мал. Следовательно, соли церия(IV) — очень сильные окислители, более сильные, чем соединения Au(III); в водном растворе они восстанавливаются слабыми восстановителями, например ионами Fe^{2+} .

На основании различия в свойствах между соединениями церия(IV) и церия(III) становится возможным отделение этого элемента от остальных лантанидов. При окислении смеси лантанидов лишь церий переходит в четырехвалентное состояние; он может быть легко отделен от солей всех остальных металлов, оставшихся в трехвалентном состоянии. Этим объясняется тот факт, что церий в чистом виде был получен уже давно.

При прокаливании на воздухе зеленых солей летучих кислот празеодима получают вместо Pg_2O_3 окись черно-коричневого цвета приблизительного состава Pg_6O_{11} (дефектная решетка). При сплавлении с хлоратом щелочного металла он превращается в черную окись *празеодима(IV)* PgO_2 с решеткой флюорита. Нагревая эти высшие окиси в токе водорода, получают бесцветную окись Pg_2O_3 . При взаимодействии высших окисей с кислотами выделяется кислород и образуются средние соли $Pg(III)$. Соли $Pg(IV)$ неизвестны. Тербий ведет себя аналогично.

Двухвалентные лантаниды. При нагревании безводного хлорида самария(III) $SmCl_3$ в токе водорода образуется наряду с HCl хлорид самария(II) $SmCl_2$ коричневого цвета. Эта соль немедленно разлагается под действием воды; при этом выделяется H_2 и образуются соединения $Sm(III)$ (см. аналогичное поведение иона Sr^{2+} , стр. 232).

Реакция восстановления хлоридов трехвалентных лантанидов в токе водорода используется и для получения галогенидов $Eu(II)$ и $Yb(II)$. Сульфаты этих металлов в двухвалентном состоянии легче, однако, получить электролитическим восстановлением трехвалентных солей на ртутном катоде в присутствии ионов SO_4^{2-} . Образующиеся сульфаты $EuSO_4$ и $YbSO_4$ нерастворимы в воде (аналогично $BaSO_4$) и выпадают в осадок; таким путем их можно выделить из смеси с растворимыми сульфатами других лантанидов, которые не восстанавливаются.

Восстановлением до двухвалентного состояния можно получить не только Eu и Yb высокой степени чистоты, но Tm и Lu . Для этой цели берут полученную дробной кристаллизацией фракцию, содержащую только смесь $Tm + Yb$ или $Lu + Yb$, которую методом кристаллизации уже не удастся разделить. Затруднений, встречавшихся при разделении лантанидов классическими методами и обусловленных большим сходством солей трехвалентных лантанидов, сразу удастся избежать путем превращения одного из элементов в соединения другой степени окисления, в которых они обладают иными химическими свойствами.

Б. АКТИНИДЫ

За переходным металлом *актинием* (с атомным номером 89) в периодической системе следует в соответствии с теорией строения электронных оболочек атомов (стр. 84) семейство *актинидов* из 14 элементов, аналогичное лантанидам. У этих элементов идет достройка $5f$ -подоболочки, включающей 7 орбиталей, которая полностью заполняется, когда содержит четырнадцать электронов.

В то время как два из этих элементов — торий и уран — давно известны и сравнительно распространены в природе, большинство других получаются либо в результате радиоактивного распада некоторых элементов, либо искусственным путем при ядерных реакциях (см. стр. 750 и 775). Многие актиниды были получены лишь в очень малых количествах. Все актиниды радиоактивны; здесь мы рассмотрим лишь их химические свойства, зависящие от строения электронной оболочки.

В табл. 93 приведены средние атомные веса природной смеси изотопов (определенные обычным путем из химических эквивалентов) лишь для тория и урана; остальные значения (в квадратных скобках) являются массовыми числами (см. стр. 758) их наиболее стабильных изотопов.

Таблица 93

| Атомный номер | Элемент | Символ | Атомный вес | Валентность |
|---------------|-------------|--------|-------------|----------------------|
| 90 | Торий | Th | 232,04 | (II), III, IV |
| 91 | Протактиний | Pa | [231] | III, IV, V |
| 92 | Уран | U | 238,03 | (II), III, IV, V, VI |
| 93 | Нептуний | Np | [237] | (II), III, IV, V, VI |
| 94 | Плутоний | Pu | [242] | (II), III, IV, V, VI |
| 95 | Америций | Am | [243] | (II), III, IV, V, VI |
| 96 | Кюрий | Cm | [247] | III, IV |
| 97 | Берклий | Bk | [247] | III, IV |
| 98 | Калифорний | Cf | [251] | III |
| 99 | Эйнштейний | Es | [254] | III |
| 100 | Фермий | Fm | [253] | III |
| 101 | Менделевий | Md | [256] | III |
| 102 | Нобелий | No | [254] | III |
| 103 | Лоуренсий | Lw | [257] | III |

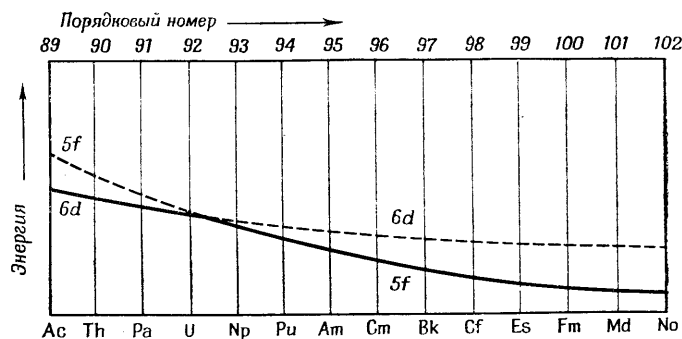
До открытия *трансурановых элементов* (элементы с атомными номерами 93 и больше) торий, протактиний и уран помещались в периодической системе в IV, V и VI группах. Действительно, торий с химической точки зрения сходен с церием (который ошибочно рассматривали как элемент IV группы). Протактиний проявляет сходство с танталом, в то время как уран вследствие его шестивалентности рассматривался как элемент VI группы, хотя по химическому поведению он значительно отличается от молибдена и вольфрама.

В результате многочисленных исследований в настоящее время твердо установлено, что элементы с атомными номерами 90—103 образуют второе семейство из 14 элементов, аналогичных во всем лантанидам. У актиния 7s-орбиталь занята двумя электронами, а одна из 6d-орбиталей — только одним электроном; следовательно, конфигурация электронов на внешней оболочке актиния сходна с конфигурацией лантана.

Если принять, что распределение валентных электронов у актинидов аналогично распределению электронов у лантанидов, то можно написать:

| | 1s | 2(s,p) | 3(s,p,d) | 4(s,p,d) | 5(s,p,d) | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |
|-------|----|--------|----------|----------|----------|----|----|----|----|----|
| 89Ac | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | — | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 90Th | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 1 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 91Pa | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 2 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| ⋮ | | | | | | | | | | |
| 92U | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 3 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| ⋮ | | | | | | | | | | |
| 96Cm | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 7 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| ⋮ | | | | | | | | | | |
| 103Lw | 2 | 8 | 18 | 32 | 18 | 14 | 2 | 6 | 1 | 2 |

У тория приведенное выше распределение не соответствует действительному. Как известно, распределение электронов между различными оболочками атомов определяется на основании анализа рентгеновских и оптических эмиссионных спектров атомов. Несмотря на сложность этих спектров у актинидов, точно установлено, что у тория на $5f$ -подоболочке нет электронов (но на $6d$ -подоболочке имеется два электрона), в то время как распределение электронов у урана такое же, как у лантанидов, $5f^3 6d^1 7s^2$. У трансурановых элементов продолжает заполняться $5f$ -подоболочка по одному электрону у каждого элемента. У юрия — седьмого элемента семейства — $5f$ -подоболочка наполовину занята (на каждой орбитали находится по одному электрону); его электронная конфигурация аналогична электронной конфигурации гадолиния (см. выше), которая характеризуется особой прочностью. Подоболочка



Р и с. 191. Устойчивость энергетических уровней $5f$ и $6d$ у актинидов.

$5f$ полностью заполнена электронами у лоуренсия (атомный номер 103), и он сходен с лутецием из семейства лантанидов. С элемента 104* начинается четвертая серия переходных металлов. Следовательно, 104-й элемент является гомологом гафния.

Электроны, находящиеся на внешней оболочке актинидов, слабее притягиваются положительным атомным ядром по сравнению с внешними электронами лантанидов; между этими электронами и ядром находится прослойка из внутренних оболочек, состоящих из большего числа электронов. Кроме того, у актинидов энергетические уровни $5f$ и $6d$ стабилизируются по мере возрастания атомного номера несколько иным способом, чем у лантанидов: у легких актинидов более прочны $6d$ -орбитали, а у тяжелых актинидов — $5f$ -орбитали, как показано на рис. 191 (в несколько преувеличенном виде).

Этим объясняются различия химического поведения актинидов и лантанидов. У тория неспаренный электрон, который должен был быть локализован на $5f$ -орбитали, переходит на более устойчивую $6d$ -орбиталь. У элементов с атомным номером 91—95 энергии $5f$ - и $6d$ -подоболочек незначительно отличаются друг от друга, поэтому между двумя такими подоболочками легко происходят электронные переходы. Это объясняет большое число валентных состояний, наблюдаемое у U, Np, Pu и Am. Начиная с юрия, $5f$ -оболочка все больше и больше стабилизируется, вследствие чего для юрия и последующих элементов наиболее устойчивой является валентность III.

Актинидное сжатие. Рентгеноструктурным методом были установлены кристаллические структуры многих соединений элементов первой половины семейства актинидов и определены их ионные радиусы. Ионные радиусы акти-

* Элемент с атомным номером 104 недавно синтезирован в СССР и для него предложено название *курчатовий* (Ku). — Прим. ред.

нидов в различных степенях окисления уменьшаются по мере увеличения атомного номера элементов, что аналогично лантанидному сжатию. Следовательно, подобные сжатия атомов являются характерными для рядов элементов, у которых идет достройка внутренних подоболочек.

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | Ac ³⁺ | Th ³⁺ | Pa ³⁺ | U ³⁺ | Np ³⁺ | Pu ³⁺ | Am ³⁺ |
| Радиусы ионов M ³⁺ , Å | 1,11 | — | — | 1,04 | 1,02 | 1,01 | 1,00 |
| | | Th ⁴⁺ | Pa ⁴⁺ | U ⁴⁺ | Np ⁴⁺ | Pu ⁴⁺ | Am ⁴⁺ |
| Радиусы ионов M ⁴⁺ , Å | — | 0,95 | — | 0,89 | 0,88 | 0,86 | 0,85 |

Химические свойства актинидов. По химическим свойствам актиниды делятся на две группы: легкие актиниды (с атомными номерами 90—95) и тяжелые актиниды (с атомными номерами 96—103). Химическое поведение тяжелых актинидов полностью аналогично химическим свойствам лантанидов. Преобладающей или единственной валентностью является III (см. табл. 93), т. е. три внешних электрона ($7s^2$ и $6d^1$) являются валентными электронами. Следовательно, тяжелые актиниды, так же как и лантаниды, лишь незначительно отличаются друг от друга по химическим свойствам.

Легкие актиниды могут находиться в валентном состоянии, большем трех, используя для этой цели электроны из $5f$ -подоболочки. Первые три актиниды (Th, Pa и U) в своей максимальной валентности (IV, V и VI) используют все электроны из $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -подоболочек соответственно. Следующие три актиниды (Np, Pu и Am) в состоянии максимальной валентности (VI) используют, кроме трех внешних электронов ($7s^2$, $6d^1$), только три $5f$ -электрона. Поэтому U, Np, Pu и Am обладают многими сходными химическими свойствами и все образуют характерные оксо-ионы MO_2^{2+} . Наиболее устойчивое валентное состояние шесть имеет уран; у нептуния и плутония это валентное состояние менее устойчиво, а у америция наиболее устойчивым является валентное состояние три.

Для актинидов U, Np, Pu или Am специфичными являются ионы с формулой MO_2^{2+} (которые не встречаются, например, у Mo и W). Рентгеноструктурные исследования показали, что два атома O соединены линейно с атомом металла O — M — O (расстояния U — O равны 1,9). Прочность этих ионов обусловлена участием $5f$ -электронов в образовании связей.

Торий, первый элемент из семейства актинидов, отдавая четыре внешних электрона, образует ион Th^{4+} с оболочкой инертного газа, тождественной иону Ac^{3+} , причем оба иона не содержат $5f$ -электронов. По своей электронной конфигурации торий является аналогом церия — первого элемента из семейства лантанидов (стр. 722). В отличие от ионов Ce^{4+} ион Th^{4+} не проявляет окислительных свойств и его наиболее прочным валентным состоянием является четырехвалентное.

Химическое поведение элементов первой половины семейства актинидов (от актиния к кюрию) было детально изучено; для элементов, следующих за кюрием, полученных до настоящего времени в ничтожно малых количествах, химическое поведение было установлено методом соосаждения (стр. 746) и, следовательно, не так хорошо известно.

Нептуний, плутоний, америций и кюрий в металлическом виде были получены восстановлением их фторидов парами бария при 1200°. Эти элементы имеют много сходных свойств с металлическим ураном (см. ниже).

В водном растворе актиниды образуют следующие ионы и оксо-ионы:

| | | | | | | |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| Ac ³⁺ | U ³⁺ | Np ³⁺ | Pu ³⁺ | Am ³⁺ | Cm ³⁺ | Bk ³⁺ |
| Th ⁴⁺ | U ⁴⁺ | Np ⁴⁺ | Pu ⁴⁺ | | | Bk ⁴⁺ |
| | UO ₂ ²⁺ | NpO ₂ ²⁺ | PuO ₂ ²⁺ | AmO ₂ ²⁺ | | |

Соединения, содержащие трехвалентные ионы элементов 92—95, получают в водном растворе при электролитическом восстановлении, но только

в отсутствие кислорода воздуха, который их окисляет до состояния высшей валентности.

Беркелий, который в нормальном состоянии существует в растворе только как ион Bk^{3+} , может быть окислен до состояния, которое осаждается совместно с фосфатом циркония и которое, вероятно, является ионом Bk^{4+} . Это напоминает аналогичное поведение соответствующего элемента тербия из семейства лантанидов. Следующие элементы 98—103 существуют в растворе, вероятно, только как ионы M^{3+} .

Многие соединения элементов 92—95 можно получить в двух- и трехвалентном состоянии только при реакциях в отсутствие воды. Эти соединения разлагают воду и при этом переходят в состояния с высшей валентностью с выделением водорода.

В настоящее время известны следующие окиси:

| | | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|--|---|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | ThO | PaO | UO | NpO | PuO | AmO | — |
| Ac ₂ O ₃ | — | — | — | — | Pu ₂ O ₃ | Am ₂ O ₃ | Cm ₂ O ₃ |
| | ThO ₂ | PaO _{2-2,3} Pa ₂ O ₅ | UO _{2-2,3} U ₃ O ₈ UO ₃ | NpO ₂ Np ₃ O ₈ | PuO ₂ | AmO ₂ | CmO ₂ |

Непрочные окиси MO получают при энергичном восстановлении высших окисей водородом при высокой температуре. Они кристаллизуются, давая решетку типа кристаллической решетки хлорида натрия и имеют (как и высшие окиси) нестехиометрический состав. Окиси MO₂ кристаллизуются в решетках типа флюорита и получают при прокаливании других окисей или нитратов на воздухе (в этих условиях соединения урана дают U₃O₈). Уран — единственный актинид, образующий окись, в которой он шестивалентен. U, Np, Pu и Am в шестивалентном состоянии проявляют кислотные свойства, образуя, например, с аммиаком соединения типа диураната аммония $(NH_4)_2U_2O_7$.

Ниже приведены формулы важнейших галогенидов элементов 90—96. Устойчивость высших валентных состояний уменьшается по мере увеличения атомного номера элемента и массы галогена.

| | | | |
|--|---|---|--|
| UF ₆ , UCl ₆ NpF ₆ PuF ₆ | PaF ₅ , PaCl ₅ , PaBr ₅ , PaI ₅ UF ₅ , UCl ₅ | ThF ₄ , ThCl ₄ , ThBr ₄ , ThI ₄ | —, ThCl ₃ , ThBr ₃ , ThI ₃ |
| | | UF ₄ , UCl ₄ , UBr ₄ , UI ₄ NpF ₄ , NpCl ₄ , NpBr ₄ | UF ₃ , UCl ₃ , UBr ₃ , UI ₃ NpF ₃ , NpCl ₃ , NpBr ₃ , NpI ₃ PuF ₃ , PuCl ₃ , PuBr ₃ , PuI ₃ AmF ₃ , AmCl ₃ , AmBr ₃ , AmI ₃ CmF ₃ |
| | | AmF ₄ CmF ₄ | |

Актиниды образуют *гидриды* общей формулы MH₃ (см. стр. 593).

Ниже рассматриваются свойства тех двух актинидов, которые встречаются в природе в больших количествах. О получении трансурановых элементов при ядерных реакциях см. стр. 775.

ТОРИЙ Th

Торий добывают главным образом из *монацитового песка* — минерала, содержащего редкие земли (стр. 720) в виде смеси фосфатов, а торий — в виде силиката. Реже встречается в природе силикат тория — *торит* ThSiO₄, изоморфный с цирконом (стр. 636). В *торианите* ThO₂ всегда содержится (как и в других минералах тория) в изоморфной смеси окись урана(IV) UO₂. Торий был получен в 1828 г. Берцелиусом в виде окиси.

Металлический торий получают восстановлением двойного фторида или хлорида нитрием или калием. Однако вследствие большого сродства

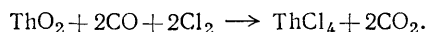
к кислороду и азоту торий, получаемый таким образом, недостаточно чистый. Чистый торий получают методом Ван-Аркеля (см. стр. 705).

Торий — белый ковкий металл, похожий на платину, т. пл. 1800°, плотность 11,7. Разбавленные кислоты не действуют на него, но концентрированная соляная кислота и особенно царская водка его легко растворяют. Порошок или проволока из тория горят в кислороде с выделением большого количества тепла, образуя ThO_2 . При 500° он энергично соединяется с хлором и серой; при более высокой температуре он взаимодействует с азотом, образуя нитрид Th_3N_4 . При 500° торий реагирует энергично с водородом с образованием гидрида ThH_3 (стр. 593). Он также образует карбид ThC_2 , который отличается от карбидов циркония и гафния тем, что является соединением с ионным характером. В соединениях торий преимущественно четырехвалентен. Гидроокись тория(IV) обладает только основными свойствами.

Окись тория(IV) ThO_2 , полученная при прокаливании гидроокиси тория или солей тория с летучими оксокислотами, представляет собой белый аморфный порошок (т. пл. около 2800°), которую можно получить в виде кубических кристаллов (решетка флюорита) после сплавления с бурой (минерализатор, стр. 511). В кристаллическом состоянии она не растворяется в разбавленных кислотах, однако при сплавлении с гидросульфатом натрия (но не с карбонатами щелочных металлов) или с дымящей серной кислотой ее можно перевести в раствор. Окись тория(IV), содержащая 1% окиси церия(IV), изоморфной с ней, испускает яркий бело-зеленоватый свет будучи нагрета в пламени газовой горелки. Обычные твердые вещества испускают белый свет лишь при температурах выше 2000°. На этом свойстве было основано использование тонких сеток из окисей тория и церия, названных сетками Ауэра, при газовом освещении.

Из растворов солей тория аммиак или гидроокиси щелочных металлов осаждают *гидроокись тория* в виде коллоидного геля, которому обычно приписывают формулу $\text{Th}(\text{OH})_4$, однако с переменным содержанием воды. При слабом нагревании гидроокись тория превращается в ThO_2 (идентифицирована по ее рентгенограмме), даже в присутствии маточного раствора. Свежеосажденная гидроокись тория — сравнительно сильное основание, образующее соли с кислотами, даже с CO_2 воздуха.

Хлорид тория(IV) получают при пропускании смеси хлора и окиси углерода над окисью тория(IV), нагретой докрасна:



Хлорид тория(IV) образует бесцветные кристаллы (т. пл. 765°; т. кип. 922°). В воде растворяется с выделением большого количества тепла в результате гидратации и частичного гидролиза. С хлоридами щелочных металлов хлорид тория(IV) образует двойные соли или комплексы $\text{M}_2[\text{ThCl}_6]$; другие галогениды тория также склонны к образованию двойных солей.

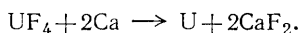
Нитрат тория(IV) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и *сульфат тория(IV)* $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ — белые вещества, растворимые в воде; из водных растворов они кристаллизуются с переменным числом молекул воды (12 и 4 молекулы в случае нитрата, 9, 8 и 4 — в случае сульфата). Замечательным является образование комплексных солей с солями щелочных металлов, например *гексанитратотораты* $\text{M}_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ и *сульфатотораты* $\text{M}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$ и $\text{M}_8[\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$. Гидроокись тория(IV) растворяется в растворах карбонатов щелочных металлов или карбонатов аммония, образуя легко растворимые *карбонатотораты* $\text{M}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. При действии щавелевой кислоты или оксалата натрия на соли тория осаждается *оксалат тория(IV)* $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, труднорастворимый в разбавленных кислотах, но растворяющийся в избытке оксалата с образованием комплексных *оксалатоторатов* $\text{M}_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. На этом свойстве основано отделение тория от лантанидов.

Галогениды трех- и двухвалентного тория, такие, как ThI_3 , ThI_2 , ThBr_3 , ThBr_2 , ThCl_3 и ThCl_2 , получают при сплавлении галогенидов четырехвалентного тория с металлическим торием. В присутствии воды они гидролизуются и окисляются до соединений Th(IV) .

УРАН U

Основным минералом урана является *урановая смолка* с приближенной формулой U_3O_8 , содержащая всегда окиси железа, свинца, тория, радия и лантаниды. Хорошо известные месторождения в Иоахимове (ЧССР) в основном истощены, однако сравнительно богатые месторождения урана находятся в Конго, Канаде и других странах. Разновидность урановой смолки — *клевеит* (см. также стр. 306) — содержит большое количество тория и лантанидов.

Для получения металлического урана урановую смолку растворяют в азотной кислоте, в результате чего образуется *нитрат уранила* $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; прокаливая нитрат уранила, получают *окись урана(VI)* UO_3 . При восстановлении этой окиси углеродом в электрической печи был впервые получен металлический уран (Муассан, 1883), однако загрязненный карбидом урана. Чистый уран для ядерных реакторов получают, восстанавливая фторид урана(IV) очень чистым металлическим кальцием:



Этот процесс проводят в сосудах из флюорита в атмосфере инертного газа или в вакууме.

Чистый уран — бело-серый металл, похожий по внешнему виду на железо (т. пл. 1090° , плотность 19,0); на воздухе он окисляется, покрываясь слоем окиси. Он тягуч, обладает ковкостью, его можно прокатать в холодном состоянии. При более высокой температуре металлический уран очень реакционно-способен: горит на воздухе, образуя U_3O_8 , взаимодействует с водородом (с образованием UH_3 , стр. 593), с азотом (образуя UN , U_3N_4 и UN_2) и с серой (давая US_2 и US_3).

Соединения урана. Известны соединения урана во всех валентных состояниях от II до VI. Наиболее устойчивыми являются соединения шестивалентного урана, затем следуют соединения четырехвалентного урана; только эти соединения устойчивы в водном растворе.

Характерными соединениями U(VI) в отсутствие воды является UF_6 , UCl_6 и UO_3 , а в водном растворе — *уранил-ион* UO_2^{2+} , известный в виде многочисленных солей.

В водном растворе ион U^{4+} стремится превратиться в ион UO_2^{2+} (стандартный окислительный потенциал равен $-0,41$ в) в соответствии со следующим уравнением:



Следовательно, ион U^{4+} — более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} , но слабее, чем Sn^{2+} (см. стр. 231).

Многие соединения U(IV) изоморфны с соответствующими соединениями Th(IV) , например UO_2 с ThO_2 и т. д.

К типичным представителям трехвалентного урана относятся галогениды UX_3 . Хлорид урана UCl_3 окисляется в водном растворе за счет воды: первоначальный красный раствор становится зеленым, т. е. происходит превращение соединения трехвалентного урана в соединение U(IV) с выделением водорода.

Из соединений двухвалентного урана известна окись урана(II) UO , образующаяся в виде пленки на поверхности металла при окислении на воздухе.

Структура и состав окиси урана(II) были установлены при помощи рентгеновских лучей (см. также выше).

Окиси урана и уранаты. *Трехокись урана(VI)* UO_3 образуется в виде порошка оранжевого или кирпичного цвета при осторожном прокаливании нитрата уранила и карбонатодиоксоураната аммония. При более энергичном прокаливании она переходит в U_3O_8 .

Окись урана(VI) обладает амфотерными свойствами: с кислотами дает соли уранила, а с основными окисями — уранаты. При нагревании с водой она переходит в гидрат, названный *гидроокисью уранила* или *урановой кислотой*, состав которого отвечает приблизительно формуле $UO_2(OH)_2$.

Окись урана(IV) UO_2 получается при нагревании окиси урана(VI) или U_3O_8 в токе водорода в виде коричнево-черного порошка с переменным нестехиометрическим составом $UO_{2-2,3}$, кристаллизующимся в решетке флюорита.

Окись урана U_3O_8 образуется при прокаливании UO_2 и UO_3 на воздухе (ниже 900° , когда начинается превращение в UO_2). U_3O_8 — порошок темного зеленого цвета нестехиометрического состава (см. и окиси железа, стр. 669). Темное окрашивание указывает на существование урана в двух различных валентных состояниях. Магнитные свойства указывают на окись с вероятной идеальной формулой: $2U(V)U(VI)O_8$.

Уранаты $M_2[UO_4]$ (в которых M — одновалентный металл, например щелочной металл), вероятно, образуются при взаимодействии солей уранила с избытком щелочи, но сразу же переходят в нерастворимые в воде и выпадающие в осадок *диуранаты* $M_2[U_2O_7]$, аналогичные бихроматам. Примером может служить $Na_2[U_2O_7] \cdot 6H_2O$.

Соли уранила. *Нитрат уранила* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ получается при растворении окисей урана в азотной кислоте. Он представляет собой кристаллы желтого цвета, обладающие яркой желто-зеленой характерной флюоресценцией в растворе. *Ацетат уранила* $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ также легко растворим; он образуется при растворении окиси урана(VI) или гидроокиси уранила в уксусной кислоте.

В растворе ион уранила UO_2^{2+} ведет себя как двухвалентный катион, который может осаждаться сульфидом аммония в виде *сульфида уранила* UO_2S , растворимого в кислотах, или в виде уранатов по выше указанному способу.

Соли уранила обладают способностью к образованию легко растворимых комплексов с солями щелочных металлов, как, например, *нитратодиоксоуранат* $Na[UO_2(NO_3)_3]$, *ацетатодиоксоуранат* $Na[UO_2(C_2H_3O_2)_3]$ и *карбонатодиоксоуранат* $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 2H_2O$.

Стекло, в которое добавлены соли уранила, имеет желто-зеленоватую окраску и сильно флюоресцирует, так же как и водные растворы солей уранила.

Галогениды урана. *Фторид урана(VI)* UF_6 получается при обработке металлического урана фтором с примесью хлора (в отсутствие хлора образуется только UF_4). Бесцветное кристаллическое вещество, которое возгоняется, не плавясь, при $56,5^\circ$ и плавится под давлением при $64,0^\circ$. Очень гигроскопично и гидролизуется водой (как и все соединения галогенидов металлов в высших валентных состояниях), образуя соли уранила. Используется для разделения изотопов урана (стр. 760).

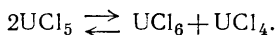
Фторид урана(V) UF_5 получается из UCl_5 и безводной HF в виде кристаллического бесцветного вещества, хотя часто оно окрашено в коричневый или зеленоватый цвет вследствие присутствия примесей.

Фторид урана(IV) UF_4 получается из урана и F_2 или из UO_3 и смеси HF и NH_3 при 600° . Кристаллизуется в виде гидрата $UF_4 \cdot 2,5H_2O$, из которого вода может быть удалена при слабом нагревании. Безводный UF_4 — трудно растворимый порошок зеленого цвета с т. пл. 960° . Фторид урана(IV) прояв-

ляет большую тенденцию к образованию комплексных солей: например, при соединении с KF он дает KUF_5 , KU_2F_9 , KU_3F_{13} , K_2UF_6 , K_3UF_7 , с BaF_2 — $BaUF_6$ и т. д. Он также образует комплексные соли с оксокислотами U(IV).

При нагревании на воздухе фторид урана(IV) дает U_3O_8 . При нагревании в токе водорода или с металлическим ураном при 1000° в отсутствие кислорода образуется красно-фиолетовый *фторид урана(III)* UF_3 .

Хлорид урана(VI) — зелено-черные кристаллы с т. пл. $177,5^\circ$ — реагирует исключительно легко с водой, образуя хлорид уранила UO_2Cl_2 . *Хлорид урана(V)* UCl_5 получают в виде красных кристаллов наряду с *хлоридом урана(IV)* UCl_4 , при прямом действии хлора на уран. При нагревании хлорид урана(V) разлагается на хлорид урана(IV) и хлор или диспропорционируется:



Хлорид урана(IV) образуется также при нагревании U_3O_8 с хлором и углеродом; он представляет зеленые октаэдрические кристаллы, возгоняющиеся при 500° (т. пл. 589° ; т. кип. 792°).

Ч А С Т Ь Ш

АТОМНЫЕ
ЯДРА



1. ВВЕДЕНИЕ

До конца XIX в. атомы рассматривались как неделимые и неизменные материальные частицы, поскольку не было известно ни одного случая превращения элементов друг в друга. Поэтому допускалось, что каждый элемент состоит из идентичных атомов, обладающих одинаковой массой и имеющих одинаковые физические и химические свойства. К этому времени было выделено около 80 различных элементов и считалось, что только они существуют в природе. Атомы, из которых состоят элементы, рассматривались как простейшая форма материи.

Некоторые необычные явления, открытые в последние годы XIX и первые годы XX вв., значительно изменили эту упрощенную концепцию о строении вещества. Сначала заметили, что некоторые химические элементы обладают необычным свойством самопроизвольно (т. е. без всякого внешнего воздействия) испускать излучения большой энергии. Это явление было названо *радиоактивностью*. Через короткое время после открытия радиоактивности последовали и другие фундаментальные наблюдения о строении вещества. Было отмечено, что траектория некоторых лучей, испускаемых радиоактивными веществами (а именно α -лучей), при их прохождении через вещество изменяется; на основании этого был сделан вывод, что атомы представляют собой сложные построения, состоящие из *атомного ядра* и *электронной оболочки* (см. стр. 65). В ядре (несмотря на то что его диаметр составляет примерно одну десятитысячную часть диаметра атома) содержится почти вся масса атома и сконцентрировано также определенное число положительных зарядов, разное у различных элементов. Число положительных зарядов ядра определяет число электронов оболочки атомов. В то время как химические и многие физические свойства, например оптические и рентгеновские спектры атомов, обуславливаются электронной оболочкой последних, другие свойства, такие, как масса и радиоактивность, связаны с ядром. Выделение огромной энергии в процессе радиоактивных превращений показывает, что атомные ядра в свою очередь являются сложными и состоят из более простых частиц. Позднее удалось вызвать искусственным путем явления, подобные наблюдаемым у природных радиоактивных элементов, и высвободить энергию атомов.

Превращения атомных ядер и большие изменения энергий, которыми сопровождаются эти превращения, изучает *ядерная физика*. Однако этот вопрос чрезвычайно интересен и для химии, поскольку, с одной стороны, химики занимаются исследованием новых элементов, образующихся при превращении атомных ядер, и, с другой стороны, поскольку открытые новые виды атомных ядер (нуклиды) могут быть в дальнейшем использованы при разрешении многих химических проблем.

Ниже приведены наиболее важные даты в истории ядерных явлений:

1896. Открытие радиоактивности урана (Беккерель).

1898. Выделение полония и радия из минерала урана (Пьер и Мария Кюри).

1903. Объяснение радиоактивности как следствия расщепления атомов (Резерфорд и Содди).

1908. Изобретение счетчика Гейгера (Резерфорд, Гейгер).

1911. Теория строения атомов из ядра и электронной оболочки (Резерфорд).

1912. Определения понятия изотоп (Содди).

1913. Закон радиоактивного смещения (Фаянс, Содди).

1913. Использование радиоактивного элемента в качестве индикатора в химических реакциях (Хевеши, Панет).
1919. Первая ядерная реакция, осуществленная экспериментально (Резерфорд).
1919. Создание первого масс-спектрографа (Астон).
1920. Открытие протона (Резерфорд).
1932. Первая ядерная реакция, вызванная с помощью частиц, ускоренных искусственным путем (Коккрофт, Валтон).
1932. Открытие дейтерия (Юри).
1932. Открытие нейтрона (Чэдвик).
1932. Открытие позитрона (Андерсон).
1934. Создание первого циклотрона (Лоуренс).
1934. Открытие искусственной радиоактивности (И. Кюри и Ф. Жолио).
1939. Открытие ядерного расщепления (Ган, Штрассман).
1940. Получение первых трансурановых элементов (Мак-Миллан, Абельсон).
1942. Первый ядерный реактор (Ферми и его сотрудники).

2. РАДИОАКТИВНОСТЬ И ПРИРОДНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Открытие радиоактивных элементов. Беккерель первый заметил (1896), что соли урана испускают лучи, которые проходят через черную бумагу и тонкие металлические листки, засвечивают фотопластинку, завернутую в подобные непрозрачные для света материалы, и вызывают флуоресценцию других веществ. Беккерель также наблюдал, что воздух по соседству с солями урана становится хорошим проводником электричества и способен разряжать электроскоп. Это явление в самом начале было использовано для распознавания и измерения радиоактивности. Беккерель установил, что радиоактивность является свойством элемента урана и не зависит от агрегатного состояния или от того, в каких химических соединениях он находится. Радиоактивность не зависит от температуры.

Вскоре были открыты и другие радиоактивные элементы. Исследуя урановую смоляную руду (стр. 732), супруги Кюри * заметили, что она обладает в 3—4 раза большей радиоактивностью, чем металлический уран. Отсюда они сделали вывод, что урановая смоляная руда содержит элементы, намного радиоактивнее урана; химические исследования привели их к открытию двух новых элементов — *полония* и *радия* (1898). Полоний и радий значительно более радиоактивны, чем уран (радий вместе с элементами, образующимися из него, — в миллион раз). Было также установлено, что давно известный элемент торий также радиоактивен.

Радий находится во II группе периодической системы, а полоний — в VI группе. При разделении компонентов урановой смоляной руды методами аналитической химии радий присутствует в осадках и растворах, которые содержат барий. Обогащение их радиоактивными элементами было установлено путем измерения радиоактивности при помощи электроскопа. Конечная стадия очистки состоит в отделении хлорида радия от хлорида бария многократной дробной кристаллизацией. Тонна урановой смоляной руды из Иохимова содержит ~400 мг радия, часть которого, однако, теряется при переработке.

Сульфат радия, так же как и сульфат бария, нерастворим в воде и кислотах. Карбонат радия, подобно BaCO_3 , нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах. Хлорид и бромид радия похожи на соответствующие галогениды бария, но растворяются труднее. Металлический радий был получен электролизом раствора хлорида радия с ртутным катодом, в котором он и оставался в растворенном состоянии. Затем чистый радий выделяют при перегонке ртути в виде белого блестящего металла с т. пл. 960° , чувствительного к кислороду воздуха и воде. Атомный вес радия, определенный обычными химическими методами, равен 226,05.

Полоний содержится в урановой смоляной руде в значительно меньших, чем радий, количествах (~1/5000 по отношению к радю). По химическому

* *Пьер Кюри* (1859—1906) в содружестве со своим братом Пьером Жаком Кюри открыл явление пьезоэлектрического эффекта кристаллов (1888) и провел важные исследования в области магнетизма (см. стр. 578). Пьер Кюри, Мария Кюри (Склодовская) (1867—1934) и Генри Беккерель были награждены Нобелевской премией в области физики (1903). Марии Кюри была присуждена вторая Нобелевская премия по химии (1911). Ирэн Жолио-Кюри, их дочь, со своим мужем Фредериком Жолио открыла явление искусственной радиоактивности (см. стр. 768).

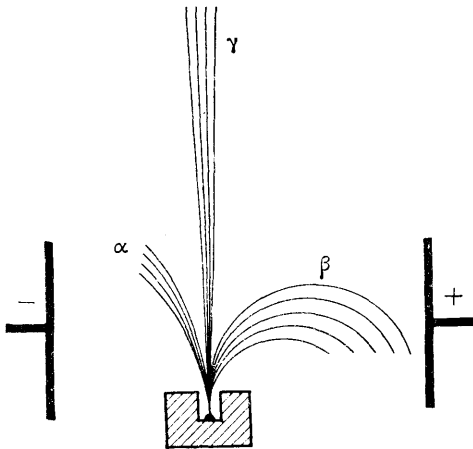
поведению он аналогичен теллуру, но более электроположителен. Полоний находится в водных растворах в виде катиона и осаждается при пропускании электрического тока на катоде. Он дает гидрид PoH_2 , образование которого обнаружено при помощи метода, основанного на радиоактивности вещества (меченый атом, см. стр. 763) и аналогичного методу, который был использован при получении гидридов свинца, соответственно тория В (Панет, 1928) (стр. 540).

В урановой смоляной руде был обнаружен еще и третий радиоактивный элемент — *актиний* (Дебьерн, 1899). В процессах разделения актиний осаждаются одновременно с трехвалентным железом и лантанидами. Поскольку в урановой смоляной руде актиний содержится в количествах, еще меньших, чем полоний, вряд ли удалось получить весомые количества чистого природного актиния. Искусственный актиний был получен в миллиграммовых количествах по ядерной реакции, а именно при бомбардировке радия нейтронами. С химической точки зрения актиний ведет себя как элемент III группы — гомолог лантана (стр. 726).

В настоящее время известно около 50 видов естественных радиоактивных атомов. Некоторые из них будут рассмотрены ниже.

α -, β - и γ -Лучи. Радий и другие радиоактивные элементы испускают три вида излучений — α -, β - и γ -лучи.

α -Лучи состоят из атомов гелия, лишенных своих двух электронов, т. е. из ядер или ионов гелия He^{2+} . Эти частицы обладают большими скоростями порядка $1,4 \cdot 10^9$ — $2 \cdot 10^9$ см/сек, т. е. $1/20$ — $1/15$ скорости света. Существование



Р и с. 192. Лучи α , β и γ в электрическом поле.

и величина электрического заряда были установлены по отклонению, которое претерпевают α -частицы под действием электрического или магнитного поля (рис. 192). Заряд каждой частицы определяли путем электромагнитного измерения положительного заряда, приобретаемого за одну секунду изолированным проводником, помещенным на пути α -частиц, излучаемых радиоактивным препаратом, и одновременного установления одним из нижеописанных методов числа α -частиц, испускаемых этим препаратом за тот же период времени. Можно также измерить отношение между зарядом (e) и массой m α -частицы методом, который был использован для определения отношения e/m для электрона (стр. 65). Зная подобные отклонения в электрических и магнитных полях, можно вычислить и скорость α -частиц, которые различны для каждого радиоактивного элемента.

Для выявления природы α -лучей Резерфорд и Содди (1902) провели следующий опыт: они вводили α -лучи через тонкую стенку в вакуумированный

капилляр. Через некоторое время при помощи обычных спектров возбуждения, вызываемых электрическими разрядами, в этом капилляре было обнаружено наличие гелия. Минералы, содержащие радиоактивные элементы, всегда содержат и гелий, который выделяется при нагревании в вакууме (см. стр. 306).

β -Лучи состоят из движущихся электронов и, следовательно, имеют ту же природу, что и катодные лучи (стр. 64). Однако их скорость значительно больше и достигает 0,99 скорости света. В магнитном и электрическом полях β -лучи отклоняются в сторону, противоположную отклонению α -лучей, но в значительно большей степени вследствие очень малой массы, хотя и очень большой скорости. Объекты, подвергающиеся действию β -лучей, заряжаются отрицательно.

γ -Лучи — это излучение электромагнитных колебаний той же природы, что свет и рентгеновские лучи. Длина волны γ -лучей значительно меньше, чем у последних, и, следовательно, они проникают более глубоко в вещества. В магнитном и электрическом полях γ -лучи, естественно, не отклоняются. Они распространяются со скоростью света. γ -Лучи никогда не излучаются отдельно, а сопутствуют β - или α -излучению. Следовательно, они имеют побочный характер.

Долгое время предполагали, что испускание одного γ -луча (фотон или квант поля электромагнитного излучения см. стр. 70) всегда сопровождается испусканием одной β -частицы. В настоящее время известно, что и испускание α -лучей иногда сопровождается γ -излучением. С другой стороны, не все атомы, являющиеся источниками β -лучей, испускают γ -лучи. Все-таки в большинстве случаев γ -излучение ассоциировано с β -излучением. Некоторые γ -лучи (как и некоторые β -лучи) имеют не ядерное происхождение, а вторичный характер, возникая в электронной оболочке атомов.

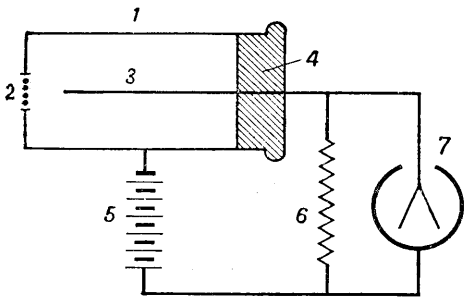
Методы обнаружения излучений. Выше было показано, что радиоактивное излучение действует на фотопластинку. Оно также вызывает флуоресценцию многих соединений. Некоторые твердые кристаллические вещества, например сульфид цинка (обманка с малым содержанием Си), алмаз, кальцит, флуорит и многие органические вещества (*сцинтилляторы*), обладают способностью сверкать, или сцинтиллировать, в тех местах, которые бомбардируются быстро движущимися электрически заряженными частицами, например α -лучами. Эти сцинтилляции могут быть замечены с помощью лупы или микроскопа. При использовании экрана, покрытого такими флуоресцирующими веществами (*спинтарископ*), можно подсчитать частицы, испускаемые в единицу времени определенным количеством радиоактивного вещества. Сцинтилляционный метод в свое время был первым визуальным доказательством существования индивидуальных атомов.

С помощью этого метода можно определить число Авогадро (стр. 38). Для этого подсчитывают число частиц, испускаемых, например, определенным количеством радия за данный отрезок времени, и измеряют объем гелия, произведенного тем же количеством радия.

Самые точные методы установления радиации основываются на способности ионизировать газы, через которые они проходят. Электрически заряженные частицы, обладающие большими скоростями, высвобождают по одному планетарному электрону из внешних слоев молекул (или атомов) газов, с которыми они сталкиваются на своем пути. Благодаря этому молекулы (или атомы) газа превращаются в положительные газообразные ионы. Получающиеся свободные электроны существуют весьма непродолжительное время. Они присоединяются к молекулам газа и превращают их в отрицательные ионы. Наибольшим эффектом ионизации обладают α -частицы, имеющие самую большую массу и заряд. Они вызывают образование большого числа газообразных ионов на сантиметр пройденного пути. β -Лучи обладают значительно меньшей

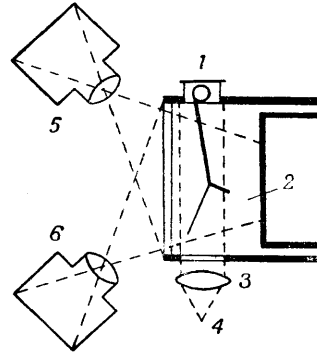
ионизационной способностью. γ -Лучи (как и рентгеновские) ионизируют газ только тогда, когда поглощаются его молекулами. Это явление наблюдается лишь в ограниченной мере, так как γ -лучи глубоко проникают в вещество. Однако в результате поглощения γ -лучей появляются вторичные электрически заряженные частицы, вызывающие ионизацию, которые таким образом могут быть обнаружены.

Газ, содержащий газообразные ионы, появившиеся вследствие облучения, превращается на определенное время в хороший проводник электричества. *Электроскоп*, или *электрометр* (например, известный прибор с листочками из золота, которые расходятся, когда они электрически заряжены), разряжается в ионизированном газе. Скорость, с которой электроскоп теряет заряд, является мерой интенсивности ионизации газа и, следовательно, радиации,



Р и с. 193. Схема счетчика Гейгера — Мюллера.

1 — цилиндр; 2 — окно; 3 — центральный электрод; 4 — изоляционная пробка; 5 — источник тока; 6 — сопротивление; 7 — прибор для регистрации разрядов.



Р и с. 194. Камера Вильсона.

1 — вещество, испускающее лучи; 2 — камера, состоящая из цилиндра с дном из плоскопараллельного стекла и поршня; 3 — конденсатор; 4 — источник света; 5, 6 — два фотоаппарата для одновременного стереоскопического фотографирования процесса. На этом рисунке приводится ядерное превращение, при котором атом газа, бомбардируемый α -частицей, распадается на две неравные частицы.

которая ее вызывает. Этот относительно малочувствительный метод применяют в основном для установления излучения с большой силой ионизации. Для того чтобы разрядить электроскоп, достаточно небольшого количества α -лучей, в то время как для получения аналогичного эффекта необходимо много тысяч β -частиц или γ -квантов.

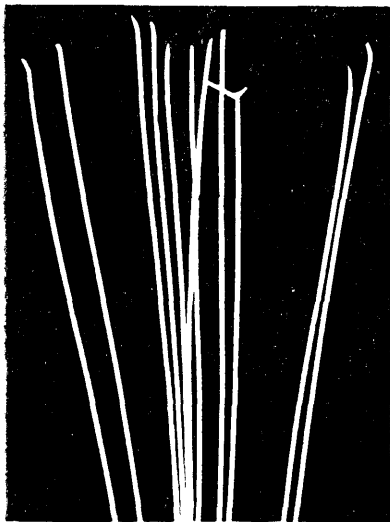
Часто электроскоп предварительно калибруют по радиоактивному препарату известной активности или состава.

Ионизационная камера — более чувствительный прибор; принцип ее действия основан на том, что между двумя электродами, между которыми существует разность потенциалов, устанавливается электрический ток в том случае, если газ между ними ионизирован под действием излучения. Этот ничтожно малый ток усиливается электронными лампами и является мерой радиоактивности препарата. Чувствительность этого метода также значительно уменьшается от α -лучей к β - и γ -лучам параллельно с изменением их ионизационной способности.

Счетчик Гейгера — Мюллера позволяет обнаружить одну-единственную α - или β -частицу или один γ -квант. Этот прибор состоит из металлического цилиндра, представляющего собой один из электродов, и проволоки, расположенной аксиально при помощи изолирующей пробки и являющейся вторым электродом (рис. 193). Цилиндр снабжен окошком, изготовленным из прозрачного для изучаемых частиц материала, и наполнен газом под давлением, наиболее подходящим для измерений (например, 80 мм рт. ст. аргона и 20 мм рт. ст. паров спирта). Потенциал между двумя электродами, равный

нескольким сотням вольт, лишь немного меньше потенциала, необходимого для появления электрической искры. Электрически заряженная частица, попадая в прибор, вызывает образование ионов. Первоначально малое их количество быстро растет благодаря электрическому полю, что приводит к появлению искры. В прибор вмонтированы также сопротивления и емкости, в результате чего разряд прерывается через очень короткое время ($\sim 10^{-2}$ сек) и прибор вновь становится пригодным для обнаружения новой частицы. Каждый разряд регистрируется специальным приспособлением.

Особое значение при изучении ядерных явлений имеет камера Вильсона (1912) (рис. 194), принцип действия которой основан на том, что пересыщенные



Р и с. 195. Фотография в камере Вильсона последних 3 см пути α -частиц тория C' (длина пробега 8,6 см).



Р и с. 196. α -Лучи тория С. Заметна частица второй группы с большей длиной пути.

пары воды конденсируются только вокруг определенных зародышей или центров конденсации. В данном случае эту роль играют ионы газов. В приборе имеется объем, наполненный воздухом или другим газом, насыщенным парами воды (или лучше спирта). При резком увеличении объема с помощью поршня (или резиновой мембраны) газ благодаря адиабатическому расширению охлаждается, а пары становятся пересыщенными. Если электрически заряженная частица в этот момент проникнет в камеру, то вокруг каждого иона газа, образующегося на ее пути, появляется маленькая капелька воды. Поэтому путь частицы становится видимым и может быть сфотографирован. Современные приборы снабжены приспособлением, благодаря которому сама частица, проникающая в камеру, вызывает расширение газа и приводит к открытию объектива, фотографирующего ее путь. Камеру Вильсона можно поместить в магнитное поле таким образом, чтобы путь частицы принял форму окружности, из радиуса которой, зная напряженность поля, можно вычислить скорость и массу частицы.

Таким образом, современные методы позволяют обнаружить индивидуальные частицы большой энергии. Камера Вильсона наиболее удобна для обнаружения α -частиц, обладающих наибольшей силой ионизации (рис. 195, 196). Путь β -частиц характеризуется более тонким следом, местами прерывающимся и часто меняющим направление. γ -Лучи не ионизируют воздух, но вторичные электроны, которые в большом количестве образуются при их прохождении

через газы, вызывают ионизацию последних. Поэтому путь γ -лучей отмечен многочисленными короткими линиями, беспорядочно направленными в разные стороны вдоль общего направления распространения.

Энергия излучений. Энергию частиц, излучаемых радиоактивными веществами, вычисляют по их скорости и массе. α -Частицы со скоростью $1,4 \times 10^9$ см/сек, испускаемые ураном, обладают энергией, равной 4,2 Мэв, а α -частицы со скоростью $2,05 \cdot 10^9$ см/сек — 8,8 Мэв. Следовательно, энергия α -частиц очень велика.

В атомной и ядерной физике в качестве единицы энергии обычно используют электронвольт (эв, см. определение на стр. 75) или в миллион раз большую величину — мегаэлектронвольт (Мэв). В химии в качестве единицы энергии обычно используют калории. Так, энергия частицы в 4,2 Мэв равна

$$4,2 \cdot 10^6 \cdot 3,8 \cdot 10^{-20} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ кал.}$$

Количество N таких частиц, т. е. «один моль» частиц с 4,2 Мэв, обладали бы следующей энергией:

$$16 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 96 \cdot 10^9 \text{ кал/моль} = 9,6 \cdot 10^7 \text{ ккал/моль.}$$

Энергии в обычных химических реакциях, являющихся результатом изменения внешнего электрического слоя атомов, имеют порядок десятков килокалорий на 1 моль. Энергии ядерных процессов в миллион раз больше. По этой причине легко понять, что изменение температуры (охлаждение приблизительно до 0° К или нагревание до 3000° К) не оказывает влияния на скорость радиоактивных процессов. Изменение кинетической энергии атомов или молекул под действием этих температур очень мало. Чтобы воздействовать на радиоактивность, необходимы значительно большие энергии, как это будет видно из изложенного ниже.

Хотя α -лучи обладают большой энергией, они не проникают очень глубоко в вещество. Тонкий лист бумаги задерживает их полностью. В газах их проникающая способность несколько больше. Обычно указывается расстояние проникновения α -лучей в воздухе (при 15° и 760 мм рт. ст.). Это расстояние, измеряемое в сантиметрах и названное *длиной пробега*, является константой, характерной для каждого радиоактивного вещества (см. табл. 94, стр. 751).

Уже давно было замечено, что α -лучи, испускаемые радиоактивным веществом, обладают практически равными длинами пробега или точнее делятся на группы с одинаковыми длинами пробега. Из рис. 196 видно, что большинство α -лучей, выделенных радиоактивным веществом, обладают приблизительно одинаковыми длинами пробега. Вторая группа α -лучей, испускаемых тем же веществом в значительно меньшем количестве (на рисунке одна-единственная линия), обладает большей длиной пробега.

Частицы, проникающие через газ, теряют свою кинетическую энергию благодаря ионизации молекул газа. Чем больше число образующихся ионов, тем меньше, следовательно, будет длина пробега частицы. α -Частица с энергией 3 Мэв обладает длиной пробега через воздух при 15° и 760 мм рт. ст., равной 1,7 см, и образует ~ 4000 пар ионов газов на каждый миллиметр пройденного пути.

β -Частицы обладают значительно меньшей ионизационной способностью и поэтому имеют значительно большую длину пробега. β -Частица с энергией 3 Мэв, скорость которой близка 0,99 скорости света, образует только 4 пары ионов на 1 мм и имеет длину пробега в воздухе 13 м. β -Частица с энергией 0,5 Мэв имеет длину пробега ~ 1 м. β -Лучи также проникают через твердые вещества, например через металлические листы. Иногда они проникают через алюминиевые листы, достигающие толщины 1 мм. β -Частицы ядерного происхождения обладают энергией, изменяющейся от нуля до максимального значения, равного нескольким мегаэлектронвольтам (непрерывный спектр

β -лучей). С другой стороны, как уже было сказано, β -частицы легко меняют направление. По этой причине пробег β -частиц не имеет такого хорошо определенного значения, как в случае α -лучей.

γ -Лучи, испускаемые радиоактивными веществами, распространяются со скоростью света и не отклоняются в магнитном и электрическом полях. Они, как и рентгеновские лучи, не могут претерпевать дифракции и интерференции. Несколько радиоактивных элементов испускают γ -лучи с длиной волны того же порядка, что и рентгеновские лучи; так, например, лучи, испускаемые RaAc , имеют длину волны $3,9 \text{ \AA}$. Энергия соответствующего фотона равна $0,032 \text{ Мэв}$. В большинстве случаев испускаемые радиоактивными веществами γ -лучи обладают значительно меньшей длиной волны, чем обычные рентгеновские лучи. К ним относятся γ -лучи, испускаемые RaC , длина волны которых, равная $0,056 \text{ \AA}$, соответствует энергии фотона $2,2 \text{ Мэв}$. (В последнее время созданы трубки, работающие при высоких потенциалах, которые дают рентгеновские лучи с длиной волны, близкой к самым коротким γ -лучам.)

Механизм ионизации, вызываемой γ -лучами, отличается от того же механизма, обусловленного действием α - и β -лучей. Фотон полностью сохраняет свою энергию до того момента, пока он не поглотится атомом среды, через которую он проходит. При этом образуется фотоэлектрон с большой энергией и скоростью, так же как и при поглощении рентгеновских или ультрафиолетовых лучей (стр. 71). В момент поглощения фотон полностью передает свою энергию фотоэлектрону и, следовательно, перестает существовать (электромагнитные излучения поглощаются также и при эффекте Комптона или при создании пар электронов и позитронов, см. стр. 781).

γ -Лучи пробегают большое расстояние, прежде чем подобное поглощение произойдет. Многие из γ -лучей проходят через свинцовые пластины толщиной в несколько сантиметров и имеют, следовательно, проникающую способность, значительно большую, чем α - и β -лучи. Интенсивность γ -лучей одной определенной длины волны (мономатрические γ -лучи) экспоненциально уменьшается, как и у света, по мере проникновения в поглощающую среду.

Благодаря своей большой энергии лучи радиоактивных веществ вызывают химические изменения веществ, через которые они проходят. Первоначально образующиеся ионы превращаются в свободные радикалы (см. стр. 287), которые различным образом становятся устойчивыми. Стекла, содержащие марганец, окрашиваются в фиолетовый цвет, а содержащие железо — в коричневый. Со временем темнеет и бромид радия, начиная одновременно слабо светиться. Кислород при облучении лучами радия частично превращается в озон, а водород активируется до такого состояния, что может взаимодействовать на холоду с различными веществами, например с S, As и P, образуя H_2S , AsH_3 и PH_3 (образование свободных атомов). Пары воды разлагаются на H_2 и O_2 , а органические вещества за короткое время разрушаются. Радиоактивное излучение обладает, естественно, сильным действием на организмы, убивая клетки, в которые оно проникает. Поэтому работа с радиоактивными веществами требует специальных мер предосторожности. Такое действие на живые клетки используют для лечения рака — болезни, которая проявляется в аномальном развитии некоторых тканей организма. Клетки этих тканей более чувствительны по отношению к излучениям радиоактивных веществ, чем нормальные клетки организма, и, следовательно, селективно разрушаются при облучении, которое, естественно, необходимо дозировать весьма тщательно.

Один грамм радия (включая продукты его распада до Pb) за 1 час выделяет энергию $\sim 140 \text{ кал}$, которая была измерена калориметрически. Общая энергия с учетом энергии γ -лучей, которые не поглощаются в калориметре, равна $\sim 170 \text{ кал/час}$.

Чувствительность методов обнаружения радиоактивных веществ настолько велика, что можно было установить присутствие этих веществ в предельно

малых количествах почти во всех породах земной коры и во многих минеральных водах. Энергия, выделяемая радиоактивными веществами, способствует поддержанию относительно постоянной температуры нашей планеты.

Радиоактивные превращения. Первоначально казалось, что выделение энергии радиоактивными веществами противоречит закону сохранения энергии. Вскоре, однако, было установлено, что атомы радиоактивных веществ не только излучают, но одновременно претерпевают глубокие изменения.

Было замечено, что из препаратов радия выделяется газ, который сначала был назван *эманацией*, а позже — *радоном*, чтобы избежать путаницы с аналогичными эманациями тория и актиния, названными *тороном* и *актиноном*.

Эманация лучше всего отделяется от препаратов радия путем их растворения в воде. Лучи, испускаемые радиоактивными элементами, разлагают воду на кислород и водород. Эти газы увлекают с собой образующуюся эманацию. С помощью насоса их перекачивают в газовую пипетку и поджигают электрической искрой. Остаток газа промывают КОН для удаления CO_2 . Кроме радона, газ содержит гелий, появляющийся в результате α -распада.

Как установил Рамзай, эманация радия обладает характером инертного газа (см. физические константы, стр. 307). На основании плотности газа ее атомный вес найден равным 222; атомный вес может быть выведен и из законов радиоактивных превращений (см. ниже). Оптический спектр эманации радия содержит большое число линий и резко отличается от спектра радия.

Эманация значительно более радиоактивна, чем радий. Она, как и радий, испускает α -лучи, благодаря чему эманация слабо светится в темноте, будучи в жидком или кристаллическом состоянии, т. е. когда ее концентрация велика.

Если эманацию радия заключить при низком давлении в стеклянную трубку, снабженную двумя электродами, то через некоторое время можно заметить, что характерный для нее спектр исчезает и вместо него появляется спектр гелия. Следовательно, из эманации образовался гелий. Одновременно образуются и другие радиоактивные элементы, которые осаждаются в виде невидимого *радиоактивного налета* на стенках стеклянной трубки. Эти новые элементы, последовательно образующиеся одни из других, были названы *радий А*, *радий В*, *радий С* и т. д. до *радия G*. Ни один из них, возможно за исключением *радия F*, оказавшимся аналогичным полонию, не удалось выделить в весомых количествах.

Однако оказалось возможным точно установить не только радиоактивные константы этих элементов, но и их химические свойства. Используемый метод (*соосаждение*) в общем применяется всякий раз, когда необходимо идентифицировать радиоактивные вещества, имеющиеся в предельно малых количествах. В водные растворы, содержащие неуловимые количества радиоактивного вещества, добавляют несколько большее количество соединения другого элемента, максимально химически сходного с предполагаемым радиоактивным элементом. Затем добавленный элемент (*соосадитель*) осаждают характерным для него реагентом. Если существует химическое сходство между добавленным и радиоактивным элементами, то последний количественно переходит в осадок, где может быть обнаружен благодаря своей радиоактивности. В противном случае радиоактивность остается в растворе.

Интересен тот факт, что радиоактивный элемент выпадает в осадок даже тогда, когда его концентрация в растворе значительно меньше, чем необходимая для достижения произведения растворимости (стр. 264). Это явление, по крайней мере иногда, обусловлено образованием твердых растворов (стр. 129), поскольку ионы радиоактивных элементов могут изоморфно замещать ионы добавленного элемента в кристаллах образующегося осадка. Такое соосаждение возможно только в том случае, когда химическое подобие между добавляемым и радиоактивным элементами очень велико (лучше всего, чтобы

элементы были изотопами). Основное правило сосаждения формулируется следующим образом: *радиоактивный элемент осаждается из раствора, в котором он содержится в неуловимом количестве, вместе с добавленным веществом в тех условиях, при которых он выпал бы и сам, если бы содержался в растворе в весомом количестве.*

Так, было установлено, что радий В, как и радий D, осаждается одновременно со свинцом тогда, когда в раствор, содержащий помимо них и ионы Pb^{2+} , добавляют, например, сероводород или серную кислоту. Радий Е, который образуется из радия D, остается в растворе, когда осаждают свинец, но сосаждается с висмутом. Другой элемент, ионий, обладает химическими свойствами, полностью сходными со свойствами тория. Смесь радия Е и радия F первоначально была названа супругами Кюри полонием. Это название в настоящее время относится исключительно к радю F, который, как уже было сказано, по своим химическим свойствам похож на теллур. Этим путем было установлено химическое родство всех радиоактивных элементов.

Ядерный распад. После установления природы лучей, испускаемых радиоактивными веществами, естественно, встал вопрос об их происхождении. Еще раньше появление α - и β -частиц, обладающих большими скоростями, было объяснено тем, что они образуются при взрывном разложении или *распаде* некоторых атомов радиоактивных элементов (Резерфорд и Содди, 1903). Позже стало ясно, что этот процесс происходит в ядре радиоактивного атома. Электроны, испускаемые радиоактивными веществами, не образуются из оболочки атома, а являются результатом ядерного процесса (см. также стр. 779). Электроны атомной оболочки самое большее имеют вспомогательное значение в некоторых радиоактивных явлениях (см. стр. 769). Излучение радиоактивного элемента обладает одинаковой интенсивностью независимо от того, находится элемент в свободном виде или он химически связан. Атомы новых элементов, которые образуются при ядерном распаде, перестраивают свою электронную оболочку, выделяя при этом или присоединяя электроны от окружающих атомов. Необходимая для этого энергия значительно меньше выделяющейся при собственно распаде.

Скорость радиоактивных превращений. Как уже было показано, атомы радиоактивных элементов со временем исчезают, превращаясь в атомы других элементов. Следовательно, они обладают ограниченной продолжительностью жизни. Исчезновение радиоактивных элементов происходит в соответствии с уравнением

$$n = n_0 e^{-\lambda t},$$

где n — число атомов радиоактивного элемента, существующее в данный момент, n_0 — первоначальное число атомов, а e — основание натурального логарифма. Величина λ , названная *константой распада*, является величиной, характерной для радиоактивного элемента; $1/\lambda$ имеет размерность времени и представляет среднюю статистическую продолжительность жизни атомов неустойчивого элемента. Как видно, число атомов радиоактивного элемента экспоненциально уменьшается во времени*.

Чаще, чем константой распада, пользуются другой характерной для каждого радиоактивного элемента величиной — *периодом полураспада*, или *периодом T*. Эта величина соответствует времени, за которое число радиоактивных атомов, или радиоактивность, уменьшается на половину по отношению к первоначальному значению. Из экспоненциальной формы приведенного выше выражения следует, что $T = 0,693/\lambda$ (см. стр. 270 и рис. 197).

* Приведенное выше выражение является другой формой кинетического уравнения реакций первого порядка (см. стр. 270), поскольку константа λ эквивалентна константе k того уравнения.

Константа λ является мерой вероятности того, что один атом претерпит радиоактивное превращение. Константа распада или период полураспада не дают никакого указания о судьбе одного определенного отдельного атома радиоактивного элемента. Они имеют только статистическое значение, подобно тому как по статистическим данным о среднем возрасте населения страны нельзя установить дату смерти какого-нибудь определенного человека. Такие статистические указания имеют значение только по отношению к очень большому числу людей (10^{-6} мг радия содержит $3 \cdot 10^{12}$ атомов (в тысячу раз больше, чем население земного шара)).

Радиоактивные элементы обладают значительно различающимися периодами полураспада T (см. табл. 94, стр. 751). Уран и торий обладают очень большими периодами полураспада, что вытекает и из кажущегося постоянства во времени их очень слабой радиоактивности.

На рис. 197 каждая точка экспоненциальной кривой I представляет ту часть первоначального числа атомов радия n ($=100\%$), которая существует

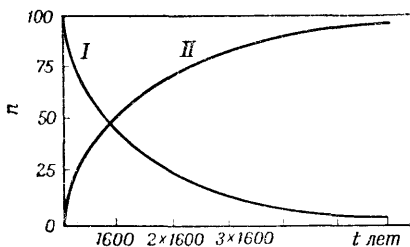


Рис. 197. Кривая I показывает уменьшение первоначального числа n (100%) атомов радия во времени, кривая II — соответствующее увеличение числа образовавшихся атомов эманации.

еще в непревращенном виде спустя различное время t (годы) от начала наблюдения. Восходящая кривая II указывает число атомов эманации радия, которые образовались за то же время. Естественно, что при этом учитывается тот факт, что эманация, будучи более радиоактивной, чем радий, быстро исчезает, превращаясь в другие элементы (для радия $T = 1600$ лет, для эманации $T = 3,85$ дня). Таким образом, в сосуде, в который вносят определенное количество радия, количество эманации сначала растет, пока не достигает через некоторое время (~ 2 мес.) постоянного значения. Иначе говоря, достигается *радиоактивное равновесие* между радием и эманацией. В этом состоянии количество эманации, образовавшейся за единицу времени, равно количеству распадающейся эманации.

Эманация радия (радон), как уже было сказано, превращается в другие радиоактивные элементы (см. табл. 94, стр. 751). В состоянии равновесия каждый элемент образуется с такой же скоростью, с какой разлагается. Поскольку $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C, \dots$ — константы распада ряда образующихся друг из друга элементов A, B, C, \dots , то число атомов каждого элемента, присутствующих в равновесии (n_A, n_B, n_C, \dots), следует из выражения

$$\lambda_A n_A = \lambda_B n_B = \lambda_C n_C = \dots = \text{const.}$$

Другими словами, число атомов каждого элемента, находящегося в равновесии, обратно пропорционально константе распада соответствующего элемента или прямо пропорционально его периоду полураспада. Поскольку произведение λn постоянно для каждого элемента ряда элементов, находящихся в равновесии, то число атомов, распадающихся в единицу времени, или число α -частиц, испускаемых в единицу времени, одно и то же для каждого элемента.

Естественно, что в действительности невозможно добиться истинного равновесия, поскольку количество каждого радиоактивного элемента уменьшается со временем. Однако состояние, близкое к истинному равновесию, достигается тогда, когда исходный (первоначальный) элемент распадается так медленно, что его количество не уменьшается в значительной степени за

время, необходимое для того, чтобы элементы, образующиеся из него, достигли приблизительного равновесия.

Так, в случае радия и эманации радия (период полураспада которых равен 1600 лет и 3,85 дня соответственно) эманация достигает приблизительно постоянного значения равновесия примерно после 2 мес. За это время количество радия уменьшается всего на 0,007%.

Кривая I рис. 197 показывает, что после периода $10 T = 16\,000$ годам, количество радия должно практически полностью исчезнуть. Это время относительно мало по сравнению с возрастом Земли. Минералы, содержащие радий, без сомнения произошли в более древние времена. Предположение, что в эпоху образования минералов существовало бесконечное количество радия, из которого осталось только найденное к настоящему времени, кажется абсурдным. Следовательно, необходимо признать, что он образуется непрерывно из другого элемента, с которым он находится в радиоактивном равновесии. Этот вывод подкрепляется тем фактом, что радий находится только в минералах урана, причем в этих минералах (если они не вымывались природными водами) числа атомов U/Ra находятся в одном и том же соотношении.

Вывод, что природный радий происходит от урана, был также подтвержден экспериментально. В очень чистых солях урана после непродолжительного хранения можно было обнаружить присутствие радия. Радий не образуется непосредственно из урана, а через другие радиоактивные элементы с более короткой продолжительностью жизни (см. табл. 94). Нет никакой надежды, что можно будет найти минералы с большим содержанием радия, чем у известных в настоящее время минералов. Равновесие между ураном и радием устанавливается приблизительно за 15 млн. лет. Поскольку во всех минералах урана отношение U/Ra постоянно, следует, что эти минералы старше. Дальше будет видно, что возраст минералов урана в действительности значительно больше.

Определение периода полураспада. Если период полураспада радиоактивного элемента велик, то его можно определить подсчетом частиц, испускаемых в единицу времени известным количеством этого элемента. Этим путем непосредственно измеряется часть общего числа присутствующих атомов, которые распадаются в единицу времени. Этим методом был установлен, например, период полураспада радия.

Число α -частиц, испускаемых 1 г радия в 1 сек, равно, как это было установлено непосредственным измерением, $3,7 \cdot 10^{10}$. Если через n обозначить число атомов 1 г радия, то $\lambda n = 3,7 \cdot 10^{10}$ (поскольку константа распада выражается в $сек^{-1}$). Поскольку атомный вес радия равен 226 и число атомов в грамм-атоме равно $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, то следует, что $n = 6,02 \cdot 10^{23} / 226$, а $\lambda = 1,39 \cdot 10^{-11} сек^{-1}$. Следовательно, период полураспада радия равен $T = 0,693 / (1,39 \cdot 10^{-11}) сек = \sim 1600$ лет.

Период полураспада урана был установлен на основе выражения

$$\lambda_U n_U = \lambda_{Ra} n_{Ra}$$

Химическим анализом минералов урана установлено, что они содержат $3,3 \cdot 10^{-7}$ г радия в равновесии с 1 г урана. Отсюда следует, что

$$\lambda_U = \lambda_{Ra} \frac{238}{226} \cdot 3,3 \cdot 10^{-7},$$

откуда, вводя приведенное выше значение λ_{Ra} , получают

$$\lambda_U = 4,8 \cdot 10^{-18} сек^{-1}.$$

Следовательно, период полураспада урана равен $T = 4,5 \cdot 10^9$ лет.

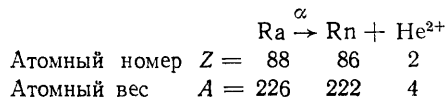
Чтобы измерить относительно короткие периоды полураспада, порядка часов или лет, над одним и тем же радиоактивным препаратом выполняют два ряда измерений частиц в интервале времени, достаточно длинном, чтобы можно было отметить существенную разницу. Метод может быть применим для определения короткого периода полураспада, порядка 20 мин, если только учитывать разложение радиоактивного препарата во время измерения.

Для определения очень коротких периодов полураспада, порядка долей секунды, используют другую технику, описанную в специальных руководствах.

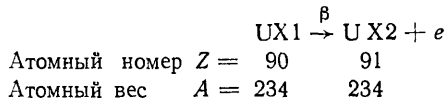
Часто необходимо измерить периоды полураспада смесей радиоактивных элементов с разными периодами полураспада и радиоактивностями. В этом случае иногда используют экраны, которые поглощают часть излучений, так что становится возмож-

ным подсчет частиц, излучаемых одним элементом. В других случаях устанавливают кривую общего распада, регистрируя зависимость логарифмов измеренных радиоактивностей от времени. По изменению наклона полученных кривых можно вычислить константы распада разных, параллельно идущих радиоактивных процессов.

Радиоактивные ряды. Когда ядро атома выделяет α -частицу, его положительный заряд уменьшается на две единицы, а атомный вес на четыре единицы:



При выделении β -частицы, т. е. при потере отрицательного заряда, положительный заряд атома увеличивается на одну единицу, а атомный вес практически остается постоянным:



Отсюда следует, что элемент, который образуется при α -распаде, занимает место в периодической системе на две клетки левее, а элемент, который образуется в результате β -распада, расположен на одну клетку правее элемента, из которого он образовался (закон радиоактивного смещения, Фаянс, Содди, 1913).

То обстоятельство, что радиоактивные элементы образуются один из другого, привел к их классификации на *радиоактивные ряды*. Известны три ряда природных радиоактивных элементов. Один из них — ряд урана, объединяет элементы, образующиеся из обычного урана ^{238}U , названного *ураном I*, который при выделении α -частиц превращается в *уран X1*, который далее при выделении β -частиц превращается в *уран X2*, и т. д. (см. табл. 94).

Самым известным и важным элементом этого ряда является радий ($Z = 88$; $A = 226$), продолжительность жизни которого (хотя и короткая по сравнению с U1 , U11 и I_0) достаточна для хранения его без чувствительных потерь и который может быть использован в практике, например в медицине. Другим элементом этого ряда, интересным благодаря своему газообразному состоянию, является *эманация радия* или *радон*, относящийся к группе инертных газов.

Подобным же образом построен ряд тория. Начальный элемент — торий ($Z = 90$; $A = 232$) менее радиоактивен, чем уран (период полураспада больше и равен 13,4 млрд. лет). Как и в ряду урана, один из элементов этого ряда является радиоактивным инертным газом — *эманация тория* или *торон* с тем же атомным номером, что и радон (86), но с другим атомным весом (220) и другими константами радиоактивности ($T = 54,5$ сек).

Актиний ($Z = 89$; $A = 227$), который сначала считали начальным элементом ряда, носящего его название, был открыт (Дебьерн, 1899) в остатках переработки урановой смоляной руды. То, что актиний имеет короткий период существования и находится в урановой смоляной руде в постоянном соотношении (1 : 300) с радием, уже давно привело к предположению, что он не является начальным элементом этого радиоактивного ряда. Прямым результатом исследования остатков урановой смоляной руды, предпринятого для нахождения этого элемента, явилось открытие *протактиния* (Ган и Лиза Мейтнер, 1917) — источника α -лучей, которому в соответствии с законом радиоактивного смещения соответствует атомный номер 91 и масса 231. Значительно позже было установлено, что и протактиний не является начальным элементом ряда. Им является разновидность урана с атомным номером 235 (изотоп), который постоянно сопутствует урану в минералах (см. также стр. 760). Элемент ^{235}U , названный *актиноуран*, благодаря α -излучению переходит в *актиний Y*, который вследствие β -излучения приводит к образованию протактиния (см. табл. 94).

ПРИРОДНЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ РЯДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ^a

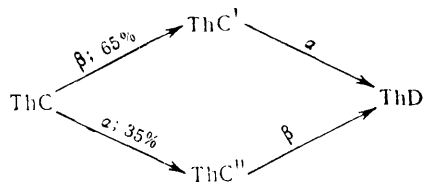
| Ряд урана (4n + 2) | | | | | |
|--------------------------------|----|-----|---------------------------|---------------------|-------------------|
| | Z | A | T | Испускаемая частица | Длина пробега, см |
| Уран I | 92 | 238 | 4,56·10 ⁹ лет | α | 2,67 |
| Уран X1 | 90 | 234 | 24,1 дня | β | |
| Уран X2 | 91 | 234 | 1,14 мин | β, γ | |
| Уран II | 92 | 234 | 2,7·10 ⁵ лет | α | 3,23 |
| Ионий | 90 | 230 | 8,3·10 ⁴ лет | α | 3,2 |
| Радий | 88 | 226 | 1600 лет | α (β) γ | 3,39 |
| Радон (эманация) | 86 | 222 | 3,85 дня | α | 4,08 |
| Радий А | 84 | 218 | 3,05 мин | α | 4,69 |
| Радий В | 82 | 214 | 26,8 мин | β, γ | |
| Радий С* | 83 | 214 | 19,7 мин | α и β, γ | 4,1 |
| Радий С' (99,96%) | 84 | 214 | 10 ⁻⁶ сек | α | 6,95 |
| Радий С" (0,04%) | 81 | 210 | 1,32 мин | β | |
| Радий D** | 82 | 210 | 22 года | β, γ | |
| Радий Е | 83 | 210 | 5,0 дней | β, γ | |
| Радий F (полоний) | 84 | 210 | 140 дней | α | 3,87 |
| Радий G | 82 | 206 | Стабильный свинец | — | |
| Ряд актиния (4n + 3) | | | | | |
| Актиноуран (²³⁵ U) | 92 | 235 | 7,13·18 ⁸ лет | α | 3,2 |
| Актиний Y | 90 | 231 | 24,6 час | β | |
| Протактиний | 91 | 231 | 3,2·10 ⁴ лет | α | 3,67 |
| Актиний | 89 | 227 | 13 лет? | β | |
| Радиоактиний | 90 | 227 | 18,9 дня | α (β) γ | 4,68 |
| Актиний X | 88 | 223 | 11,2 дня | α | 4,37 |
| Актинон (эманация) | 86 | 219 | 3,92 сек | α | 5,73 |
| Актиний А | 84 | 215 | 2·10 ⁻³ сек | α | 6,50 |
| Актиний В | 82 | 211 | 36,1 мин | β, γ | |
| Актиний С* | 83 | 211 | 2,1 мин | α и β | |
| Актиний С' (0,16%) | 84 | 211 | 5·10 ⁻³ сек | α | 5,46 |
| Актиний С" (99,84%) | 81 | 207 | 4,76 мин | β, γ | 6,60 |
| Актиний D** | 82 | 207 | Стабильный свинец | — | |
| Ряд тория (4n) | | | | | |
| Торий | 90 | 232 | 1,34·10 ¹⁰ лет | α | 2,59 |
| Мезоторий I | 88 | 228 | 6,7 лет | β | |
| Мезоторий II | 89 | 228 | 6,13 час | β, γ | |
| Радиоторий | 90 | 228 | 1,90 года | α (β) | 4,02 |
| Торий X | 88 | 224 | 3,64 дня | α | 3,35 |
| Торон (эманация) | 86 | 220 | 54,5 сек | α | 5,03 |
| Торий А | 84 | 216 | 0,14 сек | α | 5,67 |
| Торий В | 82 | 212 | 10,6 час | β, γ | |
| Торий С* | 83 | 212 | 60,5 мин | α и β | 4,78 |
| Торий С' (65%) | 84 | 212 | 10 ⁻¹¹ сек? | α | |
| Торий С" (35%) | 81 | 208 | 5,1 мин | β, γ | 8,62 |
| Торий D** | 82 | 208 | Стабильный свинец | — | |

^a Z — атомный номер; A — массовое число см. стр. 758); T — период полураспада. Радиоактивные частицы β, взятые в скобки, не ядерного происхождения. Одной звездочкой отмечены элементы, с которых начинается разветвление рядов, двумя звездочками — элементы, у которых обе ветви снова объединяются.

В смоляной руде актиний содержится в количестве примерно $0,15 \text{ мг/т}$. При химической переработке актиний осаждается вместе с лантанидами, на которые он очень похож (стр. 726). Последующее его отделение эффективнее всего осуществляется на ионообменных смолах (типа амберлита) с отмывкой раствором цитрата аммония. Недавно удалось осуществить искусственную ядерную реакцию с получением ^{227}Ac . Таким образом было получено достаточно вещества для химического исследования данного элемента. Новая методика заключается в облучении радия нейтронами ($^{226}\text{Ra} + n \rightarrow ^{227}\text{Ra} \xrightarrow{\beta} ^{227}\text{Ac}$; о реакциях этого типа см. стр. 770). Соединения актиния во многом похожи на соединения лантана. Многие из них изоморфны. Во всех своих соединениях актиний трехвалентен. Известны десять разных видов актиния (изотопы) с одинаковым атомным номером (89), но различными атомными весами.

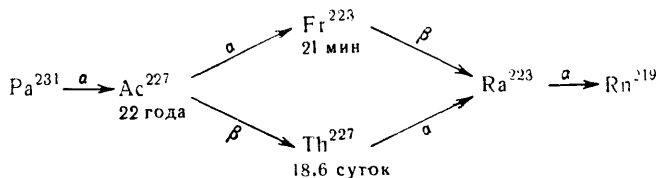
Из табл. 94 следует, что все элементы ряда тория имеют атомные веса, точно делящиеся на 4, так что этот ряд может быть назван рядом $4n$. Элементы ряда урана имеют атомные веса, отвечающие формуле $4n + 2$, а ряда актиния — $4n + 3$. Можно было ожидать существование четвертого ряда радиоактивных элементов, ряда $4n + 1$. Элементы, принадлежащие этому ряду, не были найдены в природе, но, как будет показано дальше, были получены искусственным путем (стр. 778).

Разветвление радиоактивных рядов. Превращение элемента ThC в ThD может произойти двумя путями: при первоначальном выделении β -частицы с превращением в ThC', который затем превращается в ThD, выделяя α -частицу, и при первоначальном выделении α -частицы с превращением в ThC'', который затем превращается в ThD, выделяя β -частицу.



Подобное разветвление радиоактивных рядов замечено и у элементов с атомным номером 83 из остальных двух рядов RaC и AcC (см. табл. 94).

Актиний также претерпевает двойное расщепление подобного рода. В то время как большинство атомов ^{227}Ac являются источниками β -лучей (испускают β -лучи), меньшая часть испускает α -лучи, образуя новый элемент — франций (М. Перей, 1939).



При образовании актиния из радия при его облучении нейтронами (см. выше) одновременно выделяются небольшие количества франция в результате расщепления актиния. Франций ($Z = 87$) относится к элементам группы щелочных металлов.

Элементы трех радиоактивных рядов, которые следуют сразу за эманациями RaA, ThA и AcA и имеют $Z = 84$ (см. табл. 94), за исключением обычного α -расщепления, в небольшом количестве претерпевают и β -расщепление, приводящее к образованию элемента с $Z = 85$ с массой 218, 216 и 215 (все α -активны). Этот элемент принадлежит к VII группе периодической системы

и, следовательно, является высшим гомологом иода (экаиод). Он был также получен при ядерной реакции и назван *астатом* (см. стр. 772).

В эпоху открытия радиоактивности единственными известными элементами с атомными номерами больше, чем у висмута ($Z = 83$), были торий ($Z = 90$) и уран ($Z = 92$). Исследование естественной радиоактивности привело к открытию семи новых элементов в этой части периодической системы. В дальнейшем будет показано, что при использовании искусственных ядерных реакций были получены как элементы с атомными номерами $Z > 92$, так и элементы с $Z = 43$ и 61 , которые еще отсутствовали в периодической системе.

Изотопы радиоактивных рядов. Последний элемент ряда урана, *радий G*, образуется из урана I ($Z = 92$; $A = 238$) в результате 8α - и 6β -распадов. В соответствии с законом радиоактивного смещения атомный вес радия G должен округленно быть равен

$$238 - (8 \times 4) = 206,$$

а атомный номер

$$92 - (8 \times 2) + 6 = 82.$$

Последний элемент ряда тория, *торий D*, образуется из тория ($Z = 90$; $A = 232$) путем 6α - и 4β -распадов. Следовательно, он должен обладать $Z = 82$ и $A = 208$. Подобным же образом вычисляют $Z = 82$ и $A = 207$ для последнего элемента ряда актиния — *актиния D*.

Элементом с атомным номером $Z = 82$ является свинец. Если закон радиоактивного смещения верен, то должны, следовательно, существовать по крайней мере три вида свинца, т. е. три вида атомов, обладающих атомным номером 82, но отличающихся на единицу по атомным весам. Обычный свинец имеет установленный стандартными химическими методами атомный вес, равный 207,2. Поэтому возникло предположение, что обычный свинец является смесью постоянного состава из трех видов свинца с атомными весами $A = 206$, 207 и 208 и что эта смесь образовалась в ранние геологические эпохи, когда вещества были жидкими или газообразными. С другой стороны, можно было предположить, что найденный в минералах урана свинец, образованный ураном в результате радиоактивного распада, после затвердевания минерала должен был бы иметь атомный вес 206, в то время как свинец из минералов тория должен был бы иметь атомный вес 208.

Обе эти гипотезы были подтверждены экспериментально. Из некоторых минералов урана с небольшим содержанием свинца и очень малым содержанием тория был выделен свинец с атомным весом менее 207, достигающим 206,1. С другой стороны, из минералов тория, бедных ураном, выделен свинец с атомным весом 207,77 и 207,90 (Хёнигшмид, Ричардс, 1913, 1914). Этими видами свинца, следовательно, являются почти чистые RaG и соответственно ThD. Позже при помощи масс-спектрографа было показано (Астон, 1927) (см. стр. 757), что обычный свинец [исследованный в виде газообразного тетраметилсвинца $Pb(CH_3)_4$] является смесью трех видов атомов с массами 206, 207 и 208, содержащимися в соотношении 25,12; 21,25 и 52,27% (остаток 1,36% является ^{204}Pb). Масс-спектрографически было установлено, что свинец, выделенный из минералов урана, всегда является смесью ^{206}Pb и ^{207}Pb в соотношениях, вычисленных исходя из предположения, что первый образуется из ^{238}U , а второй — из ^{235}U .

Эти исследования привели к неожиданному для того времени выводу, что могут существовать атомы с одинаковым атомным номером Z , но с разными атомными весами. Обладая одинаковым числом зарядов ядра, подобные атомы имеют одинаковую электронную оболочку и, следовательно, обладают идентичными химическими и многими физическими (например, спектрами) свойствами. Подобные виды атомов были названы *изотопами* (от *iso* — одинаковое и *topos* — место), ибо они занимают одно место в периодической системе.

Элемент может состоять из одного изотопа или может быть смесью нескольких изотопов. Изотопы определенного элемента отличаются своими ядрами, а именно, как уже было отмечено, своими массами и радиоактивностью. Различают радиоактивные изотопы (излучающие α - или β - и γ -лучи) и стабильные изотопы.

Изотопы встречаются как среди радиоактивных, так и среди обычных устойчивых элементов. В табл. 94 приведено много изотопов, из которых некоторые принадлежат одному радиоактивному ряду, а другие различным рядам. За исключением упомянутых выше четырех устойчивых изотопов свинца, существуют еще четыре радиоактивных изотопа ($Z = 82$): *радий В*, *актиний В*, *торий В* и *радий D*. Следует напомнить и о трех эманациях ($Z = 86$) по одной в каждом радиоактивном ряду. Об изотопах неактивных элементов речь пойдет в следующей главе.

Как видно, каждый элемент с атомными номерами 81—92 существует в виде нескольких изотопов, большинство из которых радиоактивны. Они помещаются в 12 клетках периодической системы, по несколько в каждой.

Другие природные радиоактивные элементы. Помимо описанных выше радиоактивных элементов с атомными номерами 81—92, в природе вне всякой связи с ними существуют еще восемь радиоактивных элементов с $Z < 81$. Эти восемь элементов являются смесями изотопов, в которых имеется только по одному радиоактивному. Ниже приведена их характеристика и содержание в природном элементе:

| | K | Rb | In | La | Nd | Sm | Lu | Re |
|--------------|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| $Z =$ | 19 | 37 | 49 | 57 | 60 | 62 | 71 | 75 |
| $A =$ | 40 | 87 | 115 | 138 | 150 | 147 | 176 | 187 |
| % = | 0,012 | 28,8 | 95,7 | 0,09 | 5,6 | 14,6 | 2,5 | 63,9 |
| T , годы = | $1,2 \cdot 10^3$ | $4,3 \cdot 10^{10}$ | $6 \cdot 10^{14}$ | $2 \cdot 10^{11}$ | $5 \cdot 10^{10}$ | $1,4 \cdot 10^{10}$ | $2,4 \cdot 10^{10}$ | $4 \cdot 10^{12}$ |
| Лучи | β | β | β | β | β | α | β | β |

Все эти изотопы являются источниками β -лучей, за исключением самария, который излучает α -частицы, и лютетия, который радиоактивен благодаря захвату электронов (см. стр. 769). За исключением калия, все эти элементы обладают более низкой радиоактивностью, чем торий, который сам является самым слабым из всех природных радиоактивных веществ. Особо слабой радиоактивностью обладает индий и рений, несмотря на то что содержание радиоактивного изотопа в соответствующих природных смесях велико.

При распаде рубидий превращается в редкий изотоп стронция ^{87}Sr . Последний был выделен почти в чистом виде в количестве нескольких миллиграммов из слюды, богатой рубидием, из которого стронций образовался на протяжении геологических эпох.

Определение возраста минералов. Метод основан на количественном определении очень небольшого содержания гелия в минералах урана или тория. α -Частицы, излучаемые этими элементами, превращаются в гелий. В очень плотных породах, например в граните, гелий остается в виде включений, так что по количеству определяемого гелия можно вычислить время его образования. 1 г урана в равновесии с продуктами своего распада образует примерно 10^{-7} см^3 гелия в год, а 1 г тория образует только $\sim 1/3$ этого количества. Если 1 г минерала, содержащий n г урана и тория ($U + 0,3 \text{ Th}$), выделяет $m \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$ He, возраст этого минерала будет равен $m \cdot 10^7/n$ лет.

С использованием этой методики был установлен возраст минералов, найденных в разных частях света и образовавшихся в различные геологические эпохи:

| Минерал Геологический период | Циркон Плиоцен | Циркон Мяоцен | Сидерит Олигоцен | Лимонит Каменно- угольный | Гематит Девон | Торнионт Силур | Циркон Докембрий |
|------------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| Возраст, млн. лет | 1,5 | 5,7 | 7,0 | 128 | 112 | 226 | 543 |

Эти цифры минимальны, ибо не исключено, что часть гелия потеряна.

Другая методика заключается в определении соотношения между ураном и ^{206}Pb или между торием и ^{208}Pb в минералах. Эти соотношения пропорциональны возрасту минералов. Таким путем для некоторых минералов установлен возраст $1-3 \cdot 10^9$ лет.

3. УСТОЙЧИВЫЕ ИЗОТОПЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Чистые и смешанные элементы. Не только радиоактивные, но и многие устойчивые элементы являются смесями изотопов (смешанные элементы). Считают, что составляющие одного и того же элемента обладают одинаковыми атомными номерами, без учета разницы в массах. Все изотопы с одинаковыми атомными номерами Z обладают идентичными электронными оболочками и соответственно очень близкими физическими и химическими свойствами.

Раньше полагали, что одной из основных характеристик какого-либо элемента является постоянство его атомного веса. Как видно, атомный вес, установленный обычным химическим методом (стр. 47), есть не что иное, как средний вес изотопов, из которых состоит элемент. Так, элемент хлор с атомным весом 35,453 (см. табл. 1, стр. 26) является смесью изотопов с массой 35 и 37, находящихся в соотношении приблизительно 3 : 1. Такое же положение наблюдается и в случае многих других элементов (см. табл. 95).

Таблица 95

ОСНОВНЫЕ УСТОЙЧИВЫЕ ИЗОТОПЫ ЭЛЕМЕНТОВ

| Z | Элемент | Массовое число, A ; в скобках указано содержание (%) | | | | | |
|-----|---------|--|-----------------|-----------|------------|------------|-----------|
| 1 | H | 1 (99,984) | 2 (0,016) | | | | |
| 2 | He | 4 (~100) | 3 (10^{-4}) | | | | |
| 3 | Li | 6 (7,30) | 7 (92,70) | | | | |
| 5 | B | 10 (18,8) | 11 (81,2) | | | | |
| 6 | C | 12 (98,9) | 13 (1,1) | | | | |
| 7 | N | 14 (99,6) | 15 (0,4) | | | | |
| 8 | O | 16 (99,76) | 17 (0,04) | 18 (0,20) | | | |
| 10 | Ne | 20 (90,5) | 21 (0,3) | 22 (9,2) | | | |
| 12 | Mg | 24 (78,6) | 25 (10,1) | 26 (11,3) | | | |
| 14 | Si | 28 (92,2) | 29 (4,7) | 30 (3,1) | | | |
| 16 | S | 32 (95,1) | 33 (0,74) | 34 (4,2) | 36 (0,016) | | |
| 17 | Cl | 35 (75,4) | 37 (24,6) | | | | |
| 18 | Ar | 36 (0,35) | 38 (0,08) | 40 (99,6) | | | |
| 19 | K | 39 (93,26) | 40 * (0,012) | 41 (6,73) | | | |
| 20 | Ca | 40 (96,92) | 42 (0,64) | 43 (0,13) | 44 (2,13) | 46 (0,003) | 48 (0,18) |
| 22 | Ti | 46 (7,9) | 47 (7,8) | 48 (73,5) | 49 (5,5) | 50 (5,3) | |
| 24 | Cr | 50 (4,3) | 52 (83,8) | 53 (9,5) | 54 (2,4) | | |
| 26 | Fe | 54 (5,8) | 56 (91,6) | 57 (2,2) | 58 (0,3) | | |
| 28 | Ni | 58 (67,8) | 60 (26,2) | 61 (1,2) | 62 (3,7) | 64 (1,2) | |
| 29 | Cu | 63 (68,9) | 65 (31,1) | | | | |
| 30 | Zn | 64 (48,9) | 66 (27,8) | 67 (4,1) | 68 (18,6) | 70 (0,6) | |
| 31 | Ga | 69 (60,2) | 71 (39,8) | | | | |
| 32 | Ge | 70 (21,2) | 72 (27,3) | 73 (7,9) | 74 (37,1) | 76 (6,5) | |
| 34 | Se | 74 (0,9) | 76 (9,0) | 77 (7,6) | 78 (23,5) | 80 (49,8) | 82 (9,2) |
| 35 | Br | 79 (50,5) | 81 (49,5) | | | | |

Продолжение табл. 95

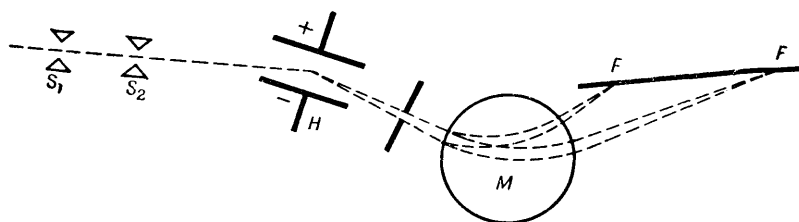
| Z | Элемент | Массовое число, A; в скобках указано содержание (%) | | | | | |
|----|---------|---|---------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| 36 | Kr | 78 (0,34) | 80 (2,23) | 82 (11,50) | 83 (11,48) | 84 (57,02) | 86 (17,43) |
| 37 | Rb | 85 (72,1) | 87 * (27,9) | | | | |
| 38 | Sr | 84 (0,55) | 86 (9,75) | 87 (6,96) | 88 (82,74) | | |
| 40 | Zr | 90 (51,5) | 91 (11,2) | 92 (17,1) | 94 (17,4) | 96 (2,8) | |
| 42 | Mo | 92 (15,8) | 94 (9,0) | 95 (15,7) | 96 (16,5) | 97 (9,5) | 98 (23,8) |
| | | 100 (9,6) | | | | | |
| 46 | Pd | 102 (0,8) | 104 (9,3) | 105 (22,6) | 106 (27,1) | 108 (26,7) | 110 (13,5) |
| 47 | Ag | 107 (51,92) | 109 (48,08) | | | | |
| 50 | Sn | 112 (0,94) | 114 (0,65) | 115 (0,33) | 116 (14,36) | 117 (7,51) | 118 (24,21) |
| | | 119 (8,45) | 120 (33,11) | 122 (4,61) | 124 (5,83) | | |
| 51 | Sb | 121 (57,25) | 123 (42,75) | | | | |
| 54 | Xe | 124 (0,09) | 126 (0,09) | 128 (1,92) | 129 (26,44) | 130 (4,08) | 131 (21,18) |
| | | 132 (26,89) | 134 (10,44) | 136 (8,87) | | | |
| 58 | Ce | 136 (0,19) | 138 (0,25) | 140 (88,5) | 142 (11,07) | | |
| 60 | Nd | 142 (27,1) | 143 (12,1) | 144 (23,8) | 145 (8,3) | 146 (17,3) | 148 (5,7) |
| | | 150 (5,6) | | | | | |
| 63 | Eu | 151 (47,8) | 153 (52,2) | | | | |
| 71 | Lu | 175 (97,5) | 176 * (2,5) | | | | |
| 74 | W | 180 (0,16) | 182 (26,4) | 183 (14,3) | 184 (30,7) | 186 (28,5) | |
| 75 | Re | 185 (37,07) | 187 (62,93) | | | | |
| 78 | Pt | 192 (0,78) | 194 (30,2) | 195 (35,2) | 196 (26,6) | 198 (7,2) | |
| 80 | Hg | 196 (0,15) | 198 (10,12) | 199 (17,04) | 200 (23,25) | 201 (13,18) | 202 (29,54) |
| | | 204 (6,72) | | | | | |
| 82 | Pb | 204 (1,36) | 206 (25,12) | 207 (21,25) | 208 (52,27) | | |
| 90 | Th | 232 * (100) | | | | | |
| 92 | U | 238 * (99,274) | 235 * (0,720) | 234 * (0,006) | | | |

Примечание. Об остальных изотопах радиоактивных элементов см. табл. 94 (стр. 751).
Звездочкой отмечены радиоактивные изотопы.

Большое практическое значение имеет тот факт, что соотношение изотопов в природных элементах строго одинаково. Бесчисленные определения атомных весов, выполненные на протяжении века с пробами одного и того же элемента разного происхождения, практически всегда приводили к постоянным значениям *. Необходимо принять, что эта смесь изотопов природных элементов образовалась раньше отверждения земной коры на протяжении очень продолжительных геологических эпох. В природе существуют чистые изотопы или смеси изотопов в соотношениях, только в исключительных случаях отличающихся от обычных, например тогда, когда изотоп образовался в результате радиоактивного распада в твердых минералах (см. выше случай образования свинца из урана и тория). В природных условиях только очень редко и очень несовершенно происходит частичное разделение соединений смеси изотопов какого-либо элемента. Так, вода больших альпийских ледников несколько богаче тяжелым водородом вследствие более быстрого испарения обычной воды, более летучей, чем тяжелая вода. Тот факт, что смешанные элементы обладают одинаковым изотопным составом, является особенно благоприятным обстоятельством. Иначе в аналитической химии встретились бы большие трудности.

* В действительности при определении атомных весов некоторых элементов наблюдаются небольшие отклонения, которые приписывают изменению соотношения изотопов. У следующих элементов эти отклонения по сравнению со значениями табл. 1, стр. 26, равны: В $\pm 0,003$; S $\pm 0,003$; Si $\pm 0,001$, в то время как для других они меньше, а именно: O $\pm 0,0001$; C $\pm 0,00005$ и H $\pm 0,00001$. Эти отклонения от табличных данных не имеют значения в обычных аналитических работах.

Масс-спектрометрия. Открытие устойчивых изотопов свинца, образующихся при ядерном распаде, стимулировало исследование остальных устойчивых элементов с точки зрения их изотопной однородности. При этом самые важные результаты были получены при изучении *положительных лучей* в электроразрядных трубках. Эти лучи состоят из атомов (или молекул), которые потеряли один электрон, приобретая таким образом положительный заряд (частица может потерять два или три электрона, приобретая двойной или тройной положительный заряд). Потеря электронов происходит при столкновении атомов содержащегося в электроразрядной трубке газа (при 0,01 мм рт. ст.) с электронами катодных лучей. Получающиеся при этом положительные ионы движутся в направлении, обратном катодным лучам, следовательно, от анода к катоду, и могут быть замечены и изучены в закатодном



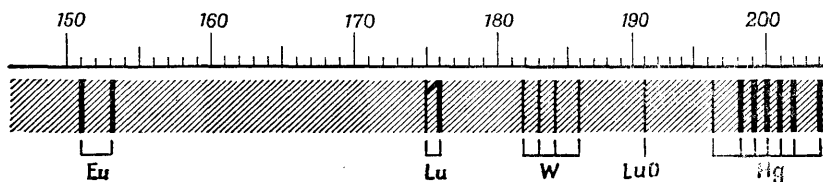
Р и с. 198. Масс-спектрограф Астона.

пространстве, после того как пройдут через отверстия или каналы, специально применяемые для этой цели (см. каналовые лучи, стр. 65). Под влиянием электрических или магнитных полей положительные лучи отклоняются от прямолинейного пути, так же как и электроны (стр. 64), но в противоположную сторону. Положительные ионы с разными массами отклоняются различно. Первое наблюдение таких отклонений, указывающее на существование изотопа неона ^{22}Ne одновременно с обычным неоном ^{20}Ne , было осуществлено Томсоном (1913).

Масс-спектрограф Астона. Положительные лучи, полученные в вакуумной трубке способом, описанным выше, обладают разными скоростями. При последовательном действии электрического и магнитного полей возможна концентрация (фокусировка) частиц с одинаковой массой в одной точке. После прохождения через диафрагмы S_1 и S_2 пучок положительных лучей становится параллельным и подвергается действию электрического поля H , в котором легкие частицы отклоняются значительно тяжелых. Затем положительные лучи подвергаются действию магнитного поля M (ориентированного перпендикулярно первому), в котором легкие частицы опять отклоняются еще больше, но в направлении, противоположном первому так, что все частицы с равными массами концентрируются в одном и том же месте фотопластинки FF . Последнюю градуируют при помощи изотопа с известной атомной массой.

Позднее прибор был усовершенствован (Демпстер, 1935) путем использования радиального электрического поля, обладающего эффектом линзы, и однородного магнитного поля с эффектом призмы. Это привело к тому, что частицы стали описывать круги (вместо парабол в спектрографе Астона). Помимо этого, положительные ионы образуются при испарении анода или из соответствующей соли исследуемого элемента, осажденной на нити накаливания. Переведенные таким образом в летучее состояние атомы ионизируются при столкновении с электронами, образованными вспомогательной нитью накаливания. Затем ионы ускоряются потенциалом, приложенным между местом их образования и входным отверстием собственно спектрографа. Масс-спектр, полученный на таком приборе, приведен на рис. 199.

По интенсивности почернения различных полос фотопластинки находят относительные соотношения или *распространенность* различных изотопов в смешанном элементе. В современных приборах, называемых *масс-спектрометрами* (Нир, 1949), газообразные ионы обнаруживают не на фотопластинке, а производят непосредственное измерение массы частиц, т. е. напряжения, которое нужно приложить для создания радиального поля, чтобы ионы отклонились



Р и с. 199. Масс-спектр препарата лутеция и европия (оксалаты).
Заметны линии изотопа ртути (из манометра) и вольфрама (от анода).

на величину, при которой они совпадут со щелью, установленной в конце их пути. Напряжение приложенного тока является мерой распространенности изотопов в исследуемом веществе.

Распространенность устойчивых изотопов. Исследование обычных химических элементов при помощи масс-спектрометра привело к получению двух важных результатов: а) установлению точного числа изотопов и соотношений, в которых они содержатся в смешанных элементах, т. е. того, что называется их распространенностью; б) определению точных атомных весов изотопов.

До настоящего времени идентифицировано примерно 275 устойчивых (нерадиоактивных) изотопов (нуклиды). Вероятно, это все существующие изотопы. Некоторые из них приведены в табл. 95. Среди примерно 50 природных радиоактивных изотопов 11 обладают очень большой продолжительностью жизни (свыше 10^9 лет), так что их распространенность в природе практически постоянна на длительное время. К ним относятся первые три элемента природных радиоактивных рядов (табл. 94, стр. 751) и радиоактивные изотопы с атомными номерами меньше 81, упомянутые раньше (стр. 754).

Перечисленные ниже устойчивые элементы находятся в природе в виде одного изотопа и, следовательно, могут быть названы «чистыми элементами»: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nd, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au, Bi. Следует отметить, что все эти элементы (за исключением бериллия, который, возможно, содержит изотоп в количестве 0,001%) обладают нечетными номерами Z (см. стр. 784).

Большинство элементов является смесью изотопов, т. е. являются «смешанными элементами». У олова количество устойчивых изотопов равно 10, у ксенона — 9, у кальция — 6 и т. д.

Массовые числа и точные атомные веса. При помощи масс-спектрометра атомные массы можно определить значительно точнее, чем обычными химическими методами. Полученные таким образом значения содержат 6—7 точных значащих цифр (см. несколько подобных данных в табл. 98, стр. 782).

Значение масс-спектрометрии заключается в том, что с ее помощью возможно определение точных атомных масс каждого изотопа, в то время как химический метод дает только средние значения смеси изотопов в том виде, в котором они находятся в природе.

Атомные массы (называемые обычно неточно атомными весами) изотопов имеют значения, значительно более близкие к целым числам, а именно они немного больше или меньше целого числа. Отклонения от целых чисел во всех случаях превышают ошибки эксперимента. Каждому изотопу присваивают *массовое число* A , являющееся самым близким к атомной массе (весу)

целым числом. Следовательно, каждый изотоп характеризуется атомным номером Z и массовым числом A . В химических формулах массовое число записывается слева вверху возле символа элемента, например ^{35}Cl . Иногда слева внизу пишут атомный номер, например $^{35}_{17}\text{Cl}$. О важных физических значениях этих номеров см. стр. 779.

Как было показано ранее, до недавнего времени атомные массы (веса) относили к массе обычного атома кислорода $\text{O} = 16,000$, поскольку единицу атомной массы принимали равной $1/16$ этого значения. Исследование оптического спектра кислорода показало, что он является смешанным элементом. Затем при помощи масс-спектрографа было установлено, что обычный кислород является смесью трех изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в соотношениях, приведенных в табл. 95. По этой причине было решено массы изотопов, измеренные методом масс-спектрометрии, рассматривать относительно самого обильного из изотопов кислорода $^{16}\text{O} = 16,000000$. Таким образом была введена вторая шкала атомных масс (весов), названная физическими атомными массами (весаами) в противовес обычной шкале химических атомных масс (весов). Единица массы физической шкалы 1 ед. м. равна $1/16$ от ^{16}O . Эта единица массы в 1,000275 раза больше единицы химической массы (для перевода физической атомной массы в химическую первую необходимо поделить на это число). Обычный кислород (смесь всех трех изотопов) по физической шкале обладает атомной массой (весом), равной $M = 16,00440$.

Чтобы устранить неудобство одновременного существования двух шкал атомных весов, недавно была введена шкала масс, отнесенная к $^{12}\text{C} = 12,000000$ (см. стр. 50). Эта шкала была одобрена как Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), так и Международным союзом теоретической и прикладной физики (ИЮПАФ). Единица атомной массы унифицированной шкалы равна, таким образом, $1/12$ от ^{12}C . Для перевода атомной массы из физической шкалы (^{16}O) в унифицированную (^{12}C) первую необходимо умножить на 0,999682. В данной главе автор пользуется унифицированной шкалой (округляя атомные массы до четвертой десятичной цифры).

Разделение изотопов. Обладая одинаковыми электронными оболочками, изотопы одного элемента обладают и близкими физическими и химическими свойствами. Поэтому выделение чистых изотопов из смешанных элементов представляет значительные трудности. Наиболее распространены следующие методы:

1. *Дробная перегонка.* Как известно, между жидкостью и ее парами, содержащимися в закрытом сосуде, устанавливается равновесие, измеряемое давлением пара жидкости (стр. 138). Такая же картина наблюдается и в случае смеси двух веществ. Если давления паров этих двух веществ значительно различаются, то пары содержат больше вещества с большим давлением паров (А), а жидкость — больше вещества с меньшим давлением паров (В). Отделяя и конденсируя пары по частям, получают жидкость, более обогащенную А, чем исходная, а оставшаяся жидкость более богата В. Многократно повторяя эти операции с каждой фракцией, можно добиться разделения веществ А и В или получить отдельные фракции, богатые компонентами А и В. Дистилляционная колонка является тем устройством, при помощи которого можно осуществить непрерывное фракционирование. Так, жидкость, стекающая по колонке, соприкасается на ее тарелках или на наполнителе с восходящим током паров. Часть паров с большим содержанием В конденсируется в колонке. Выделившаяся теплота используется на испарение части жидкости, содержащей больше А. Колонка непрерывно снабжается парами из нижней части, а из верхней экстрагируются пары, обогащенные компонентом А.

При использовании подобной фракционной перегонки был обогащен тяжелый водород от 1 : 5500 до 1 : 20. Методом дистилляции были также разделены ^{20}Ne и ^{22}Ne в тройной точке.

2. *Центрифугирование.* Если смесь двух газов с разными молекулярными весами поместить в центрифугу, то устанавливается небольшая разность концентраций между газом, находящимся в центре, и газом у наружной стенки вращающегося корпуса. Благодаря центробежной силе тяжелые молекулы концентрируются у стенки центрифуги, а легкие — в центре. Этот эффект противопоставляется тенденции смещения, связанного с термической диффузией. Фракционирование осуществляется благодаря возникновению нисходящего потока по направлению к стенке вращающегося корпуса и восходящего потока вдоль центральной оси. Восходящий поток более богат легкими молекулами, а нисходящий — тяжелыми. Скорость потока вычислена таким образом, а аппарат сконструирован так, что каждая молекула имеет время, достаточное, чтобы продиффундировать от периферии к центру, и наоборот. В момент нахождения на периферии молекула перемещается немного вниз, а в центре — немного вверх. Первоначальный газ вводят в середину вращающегося корпуса. Газ, выходящий из верхней части, обогащен легкими молекулами, а выходящий из нижней части — тяжелыми молекулами.

Центрифугирование было с успехом использовано в полупромышленных установках при концентрировании изотопа ^{235}U из смеси $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$.

3. *Термодиффузия* (Клузиус, 1938). В газовой (или жидкой) смеси, помещенной между двумя вертикальными стенками, одной теплой, другой холодной (обычно в пространство между двумя концентрическими трубами), устанавливается небольшая разность концентраций, а именно легкие молекулы концентрируются у теплой стенки, тяжелые — у холодной. Поскольку газ возле холодной стенки плотнее, то под влиянием гравитационных сил у этой стенки возникает нисходящий поток, а у более теплой — восходящий. Очень небольшое расстояние между стенками позволяет каждой молекуле многократно приблизиться к каждой из стенок. В итоге газ, получаемый в верхней части устройства, богаче легким компонентом, в нижней — тяжелым.

Этим путем были разделены оба изотопа хлора в виде их соединений H^{35}Cl и H^{37}Cl . Определение атомного веса указало, что чистота изотопов равна 95%. Этот процесс был использован и при концентрировании изотопа ^{13}C и соединения $^{235}\text{UF}_6$.

4. *Диффузия газов через пористые перегородки.* Давно известно, что скорость истечения газа через узкое отверстие обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности или соответственно молекулярного веса (Грэм, 1829; Бунзен, 1857; см. стр. 42). Если смесь двух газов заставить диффундировать через очень узкое отверстие из сосуда с высоким давлением в сосуд с пониженным давлением, продиффундировавший газ будет содержать большее количество газа с меньшим молекулярным весом. Поскольку каждый газ диффундирует так, будто отсутствует другой газ, идеальный коэффициент разделения равен

$$\alpha = \sqrt{M_2/M_1},$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса легкого и тяжелого газов. Легко убедиться, что разделение будет тем эффективнее, чем больше будет α , и прекратится, когда $\alpha = 1$.

Вместо одного отверстия на практике используют пористые материалы с большим числом отверстий. Этот метод впервые был применен для разделения изотопов ^{20}Ne и ^{22}Ne . Последний содержится в природном неоне в количестве примерно 10%. Оба изотопа были получены почти в чистом состоянии. Таким же образом удалось получить почти чистый изотоп ^2H . Затем был использован метан с целью отделения изотопа ^{12}C от ^{13}C . Последний содержится в смеси в количестве 1,06%. Была получена фракция, содержащая $^{13}\text{CH}_4$ в количестве 16%. Этим же методом удалось осуществить обогащение молекул ^{14}N — ^{15}N от 0,4% ^{15}N в природном азоте до 6%.

Диффузионный метод был использован в промышленном масштабе во время второй мировой войны для получения в чистом состоянии изотопа ^{235}U , который содержится в количестве 0,7% в обычном уране наряду с 99,3% ^{238}U (и следами ^{234}U). Материалом, подвергаемым диффузии, был UF_6 . Коэффициент разделения α $^{235}\text{UF}_6$ по отношению к $^{238}\text{UF}_6$ исключительно мал $\sqrt{352/349} = 1,0043$. Поэтому полное разделение обоих изотопов урана потребовало свыше 4000 ступеней диффузии. При этом каждая молекула, прежде чем оказаться в конечном продукте, в среднем подвергалась более 2 млн. переходов через пористую стенку с равными порами размером 0,01 мк. Техническое осуществление этого разделения встретило необыкновенные трудности, с одной стороны, из-за необходимости создания огромных поверхностей пористых стенок, с другой стороны, вследствие коррозионного действия гексафторида урана (разложение с выделением фтора), который требует материалы (пористые стенки, вакуумные насосы и т. д.) большой химической стойкости (в качестве материала для пористых стенок был использован политетрафторэтилен или тефлон).

5. *Электромагнитное разделение.* Для разделения изотопов с большим успехом были использованы аппараты, работающие по тому же принципу, что и масс-спектрограф, но построенные специально для работы с большими количествами материала (например, аппарат калутрон). Этим путем были разделены многие смешанные элементы и получено около 200 чистых изотопов в значительном количестве.

6. *Разделение методом химического обмена.* Если в раствор сульфата аммония, содержащегося в закрытом сосуде, ввести газообразный аммиак до насыщения, происходит обмен между $^{15}\text{NH}_3$ газовой фазы и ионами $^{14}\text{NH}_4^+$ из раствора. При равновесии содержание ^{15}N примерно на 2% меньше в газовой фазе, чем в жидкости. В колонке высотой 10 м, в которой раствор сульфата аммония, стекая сверху вниз, соприкасается с восходящим потоком газообразного аммиака, можно увеличить содержание $^{15}\text{NH}_3$ от природного количества (0,4%) до 73%. Как видно, химические свойства изотопов не строго идентичны, как полагали вначале, а обладают небольшими различиями, которые можно использовать при их разделении. Этот метод дает хорошие результаты, особенно при разделении изотопов легких элементов (дейтерия, углерода, кислорода, серы). В каждом частном случае, естественно, надо найти химическую реакцию, пригодную для разделения. Этим путем был получен также ^{13}C в большой концентрации.

Тяжелый изотоп водорода, или дейтерий. Природный водород содержит в количестве 0,016% (или 1 атом примерно на 5500 атомов) изотоп с массовым числом $A = 2$ и химическим атомным весом 2,014190. Он был назван *дейтерием* (to deuteron — второй), или тяжелым водородом. Этот изотоп часто обозначают символом D наряду с ^2H . Впоследствии для обычного, «легкого», водорода ^1H было введено название *протий* (to proton — первый). Ядро протия H^+ , как известно, называется *протоном*, а ядро дейтерия D^+ — *дейтроном*. Обычная вода содержит *тяжелую воду*, или *окись дейтерия* D_2O , как и HDO , в малом количестве. Существует и третий изотоп водорода ^3H , или *тритий* T, который получают при искусственных ядерных реакциях (стр. 770).

Массы обоих природных изотопов водорода различаются значительно больше, чем массы изотопов любого другого смешанного элемента. По этой причине изотопы водорода больше отличаются и по своим физическим и химическим свойствам, чем изотопы других элементов. Это несколько облегчает выделение дейтерия, но эта операция все-таки сложна и требует дорогостоящего оборудования.

Первые данные о существовании изотопа, более тяжелого, чем водород, были получены спектральным путем. В электронном спектре атома водорода возле каждой нормальной линии (стр. 68) Юри (1932) заметил очень слабую

линию, смещенную примерно на 2 \AA в коротковолновую область. Это явление было правильно объяснено тем, что обычный водород содержит в небольшом количестве более тяжелый изотоп. Давно было известно, что спектр иона гелия He^+ , который отличается от атома водорода только массой (и зарядом) своего ядра, во всем похож на спектр атома водорода, с той лишь разницей, что линии несколько смещены. Это явление в обоих случаях обусловлено разницей в массах ядер атомов, которые определяют незначительные различия в движении электронов вокруг них. По интенсивности линий дейтерия в спектре водорода было установлено, что соотношение между изотопами примерно равно 1 : 5500. Попытки, предпринятые Юри и другими исследователями, вскоре привели к выделению дейтерия и тяжелой воды.

Электролиз обычной воды — самый удобный метод получения тяжелой воды (разумеется, в присутствии H_2SO_4 или NaOH ; см. стр. 201). Из-за большего перенапряжения (стр. 236) иона D^+ по сравнению с H^+ тяжелая вода подвергается электролизу с меньшей скоростью, чем легкая, и как следствие концентрируется в оставшейся воде. Из тонны обычной воды получают, таким образом, примерно 10 см^3 тяжелой воды со степенью чистоты 99,99%. В настоящее время тяжелую воду производят в промышленных масштабах.

Из тяжелой воды электролизом или любым другим методом получения водорода из воды можно выделить тяжелый водород D_2 .

Таблица 96

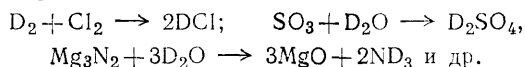
ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ТЯЖЕЛОЙ И ЛЕГКОЙ ВОДЫ

| Физические свойства | H_2O | D_2O |
|--|----------------------|-----------------------|
| Температура плавления, °C | 0,00 | +3,80 |
| Температура кипения, °C | 100,00 | 101,42 |
| Давление паров при 100°, мм рт. ст. | 760,0 | 721,2 |
| Плотность при 20° | 0,9982 | 1,1056 |
| Температура, при которой достигается самая высокая плотность, °C | 4 | 11,6 |
| Ионное произведение при 25° | $1 \cdot 10^{-14}$ | $0,16 \cdot 10^{-14}$ |
| Диэлектрическая проницаемость | 80 | 81,5 |
| Теплота плавления, кал/моль | 1436 | 1510 |
| Теплота испарения при 25°, кал/моль | 10,484 | 10,743 |
| Растворимость, г NaCl в 100 г воды при 25° | 35,9 | 30,5 |

Точки плавления ($18,6^\circ \text{K}$) и кипения ($23,5^\circ \text{K}$) тяжелого водорода более высоки, чем у легкого водорода. Как следует из табл. 96, физические свойства тяжелой воды также значительно отличаются от свойств легкой воды.

Для определения тяжелой воды в обычной были разработаны тонкие методы. Большинство из них основано на точном определении плотности, например на измерении скорости падения капель воды в несмешивающейся с ней жидкости известной плотности.

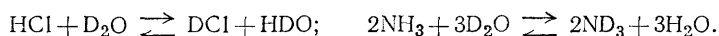
При помощи D_2 и D_2O можно получить многочисленные химические соединения, например



Были получены также многочисленные органические соединения, содержащие дейтерий вместо водорода, например CD_4 , C_6D_6 и др. Все соединения дейтерия обладают физическими свойствами, немного отличающимися от аналогичных соединений водорода. Их химические свойства очень во многом

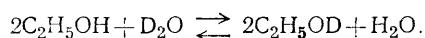
схожи со свойствами соединений легкого водорода, однако установлены небольшие различия в скоростях реакций. Этот факт часто используют в лабораториях для определения механизма химических реакций, особенно реакций органических веществ.

Интересны реакции обмена, происходящие между тяжелой водой и другими соединениями дейтерия, с различными соединениями, содержащими водород. В общем вещества, содержащие атомы водорода, связанные с галогенами, кислородом, серой и азотом, обменивают его на атомы дейтерия при их обработке избытком тяжелой воды:



В присутствии большого избытка молекул H_2O молекулы D_2O реагируют с ними, образуя HDO . Эти молекулы удается получить и в чистом виде, однако только в парообразном состоянии. В растворе происходит обмен до достижения равновесия между H_2O , HDO и D_2O . Это объясняется ионизацией воды в жидком состоянии.

Атомы водорода, связанные с углеродом, не подвергаются подобному обмену, например



В смеси H_2 и D_2 также не происходит обмена с образованием HD . Однако его можно осуществить в присутствии катализаторов (Ni , Pt , см. стр. 594), роль которых заключается, вероятно, в разрыве ковалентных связей этих молекул. В присутствии катализаторов иногда можно заменить и атомы водорода, связанные с углеродом.

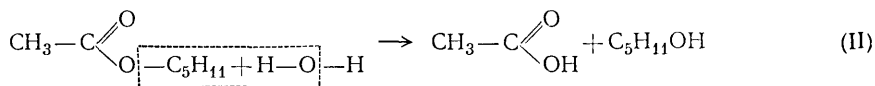
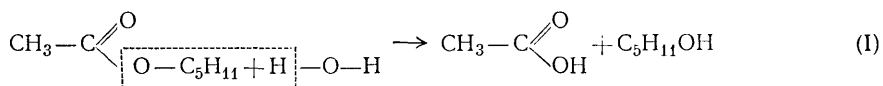
Следующие две кислоты фосфора $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ и $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ (стр. 434) при обработке тяжелой водой обменивают только ионизирующиеся атомы H , не обменивая атомы, связанные с фосфором. Из подобных реакций обмена можно, следовательно, сделать очень важный вывод о природе химической связи в молекулах и о механизме многих реакций.

Интересно влияние тяжелой воды на живые организмы и растения. Черви, рыбы и другие обитатели воды погибают в чистой тяжелой воде, перенося без всяких последствий концентрацию ее менее примерно 32%. Мыши также выдерживают действие тяжелой воды, пока последняя не достигает в их организме концентрации, равной 20%, и погибают с признаками сильной жажды, когда концентрация достигает 40%. Семена растений не прорастают в тяжелой воде.

Свойства и применение устойчивых изотопов. Более значительные изменения, чем наблюдаемые в атомных спектрах (см. выше, стр. 761), обнаруживаются в спектрах молекул, в которых определенные атомы замещены на их изотопы. Действительно, колебательные и вращательные движения, которые определяют спектры молекул (стр. 102), очень сильно зависят от атомных и соответственно молекулярных масс. При изучении спектров молекул кислорода были найдены изотопы ^{17}O и ^{18}O и определено соотношение $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 3150 : 1 : 5$. Тем же методом были открыты изотопы ^{15}N (в спектре молекулы $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$) и ^{13}C (в спектре молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$).

Как уже было сказано, молекулы, содержащие редкие изотопы, исключительно мало отличаются по своим химическим свойствам от молекул, содержащих обычные изотопы или нормальную смесь изотопов. Поэтому часто используют молекулы, меченные необычными изотопами, чтобы проследить их превращения в химических или биохимических процессах. Вводя в организмы животных или в растения вещества, в которых некоторые атомы водорода, углерода, азота и др. заменены на D , ^{13}C или ^{15}N (меченые атомы), можно определить механизмы превращений, претерпеваемые этими веществами.

Простым примером служит определение механизма реакции гидролиза эфира. Реакция может протекать как по механизму I, так и по механизму II. Обычными химическими методами невозможно установить истинный механизм реакции.

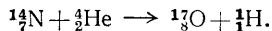


Используя вместо обычной воды меченую воду $^{18}\text{OH}_2$, удалось установить, что полученный спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ не содержит ^{18}O , в то время как образовавшаяся уксусная кислота содержит то же количество ^{18}O , что и вода, введенная в реакцию. Следовательно, реакция идет по механизму I (Поляни, 1934).

Часто молекулы метят искусственными радиоактивными элементами, которые значительно облегчают наблюдение претерпеваемых изменений, поскольку обнаружение и дозировку изотопов по их радиоактивности (счетчиком Гейгера — Мюллера) намного легче осуществить, чем дозировку устойчивых изотопов при помощи масс-спектрометра.

4. ИСКУССТВЕННОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЯДЕР (ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ)

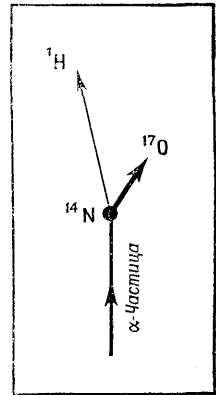
Расщепление ядер бомбардировкой α -частицами. При прохождении α -частиц (источником которых является RaC) через азот или воздух на фосфоресцирующем экране, помимо сильной сцинтилляции, вызываемой этими частицами, появляются и другие, но в значительно меньшем количестве и малой интенсивности, вызываемые частицами с большей длиной пробега (40 см), чем у исходных α -лучей RaC (7 см). По углу отклонения в магнитном поле было установлено, что эти новые частицы являются протонами. Они могут произойти только из ядер азота по реакции с ядрами гелия



Это было первым наблюдением над ядерной реакцией устойчивого элемента, вызванной экспериментально (Резерфорд, 1919). В последующие годы было замечено подобное расщепление для ряда легких элементов: ${}^{10}\text{B}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{22}\text{Al}$ и ${}^{28}\text{Si}$, но не для ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{16}\text{O}$. Такие же расщепления были осуществлены и в камере Вильсона. На полученных фотографиях путь α -частицы в определенном месте раздваивался, указывая место столкновения с ядром. Кроме того, появлялся более длинный, но более тонкий след образовавшегося протона и более короткий и толстый след (поскольку происходила более сильная ионизация) тяжелой частицы. По углам этих следов удалось точно вычислить массы и скорости образующихся новых частиц (рис. 200).

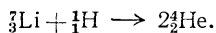
Ядерные реакции, подобные описанным выше, протекают с очень малым выходом. Из 100 000 α -частиц, проходящих через облучаемый материал, приблизительно только одна вызывает расщепление атомного ядра. Естественно, что в этих условиях невозможно выделить продукты реакции в сколько-нибудь весомых количествах. Тем более замечательными являются новые методы исследования, позволяющие точно проследить превращение каждого отдельного ядра по следу, который становится видимым в камере Вильсона, и вычислить массы и энергии вновь образованных частиц.

Причина небольших выходов при ядерных реакциях заключается в том, что положительный заряд подвергаемого бомбардировке α -частицами ядра отталкивает положительную α -частицу. Проникающая способность α -частицы в ядро настолько меньше, насколько бомбардируемое ядро обладает большим атомным номером Z , т. е. содержит больше положительных зарядов. α -Частицы, испускаемые природными радиоактивными элементами, обладают энергиями порядка 2—7 Мэв (6 Мэв у RaC). При помощи этих частиц можно расщепить только перечисленные выше ядра легких элементов. Чтобы расщепить более тяжелые ядра, необходимы частицы с большими энергиями. Поэтому стали применять искусственно ускоренные частицы, в результате чего удалось расщепить практически все ядра.

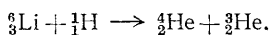


Р и с. 200. Рисунок с фотографии в камере Вильсона распада атома азота при соударении с α -частицей.

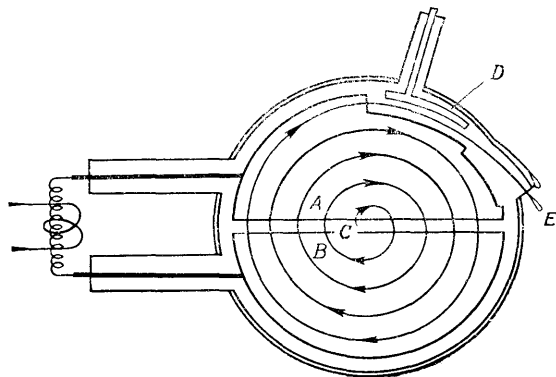
Протоны обладают большей способностью производить ядерные расщепления, ибо, обладая зарядом, меньшим, чем у α -частицы, нуждаются в меньших энергиях для преодоления энергетического барьера периферии ядер. Кокрофту и Уолтону (1932) первым удалось вызвать расщепление ядра без помощи естественного радиоактивного вещества, используя протоны (водородные каналовые лучи), ускоренные в электрическом поле низкой энергии (только 125 000 эв). При облучении подобными протонами солей лития получают две частицы, которые в камере Вильсона дают два эквивалентных следа, отвечающих уравнению



Обе полученные α -частицы обладают энергией 8,5 Мэв каждая. Было доказано, что в этой реакции участвует изотоп ${}^7\text{Li}$, бомбардируя отдельно оба изотопа лития, получаемые в малых количествах при помощи масс-спектрографа. Из ${}^6\text{Li}$ образуются две частицы с разными массами, но с одинаковыми зарядами $Z = 2$, т. е. два изотопа гелия:



Ускорители частиц. Первый ускоритель такого рода — *циклотрон* (Лоуренс, 1932) — состоит из двух полукруглых электродов *A* и *B* (рис. 201), смонтированных друг против друга в установке, в которой создан вакуум, и расположенных между полюсами сильного электромагнита. К электродам прикладывают переменный потенциал в несколько десятков тысяч вольт, а в центр прибора (точка *C*) подают α -частицы или



Р и с. 201. Схема циклотрона.

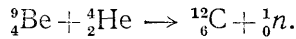
протоны (каналовые лучи водорода). Эти положительные частицы движутся по круговой траектории (под действием магнитного поля) и ускоряются при каждом переходе от одного электрода к другому (переходы соответствуют изменению знака ускоряющего потенциала). По мере увеличения скорости частицы радиус ее движения возрастает, пока она не отклонится под действием вспомогательного магнитного поля *D* и не покинет прибор через окошко *E*.

Один из первых сконструированных циклотронов имел магнит весом 200 т, а диаметр полюсов 1,5 м. В подобном приборе получают ионы гелия с энергией 32 Мэв, дейтроны с энергией 16 Мэв и протоны с энергией 8 Мэв. Прибор, сконструированный на аналогичном принципе в Объединенном институте ядерных исследований в СССР (*фазотрон*), ускоряет протоны до энергии 680 Мэв. Диаметр полюсов электромагнита в нем равен 6 м, его вес 7000 т. Другой подобный прибор — *синхрофазотрон* — снабжен электромагнитом весом 36 000 т, радиус траектории движения протонов равен 26 м, а их энергия может достигнуть 10 000 Мэв. Имеются приборы, ускоряющие протоны до энергии 28 000 Мэв.

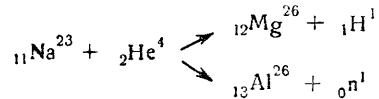
Создаются подобные ускорители для электронов, называемые *бетатронами*. С ускоренными в них электронами можно получить рентгеновские лучи с энергиями, значительно превосходящими энергии γ -лучей (испускаемыми радиоактивными элементами) и приближающиеся к энергиям космических лучей.

Нейтрон. Бомбардировка бериллия α -лучами полония вызывает, как это заметил Чэдвик (1932), излучение большой проникающей силы, которое не оказывает ионизирующего действия на своем пути, но способно выбить

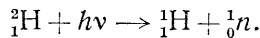
протоны из водорода, углерода (например, из парафина), лития и других элементов. На основе некоторых представлений, относящихся к сохранению массы и момента количества движения, было установлено, что это излучение не имеет электромагнитной природы, как считали вначале, а состоит из частиц нового типа с зарядом, равным нулю, и массой, приблизительно равной единице, которым дали название *нейтроны* (символ n или 1_0n). Хорошим источником нейтронов является смесь солей бериллия и радия (последний действует своими α -лучами):



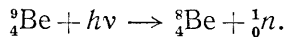
Выход равен примерно 3 нейтронам на 100 000 α -частиц. Нейтроны также образуются при реакциях лития, бора, фтора, натрия, магния, алюминия и фосфора с α -частицами. В некоторых из этих реакций происходят параллельно две реакции ядерного расщепления:



Наконец, нейтроны получают при расщеплении некоторых атомных ядер под действием электромагнитного облучения большой энергии (*фото-ядерные реакции*). Примером может служить расщепление дейтерия при поглощении кванта γ -лучей, испускаемых ThC" (${}^{208}_{81}\text{Tl}$; этот изотоп испускает γ -лучи с энергией 2,62 Мэв):



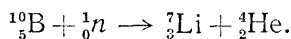
Другой подобной реакцией является



Однако в значительно больших количествах нейтроны получают в реакциях ядерного расщепления, как это будет показано в дальнейшем (стр. 788). Об определении массы нейтрона см. стр. 780.

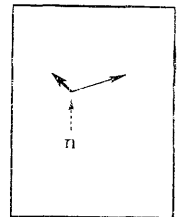
Не обладая электрическим зарядом, нейтроны не оказывают никакого действия на электроны атомов, в соседстве с которыми движутся, и поэтому не ионизируют газы (или вообще вещества), через которые они проходят. Поэтому нейтроны не оставляют видимых следов в камере Вильсона. Они теряют свою энергию либо при упругих столкновениях с ядрами других атомов, либо проникая в ядра и вызывая ядерную реакцию. Если нейтроны обладают достаточно большой начальной скоростью, они могут проникнуть через листы свинца толщиной до 0,5 м, ибо, как известно (стр. 66), расстояния между ядрами даже в твердом материале очень велики.

Для обнаружения нейтронов используют ядерные реакции, которые они вызывают. Измеряют, например, путь α -частиц и ионов лития, которые образуются при прохождении нейтронов через камеру Вильсона, наполненную трифторидом бора:



На фотографии, полученной в камере Вильсона, траектория нейтрона невидима, но появляются два следа, начиная от точки, в которой произошла ядерная реакция (рис. 202). По толщине и длине этих следов определяют природу образующихся частиц.

Вследствие отсутствия электрических зарядов нейтроны являются особо эффективным средством бомбардировки при осуществлении ядерных расщеплений, поскольку эти частицы не встречают сопротивления при преодолении



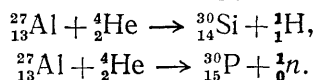
Р и с. 202. Рисунок с фотографии в камере Вильсона ядерного распада, вызванного нейтроном.

нии энергетического барьера на периферии ядер, как это имеет место при использовании частиц с электрическими зарядами (протоны, дейтроны или ядра гелия). Тогда как электрически заряженные частицы тем легче вызывают ядерное расщепление, чем больше их энергия, в случае нейтронов, наоборот, часто более эффективными оказываются нейтроны с меньшей энергией. Различают *быстрые нейтроны* в том виде, в каком они появляются в результате различных ядерных реакций, и *медленные нейтроны*, или *тепловые нейтроны*, которые теряют свою начальную кинетическую энергию при повторных упругих соударениях с ядрами атомов окружающей среды до тех пор, пока не достигают термического равновесия с последними (Ферми, 1934). Вода, тяжелая вода, чистый графит, парафин, в которых вероятность осуществления ядерных реакций мала, являются особенно эффективными материалами для уменьшения энергии нейтронов. Как и предсказывает теория строения атомных ядер, в случае определенных ядер вероятность захвата медленного нейтрона (вызывающего ядерную реакцию) больше, чем вероятность захвата быстрого нейтрона (см. примеры, стр. 773).

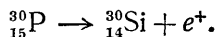
Среди так называемых *элементарных частиц* (т. е. простейших частиц) нейтроны имеют особое значение, ибо вместе с протонами они являются компонентами всех ядер атомов (см. стр. 774). В свободном состоянии нейтроны, однако, неустойчивы. Они претерпевают (с периодом полураспада, равным примерно 12 мин) превращение, в результате которого образуются протоны и электроны ($n \rightarrow p + e^-$).

Нейтрон исключительно реакционноспособен по отношению к другим ядрам. Особенно быстро он реагирует с протоном, который поглощает его ($n + p \rightarrow d$). Поэтому средняя продолжительность жизни нейтрона в парафине (вещество, богатое атомами Н) равна всего 10^{-4} сек.

Искусственная радиоактивность. Описанные выше искусственные ядерные реакции приводят к образованию устойчивых ядер. В подобных реакциях могут появиться и неустойчивые ядра, т. е. ядра с радиоактивностью, аналогичной наблюдаемой у природных радиоактивных элементов. Подобное явление было замечено впервые при бомбардировке алюминия α -частицами. Это процесс, при котором испускаются протоны, нейтроны и частицы нового типа, которые были названы *позитронами* (символ e^+) (Ирэн Жолио-Кюри и Фредерик Жолио, 1934). При удалении источника α -лучей сразу прекращается излучение протонов и нейтронов, однако излучение позитронов продолжается несколько минут, экспоненциально уменьшаясь во времени, как и в случае естественных радиоактивных элементов. При бомбардировке алюминия α -частицами могут происходить две обычные реакции распада, одна из которых ведет к образованию протонов (95%), другая — нейтронов (5%):



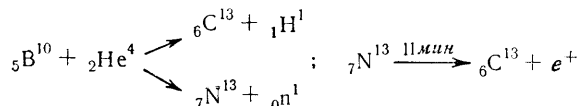
Изотоп фосфора, который образуется по одной из этих реакций, радиоактивен. Он распадается с периодом полураспада $T = 3 \text{ мин } 15 \text{ сек}$, выделяя позитроны. Конечным продуктом является устойчивый изотоп кремния



Образование изотопа фосфора в приведенной выше ядерной реакции было доказано и химическим путем. Быстро растворяя в соляной кислоте листок алюминия, который предварительно был подвергнут бомбардировке α -лучами, получают неактивный раствор, в то время как выделяющийся газ (содержащий PH_3) радиоактивен, причем его период полураспада равен 3 мин 15 сек. Если такой же облученный листок алюминия растворить в царской водке, то фосфор окислится до фосфорной кислоты. При добавлении фосфата натрия (соосадитель) и при последующем осаждении фосфат-иона в виде фосфата циркония

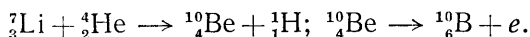
радиоактивность количественно переходит в образующийся осадок. Из-за малого периода полураспада все эти операции необходимо осуществить менее чем за 5 мин.

Подобным же образом бор, подвергнутый бомбардировке α -частицами, образует радиоактивный изотоп азота, который, выделяя позитрон, превращается в устойчивый изотоп углерода



При выделении одного позитрона положительный заряд ядра Z уменьшается на единицу. Поэтому образующийся изотоп следует поместить в периодической системе на одно место левее изотопа, из которого он получается (см. стр. 750).

В некоторых ядерных реакциях, вызываемых α -частицами, наряду с одним протоном образуется радиоактивный изотоп, излучающий электроны (β -лучи), например



Другие ядерные реакции, при которых образуются радиоактивные изотопы, приведены в табл. 97. Большинство радиоактивных изотопов являются источниками β или β^+ , γ , и именно β^+ (когда ядро неустойчиво из-за избытка протонов, см. стр. 786) и β^- (когда ядро неустойчиво вследствие избытка нейтронов). Реже в искусственных ядерных реакциях образуются изотопы — источники α -частиц. Подобные случаи встречаются либо у изотопов с массой больше 208, либо у изотопов с очень малой массой, например у ${}^8\text{Be}$.

До настоящего времени описанным путем было открыто свыше 900 радиоактивных изотопов, и их число непрерывно возрастает одновременно с усовершенствованием методов их получения и обнаружения.

Позитрон. Положительный электрон или позитрон был открыт в связи с изучением космических лучей (Андерсон, 1932) до того, как он был обнаружен в излучениях искусственных радиоактивных изотопов (см. выше). Космические лучи (открытые Гессом, 1912), происхождение которых еще не объяснено, достигают поверхности Земли в виде электромагнитных излучений (фотоны или кванты $h\nu$), обладающих большой проникающей способностью и, следовательно, исключительно большой энергией (10^3 — 10^6 Мэв/фотон). При взаимодействии с ядрами атомов (под действием их поля) фотоны космических лучей исчезают, а взамен возникают две частицы — позитрон и электрон с одинаковой энергией. Позитрон обладает той же массой, что и электрон, и одинаковым (но с противоположным знаком) зарядом, поскольку обе частицы в магнитном поле отклоняются с одинаковой кривизной, но в противоположных направлениях. Это явление можно наблюдать в камере Вильсона. Подобным образом можно получить пару электрон-позитрон путем аннигиляции одного γ -кванта с большой энергией (не менее 1,02 Мэв; см. стр. 781), испускаемого радиоактивным элементом.

В отличие от электронов позитроны неустойчивы, обладая ограниченной продолжительностью жизни. Как только позитрон приходит в соприкосновение с электроном (например, из оболочки атома), обе частицы исчезают и вместо них появляются два фотона с одинаковой энергией.

К-захват. Некоторые неустойчивые ядра (вследствие избытка протонов) вместо того, чтобы приобрести устойчивость путем высвобождения одного позитрона, поглощают один электрон из самого близкого электронного уровня, каким является уровень K . При этом ядерный эффект получается такой же, как и при излучении одного позитрона. Вновь образованный изотоп обладает атомным номером Z , меньшим на единицу, чем изотоп, из которого он образовался. Оставшееся свободное место электрона на уровне K занимает другой электрон, пришедший из какого-либо другого внешнего уровня атома, вследствие чего выделяется квант рентгеновских лучей серии K -спектра вновь образовавшегося элемента. Этот процесс часто бывает единственным наблюдаемым эффектом происшедшего превращения. Подобное явление впервые было замечено у ${}^{67}\text{Ga}$, который излучает (одновременно с ядерными γ -лучами) рентгеновские лучи из спектра цинка благодаря изотопу ${}^{67}\text{Zn}$. Таким же образом ${}^{49}\text{V}$ излучает только спектр рентгеновских лучей ${}^{49}\text{Ti}$ (без позитронов или ядерных γ -лучей).

Таблица 97

ПРИМЕРЫ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

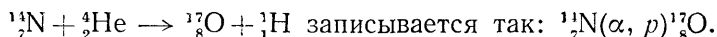
| Действующая частица | Ядерная реакция | Активность и период полураспада образовавшегося ядра | Радиоактивное превращение образовавшегося ядра |
|---------------------|--|---|--|
| p | ${}^1_7\text{N}(p, \gamma){}^1_8\text{O}$ ${}^7_3\text{Li}(p, \gamma){}^8_4\text{Be}$ ${}^1_5\text{B}(p, 3\alpha)$ ${}^{14}_7\text{N}(p, \alpha){}^{11}_6\text{C}$ ${}^{19}_9\text{F}(p, \alpha){}^{16}_8\text{O}$ ${}^{61}_{28}\text{Ni}(p, n){}^{61}_{29}\text{Cu}$ | β^+ ; 126 сек α ; < 1 сек Стабильно β^+ ; 21 мин Стабильно β^+ , K ; 3,4 час | ${}^{15}_8\text{O} \rightarrow {}^{15}_7\text{N}$ ${}^8_4\text{Be} \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$ ${}^{11}_6\text{C} \rightarrow {}^{11}_5\text{B}$ ${}^{61}_{29}\text{Cu} \rightarrow {}^{61}_{28}\text{Ni}$ |
| d | ${}^2_1\text{H}(d, p){}^3_1\text{H}$ ${}^2_1\text{H}(d, n){}^3_2\text{He}$ ${}^6_3\text{Li}(d, p){}^7_3\text{Li}$ ${}^7_3\text{Li}(d, p){}^8_3\text{Li}$ ${}^8_3\text{Li}(d, 2\alpha)$ ${}^{10}_5\text{B}(d, 3\alpha)$ ${}^{12}_6\text{C}(d, p){}^{13}_6\text{C}$ ${}^{12}_6\text{C}(d, n){}^{13}_6\text{C}$ ${}^{31}_{15}\text{P}(d, p){}^{32}_{15}\text{P}$ ${}^{27}_{13}\text{Al}(d, \alpha){}^{25}_{12}\text{Mg}$ ${}^{37}_{17}\text{Cl}(d, \alpha){}^{35}_{16}\text{S}$ ${}^{37}_{17}\text{Cl}(d, n){}^{38}_{18}\text{Ar}$ ${}^{40}_{20}\text{Ca}(d, \alpha){}^{38}_{19}\text{K}$ ${}^{198}_{78}\text{Pt}(d, p){}^{197}_{77}\text{Pt}$ | β^- ; 31 год Стабильно Стабильно β^- ; 0,9 сек Стабильно То же » » β^+ ; 9,9 мин β^- ; 14,3 дня Стабильно β^- ; 87 дней Стабильно $\beta^+(\gamma)$; 7,7 мин β^- ; 18 час | ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He}$ ${}^8_3\text{Li} \rightarrow {}^8_4\text{Be}$ ${}^{13}_6\text{C} \rightarrow {}^{13}_7\text{N}$ ${}^{32}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\text{S}$ ${}^{35}_{16}\text{S} \rightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl}$ ${}^{38}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar}$ ${}^{197}_{77}\text{Pt} \rightarrow {}^{197}_{78}\text{Au}$ |
| α | ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, p){}^{17}_8\text{O}$ ${}^7_3\text{Li}(\alpha, n){}^{10}_4\text{Be}$ ${}^9_4\text{Be}(\alpha, n){}^{12}_6\text{C}$ ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, n){}^{26}_{13}\text{Al}$ ${}^{52}_{24}\text{Cr}(\alpha, n){}^{55}_{26}\text{Fe}$ ${}^{108}_{46}\text{Pd}(\alpha, p){}^{111}_{47}\text{Ag}$ | Стабильно То же » » β^+ ; 7 сек β^+ ; 9 мин β^- ; 7 дней | ${}^{26}_{13}\text{Al} \rightarrow {}^{26}_{12}\text{Mg}$ ${}^{55}_{26}\text{Fe} \rightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn}$ ${}^{111}_{47}\text{Ag} \rightarrow {}^{111}_{48}\text{Cd}$ |
| n | ${}^1_1\text{H}(n, \gamma){}^2_1\text{H}$ ${}^6_3\text{Li}(n, \alpha){}^3_1\text{H}$ ${}^9_4\text{Be}(n, \alpha){}^6_2\text{He}$ ${}^{14}_7\text{N}(n, p){}^{14}_6\text{C}$ ${}^{23}_{11}\text{Na}(n, \alpha){}^{20}_{10}\text{F}$ ${}^{24}_{12}\text{Mg}(n, p){}^{24}_{11}\text{Na}$ ${}^{63}_{28}\text{Cu}(n, 2n){}^{62}_{28}\text{Cu}$ ${}^{63}_{28}\text{Cu}(n, \gamma){}^{63}_{28}\text{Cu}$ ${}^{197}_{79}\text{Au}(n, \gamma){}^{197}_{79}\text{Au}$ | Стабильно β^- ; 31 год β^- ; 0,8 сек β^- ; 5600 лет $\beta^-(\gamma)$; 12 сек $\beta^-(\gamma)$; 14,8 час β^+ ; 10 мин $\beta^-(\gamma)$; 5 мин β^- , K ; 2,7 дня | ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He}$ ${}^6_2\text{He} \rightarrow {}^6_3\text{Li}$ ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}$ ${}^{20}_{10}\text{F} \rightarrow {}^{20}_{10}\text{Ne}$ ${}^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg}$ ${}^{62}_{28}\text{Cu} \rightarrow {}^{62}_{28}\text{Ni}$ ${}^{63}_{28}\text{Cu} \rightarrow {}^{63}_{28}\text{Zn}$ ${}^{197}_{79}\text{Au} \rightarrow {}^{197}_{80}\text{Hg}$ |

Ядерные синтезы (трансмутации). Почти все природные изотопы были подвергнуты каким-либо ядерным превращениям путем бомбардировки частицами с адекватной природой и энергией. Ядерные реакции могут вызывать протоны (p), дейтроны (d), ядра гелия (α) и нейтроны (n). Как уже было сказано, возможны, кроме того, реакции, вызываемые электромагнитной энергией излучения (γ -лучи).

При бомбардировке этими частицами или при облучении γ -лучами большинство ядер становится источником легких частиц и более тяжелых ядер

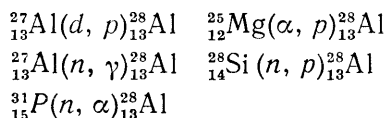
с порядковым номером Z , отличающимся только на несколько единиц от исходного ядра. При подобных ядерных реакциях получаются следующие легкие частицы: нейтроны, протоны и ядра гелия. Дейтрон не появляется как продукт расщепления, поскольку слишком легко распадается на протон и нейтрон таким образом, что выделяется только одна из этих частиц. Вместо частицы в некоторых ядерных реакциях выделяется квант γ -излучения.

Для представления ядерных реакций подобного типа часто используют более простой метод написания, чем тот, который был указан выше. В скобках пишут символ воздействующей частицы и частицы, выделяемой ядром, а вне скобок — первоначальное и образующееся ядра. Таким образом, реакция

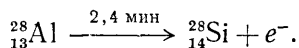


В табл. 97 приведено несколько ядерных реакций. В дополнение к этой таблице необходимо сделать несколько замечаний.

1. Ядро можно получить при нескольких ядерных реакциях. Так, тяжелый изотоп водорода *третий* ${}^3\text{H}$ или Т получают из дейтерия по реакции (d, p) или из ${}^6\text{Li}$ по реакции (n, α) . Неустойчивый β -активный изотоп алюминия ${}^{28}\text{Al}$ получают при многих ядерных реакциях:

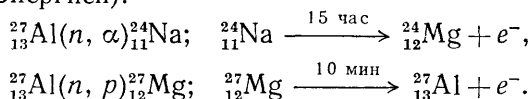


Этот изотоп становится устойчивым после реакции

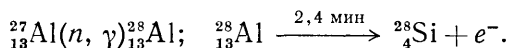


2. Из одинаковых ядер при различной обработке можно получить разные ядра. При бомбардировке дейтерия дейтронами, помимо трития, образуется и тяжелый изотоп гелия (см. табл. 97).

3. Ядерные расщепления, вызванные нейтронами, обладают некоторыми частностями. Как заметил Ферми (1934), алюминий претерпевает разные превращения под действием быстрых или медленных нейтронов. Быстрые нейтроны вызывают выбрасывание какой-либо частицы (обладающей большой кинетической энергией):



Медленные нейтроны поглощаются, а избыток энергии выделяется в форме кванта электромагнитного излучения:



Во всех этих реакциях сначала образуются радиоактивные ядра, которые в результате β -расщепления переходят в устойчивые ядра.

Большинство атомных ядер захватывает медленные нейтроны, образуя неустойчивые ядра, похожие на приведенные выше. Даже у тяжелых ядер, которые способны захватывать и быстрые нейтроны, вероятность реакции с медленными нейтронами (n, γ) больше.

Особо благоприятные условия для протекания реакций с нейтронами (как с быстрыми, так и с медленными) наблюдаются в ядерных реакторах, в которых действуют большие потоки нейтронов. Особый интерес представляет излучение нейтронов ураном, которое будет описано в дальнейшем.

4. *Синтезы некоторых редких элементов.* Элемент 43, гомолог марганца, который в природе отсутствует, был получен в циклотроне при бомбардировке молибденовой пластинки дейтронами и вторичными нейтронами. Новый элемент был назван *технецием*

(Серге, 1937). Изотоп, полученный по реакции $^{96}\text{Mo} (d, n) ^{97}\text{Tc}$, имеет период полураспада, равный 93 дням, и излучает β^- -частицы. В настоящее время известно несколько изотопов, среди которых самой большой продолжительностью жизни обладает ^{99}Tc (β^- -активный) с периодом полураспада, равным $9,4 \cdot 10^5$ лет. Этот изотоп образуется с выходом 6,2% при расщеплении ^{235}U , так что он накапливается в количестве нескольких граммов за сутки в ядерном реакторе нормальных размеров. Несмотря на то что отделение его от остальных продуктов расщепления представляет некоторые трудности, технейций доступен в количествах, достаточных для химического исследования.

Элемент 61 является лантанидом, положение которого в периодической системе между неодимом и самарием было установлено на основе закона Мозли (стр. 61). Из продуктов расщепления урана можно выделить (и эффективнее всего при помощи ионообменных смол) четыре изотопа с массовыми числами $A = 147, 149, 153$ и 156 . Все они излучают β^- -частицы, а первый имеет самый большой период полураспада (2,6 года). Элемент 61 был назван *прометием*. Пятый изотоп (β^- ; $T = 48$ дня) был получен в циклотроне в результате реакции $^{148}\text{Nd} (p, n) ^{148}\text{Pm}$. В настоящее время известно 12 изотопов прометия.

Поскольку не существует устойчивых изотопов элементов 43 и 61 и радиоактивные изотопы этих элементов имеют очень короткую продолжительность жизни, объяснима и причина того, почему они не были найдены в природе.

Элемент 85 из группы галогенов образуется при бомбардировке мишени из висмута α -частицами, ускоренными в циклотроне по реакции $^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n) ^{211}\text{At}$ (Серге, 1940). Полученный таким образом изотоп, называемый *астатом*, α - и γ -излучатель с периодом полураспада, равным 7,2 часа, был использован в химическом исследовании этого элемента. Большинство реакций этого элемента было изучено в 10^{-11} — 10^{-15} M растворе с помощью метода соосаждения. Известны 19 изотопов астата. Среди них наибольшим периодом полураспада обладает ^{210}At (8,3 часа).

5. *Радиоизотопы, используемые как индикаторы*. При облучении ускоренными в циклотроне частицами или нейтронами, полученными в ядерном реакторе, из каждого устойчивого изотопа было получено несколько радиоактивных изотопов. Во время как в общем случае при реакциях в циклотроне можно получить лишь очень небольшие количества изотопов, метод облучения нейтронами в ядерном реакторе позволяет получить изотопы в миллиграммовых и даже граммовых количествах. Большие количества изотопов (до килограмма) выделяют при разделении продуктов реакций ядерных расщеплений, происходящих в ядерном реакторе (см. стр. 774).

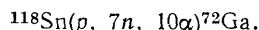
Среди искусственных радиоактивных изотопов особенно важны благодаря практическому применению следующие: ^3H ($T = 31$ год); ^{14}C (5600 лет); ^{32}P (14,3 дня); ^{35}S (87 дней); ^{45}Ca (164 дня); ^{59}Fe (45 дней); ^{59}Co (5,3 года); ^{65}Zn (245 дней); ^{89}Sr (54 дня) и ^{131}I (8 дней). Эти радиоизотопы все в большей и большей степени используют при решении химических, аналитических, биохимических, медицинских и агрохимических проблем, как, например, исследование механизма химических реакций, определение растворимости труднорастворимых веществ, эффективность осаждения и промывки определенных осадков, изучение превращений, претерпеваемых природными веществами или лекарствами в животных организмах или растениях, и т. д.

Радиоактивный изотоп углерода ^{14}C интересен тем, что благодаря ему можно установить возраст древностей, содержащих углерод. Двуокись углерода из атмосферы содержит небольшое количество ^{14}C , образовавшегося в результате воздействия космических лучей на азот. Поскольку период полураспада изотопа ^{14}C относительно короток (см. выше), в атмосфере на протяжении тысячелетий устанавливается равновесная концентрация $^{14}\text{CO}_2$, так что отношение $^{14}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ постоянно. Количество ^{14}C , содержащегося в 1 г углерода (органическое соединение), поступившего из атмосферного CO_2 , является источником 16 расщеплений в 1 мин. Хотя и очень слабая, но эта радиоактивность может быть измерена при помощи счетчика Гейгера—Мюллера. Отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ сохраняется неизменным в веществах растительного и животного происхождения столько времени, сколько они участвуют в жизнедеятельных процессах, и органическое вещество непрерывно обновляется за счет атмосферной двуокиси углерода. После прекращения жизнедеятельности содержание ^{14}C уменьшается по законам радиоактивного распада, т. е. уменьшается на половину после 5600 лет, на четверть после 11 200 лет и т. д. Таким образом, по данным измерения радиоактивности можно установить возраст материалов, содержащих углерод, таких, как деревянные изделия, старые мачты, кости, уголь и другие, в возрасте от 400 до 30 000 лет. Эту методику в настоящее время широко используют в археологии.

Изотоп ^{14}C получают реакцией между ^{14}N и медленными нейтронами (см. табл. 97) лучше всего в ядерном реакторе. В реактор вводят трубы из алюминия, содержащие $\text{Ca}(^{14}\text{NO}_3)_2$, который частично превращается в $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$. Разделение этих двух солей основано на их сильно различающейся растворимости.

Внутриядерные каскады. При бомбардировке частицами с энергиями, значительно превосходящими те, которые используют в вышеописанных реакциях, ядра выделяют две, три или больше частиц при таких реакциях, как $(\alpha, 2n)$, (α, n, p) , $(\alpha, 3n)$ и т. д. Это явление было названо *внутриядерным каскадом* (Сиборг, 1950). Ядро олова, подверг-

нудое бомбардировке α -частицами с энергией около 230 Мэв, выделяет 7 нейтронов и 10 ядер гелия:

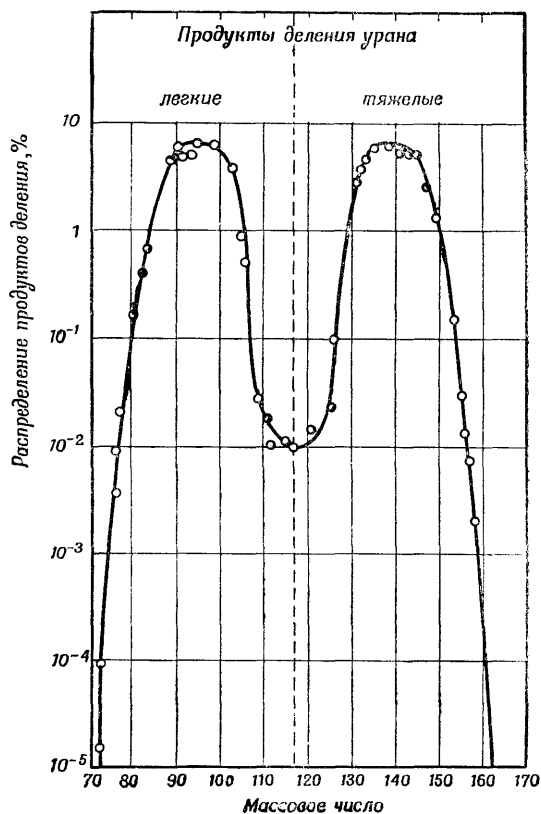


Подобные сложные расщепления были замечены и у других ядер, например у ^{233}As , который переходит в ^{38}Cl , теряя 16 ядерных зарядов и 37 единиц массы. Чтобы вызвать внутриядерный каскад, в ядрах тяжелых элементов необходимы меньшие энергии, чем у ядер элементов середины периодической системы. Чтобы превратить природную смесь ^{238}U и ^{235}U в ^{211}At и в другие подобные изотопы, достаточны дейтроны с энергией 50 Мэв.

Подобные ядерные разрушения были обнаружены и под действием γ -лучей большой энергии, полученных в бетатроне.

Расщепление ядра. Захват медленного нейтрона ядром с последующим выделением одного электрона приводит к образованию нового ядра с атомным номером больше на единицу, чем у исходного ядра (см. стр. 771). На этом основании была сделана попытка (Ферми, 1934) превратить уран, элемент с самым большим известным в то время атомным номером ($Z = 92$), в еще не известный элемент 93. Опыт показал, что под действием медленных нейтронов уран в действительности становится β -радиоактивным, но это вызвано не одним радиоактивным ядром, а несколькими. После некоторых заблуждений в толковании замеченных фактов химическим путем были идентифицированы два из вновь образованных элементов — барий ($Z = 56$) и криптон ($Z = 36$). Они образуются при делении ядра урана на две части ($92 = 56 + 36$), что является новой реакцией, называемой *расщеплением ядра* (Ханн, 1939).

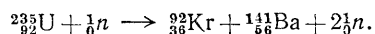
Природный уран является смесью ^{238}U (99,3%) и ^{235}U (0,7%), если пренебречь третьим изотопом ^{234}U , содержание которого со-



Р и с. 203. Распределение продуктов деления ^{235}U в зависимости от массовых чисел.

ставляет всего 0,006%. Только изотоп ^{235}U претерпевает расщепление, в то время как ^{238}U захватывает медленные нейтроны, превращаясь в элемент 93 (см. дальше).

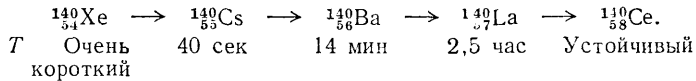
При расщеплении ядра, помимо двух новых ядер, образуется некоторое количество нейтронов (стр. 788) и выделяется огромная энергия, во много раз превосходящая энергии других известных ядерных реакций. Примером типичного ядерного расщепления является следующая реакция (в которой выделяется 175 Мэв; см. и стр. 788):



В реакциях расщепления ядро урана делится на два новых ядра с неодинаковыми массами. Среди продуктов расщепления были идентифицированы все возможные элементы с атомными номерами Z , изменяющимися от 30 ($Z_{\text{п}}$)

до 64 (Gd) и массовыми числами 72—160. Из кривой рис. 203, представляющей выход продуктов расщепления в зависимости от массовых чисел, видно, что в смеси больше всего содержится ядер с массами 90—100 и 135—145.

Ядра, образующиеся при ядерном расщеплении (какими являются ^{92}Kr и ^{141}Ba), неустойчивы вследствие избытка нейтронов (см. стр. 788) и поэтому сильно радиоактивны. Путем β -распада они превращаются в изотопы с той же массой, но с атомным номером больше на единицу, пока не превращаются в устойчивый изотоп, например



Помимо ^{235}U , расщеплению могут подвергаться и другие изотопы. ^{233}U и ^{239}Pu расщепляются медленными нейтронами, в то время как ^{238}U , ^{232}Th и ^{231}Pa чувствительны только к воздействию быстрыми нейтронами. Удалось расщепить и более легкие элементы, такие, как Bi и Pb, однако только при помощи нейтронов с большой энергией (около 100 Мэв), а для Pt и Ta были использованы α -лучи с энергией 400 Мэв. Продукты расщепления этих элементов не делятся на два класса с различными массами, как у U и Pu; кривая выходов в зависимости от атомных масс имеет только один максимум. Расщепление этих относительно легких элементов не может служить источником получения энергии, ибо испускаемые частицы не обладают достаточной энергией, чтобы расщепить другие ядра и вызвать цепную реакцию.

Ценные ядерные реакции. Как было отмечено выше, при расщеплении атома ^{235}U высвобождаются 2—3 нейтрона. Последние могут быть поглощены таким же числом ядер ^{235}U и вызвать их расщепление, которое в свою очередь ведет к выделению других нейтронов. Таким образом, реакция продолжается сама по себе и скорость процесса растет очень быстро. Если допустить, что при каждом повторении расщепления ядра число нейтронов удваивается, то после n повторений число нейтронов и, следовательно, расщепленных атомов будет 2^n . Для $n = 85$ число расщепленных атомов будет примерно $4 \cdot 10^{25}$ атома = 67 г-атома = 15,7 кг ^{235}U . Время между образованием и поглощением одного нейтрона равно приблизительно 10^{-10} сек, откуда понятно, что весь процесс проходит в исключительно короткий промежуток времени.

Поскольку при расщеплении каждого атома ^{235}U выделяется энергия, равная примерно 200 Мэв (165 Мэв при собственном расщеплении и 35 Мэв при последующем превращении радиоактивных изотопов), то в результате произойдет исключительно сильный взрыв (см. вычисление энергии, стр. 788). Энергия в 200 Мэв/атом эквивалентна $4,6 \cdot 10^9$ ккал/г-атом, или $2 \cdot 10^{10}$ ккал/кг ^{235}U . Допуская, что одна атомная бомба содержит 30 кг ^{235}U и что последний полностью расщепляется, то выделившаяся энергия была бы равна энергии, освобождающейся при взрыве 600 000 т тринитротолуола, а развиваемая температура достигла бы 10 млн. градусов. Величина энергии того же порядка выделяется и при расщеплении плутония.

Подобная *цепная реакция* возможна, только если расщепляющийся изотоп имеет высокую концентрацию и чист, т. е. если отсутствуют посторонние ядра, способные поглощать нейтроны без того, чтобы производить другие, и если число нейтронов, которые покидают массу вещества в единицу времени, мало по сравнению с числом нейтронов, получаемых при расщеплении. Второе условие соблюдается только тогда, когда превышена определенная критическая масса расщепляющегося изотопа, ибо только в этом случае число нейтронов достаточно для передачи расщепления от атома к атому. В принципе атомная бомба состоит из двух кусков ^{235}U , причем каждый обладает массой, меньшей критической. Чтобы вызвать взрыв, соединяют оба куска с максимальной возможной скоростью при помощи обычной взрывчатки. Взрыв происходит тотчас же, ибо для иницирования цепной ядерной реакции достаточно единственного нейтрона, а нейтроны, обусловленные взаимодействием космических лучей с земной поверхностью, встречаются всюду. Критическая масса для ^{235}U и ^{239}Pu имеет, вероятно, величину порядка 10—30 кг в зависимости от чистоты вещества.

Изотоп ^{235}U , использованный в подобных бомбах во время войны, был получен методом диффузии через пористые перегородки. Позднее был использован более эффективный метод электромагнитного разделения (см. стр. 761).

Ядерный реактор. Расщепление ядер в настоящее время и с каждым днем все больше и больше будет использоваться для мирных целей, а именно для производства энергии и для получения трансураниевых элементов, особенно плутония, который в свою очередь является расщепляющимся материалом (ядерное горючее). Радиоактивные

изотопы, которые образуются при реакциях расщепления, также полезны. Эти ядерные реакции осуществляются в *ядерных реакторах*, работа которых здесь коротко изложена.

Природный уран, состоящий из 99,3% изотопа ^{238}U и 0,7% ^{235}U , в нормальном состоянии не претерпевает цепной реакции при бомбардировке нейтронами. Свободные нейтроны, образующиеся из ^{235}U , как отмечено выше, поглощаются изотопом ^{238}U , который превращается в ^{239}U и в продукты его распада (см. ниже).

Нейтроны, высвобождающиеся при расщеплении изотопа ^{235}U , обладают энергией около 1 *Мэв*. Изотоп ^{238}U преимущественно поглощает нейтроны с энергией 25 *эв*, в то время как для начала расщепления изотопа ^{235}U необходимы термические нейтроны с энергией примерно 0,025 *эв* (соответствующие скорости прямолинейного движения равны 2200 *м/сек*). Для хорошей работы реактора необходимо, следовательно, чтобы энергия нейтронов была бы возможно быстрее доведена до значения менее 25 *эв* (называемая энергией резонанса). Для этого в реактор помещают *замедлители*, т. е. вещества, которые, не захватывая нейтроны, путем упругих соударений тормозят их скорость. Самыми эффективными замедлителями являются тяжелая вода и очень чистый графит.

Для осуществления цепной реакции реактор должен содержать такое количество расщепляющегося вещества, которое превосходило бы определенную *критическую массу*. Последняя определяется потерей нейтронов при выходе их из реакционного объема или абсорбцией материалами стенок реактора. Отношение числа образующихся нейтронов (из которого вычитают число потерянных нейтронов) к числу нейтронов, используемых в реакции расщепления, приводящих к образованию новых нейтронов, называется *коэффициентом размножения k*:

$$k = \frac{\text{Образующиеся нейтроны} - \text{Теряющиеся нейтроны}}{\text{Используемые нейтроны}}$$

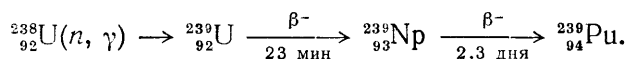
Если $k < 1$, ядерная реакция прерывается и реактор перестает работать. Если $k > 1$, ядерная реакция начинает ускоряться и может достигнуть ядерного взрыва. Для хорошей работы реактора k должен быть равен 1. Эти условия достигаются умелым выбором критической массы в зависимости от свойств замедлителей и конструктивных характеристик реактора. Для тонкого регулирования в реактор вводят или удаляют из него в процессе работы стержни из материалов (кадмий или бор), которые поглощают нейтроны. Первые реакторы содержали до 40 *т* металлического урана в виде прутков диаметром 2—3 *см*. Их вводили в отверстие, прделанные в массе графита (объемом в 10—20 раз больше), который служил замедлителем. Позже количество урана можно было уменьшить до нескольких тонн и даже до нескольких килограммов с одновременным увеличением производительности. Некоторые современные реакторы в качестве замедлителя используют обычную воду («бассейные реакторы»). Снаружи реакторы окружены толстыми стенами из свинца или специального бетона, которые поглощают нейтроны и излучения вновь образующихся изотопов.

Для снижения огромной температуры расщепления по каналам, в которые входят стержни урана, циркулирует вода или газ. Отведенная таким образом из реактора теплота может быть использована в паровых турбинах. Если учитывать только собственно расщепление, то эта теплота равна 160 *Мэв/атом*, что эквивалентно $3,7 \cdot 10^9$ *ккал/г-атом*, или $1,5 \cdot 10^{10}$ *ккал/кг расщепляющегося ^{235}U* . Эта теплота равна такой теплоте, которая была бы получена при сжигании 2 млн. *кг* угля с теплотворной способностью 7500 *ккал/кг*. Вследствие необходимости быстрого удаления теплоты расщепления возникает сложнейшая техническая проблема, ибо в больших реакторах на 500 000 *квт* выделяется до 125 000 *ккал/сек*.

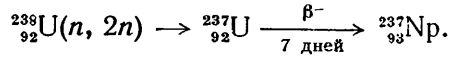
Изотопы, образующиеся при расщеплении урана и плутония, в свою очередь радиоактивны. Излучения β и γ радиоэлементов, полученных из 1 *кг* урана, эквивалентны излучению, производимому примерно 1000 *т* радия.

После определенного периода работы ядерный реактор останавливают, урановые стержни удаляют и подвергают химической переработке, при которой радиоактивные изотопы отделяют от нерасщепленного урана, и его вновь используют. Отделение и очистка образовавшихся в реакторе изотопов представляет значительные трудности вследствие их сильной радиоактивности. Все химические операции осуществляют на большом расстоянии с помощью сложной системы рычагов.

Трансурановые элементы. При захвате одного нейтрона с промежуточной энергией (см. выше) изотоп ^{238}U переходит в изотоп урана ^{239}U , который в свою очередь быстро превращается благодаря β -излучению в новый элемент — *нептуний*. Изотоп ^{239}Np , образующийся таким образом, имеет относительно короткую продолжительность жизни, быстро превращаясь в другой трансурановый элемент — *плутоний* (Сиборг, 1942).

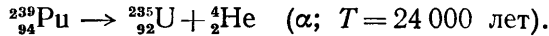


Элемент 93, нептуний, был впервые получен по приведенной выше реакции с нейтронами, образующимися в циклотроне (Мак-Миллан, Абельсон, 1940). При бомбардировке очень быстрыми нейтронами уран претерпевает разные превращения, образуя неустойчивый изотоп, который при β -распаде превращается во второй изотоп нептуния:



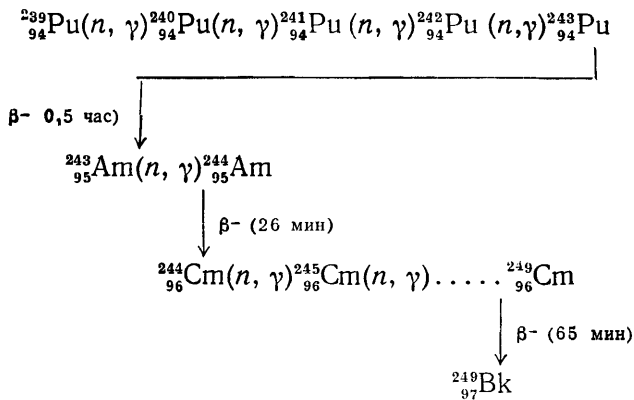
Эта реакция наблюдается как в циклотроне, так и в реакторе (в последнем случае, однако, только в количестве 0,1% относительно реакции образования плутония). Изотоп ${}^{237}\text{Np}$ с относительно слабой радиоактивностью ($T = 2,25$ млн. лет) можно получить из продуктов расщепления урана, выделенных из реактора в количестве, достаточном для химического изучения (Сиборг с учениками; они нашли и другие, описанные дальше, элементы). Четыре других изотопа нептуния были получены реакцией указанных двух изотопов урана с дейтронами, ускоренными в циклотроне.

Элемент 94, плутоний, также известен в виде нескольких изотопов. Самый важный из них — изотоп ${}^{239}\text{Pu}$, образующийся в ядерном реакторе способом, описанным выше, является относительно сильным источником α -частиц:



С другой стороны, изотоп ${}^{239}\text{Pu}$ также расщепляется при захвате нейтронов, как уже было сказано.

Чтобы получить новые элементы реакцией захвата нейтронов, самым лучшим методом является введение в реактор того чистого изотопа, превращение которого требуется осуществить. Так, используя в качестве мишени непосредственно плутоний, получают следующий ряд ядерных реакций:

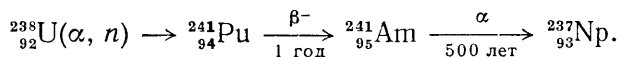


Как видно, под действием очень сильных потоков нейтронов из реактора ядра постепенно захватывают их по реакции (n, γ) , пока один из образующихся изотопов, обладая большим избытком нейтронов по сравнению с ядерными протонами, выделяет электрон, образуя новый элемент с ядерным зарядом Z на единицу больше, чем у предшествующего элемента. На рис. 204, который дополняет приведенную выше схему, показан процесс (предсказанный Сиборгом, 1957), при котором образуются новые элементы, начиная с ${}^{253}\text{Cf}$ до элемента 103 (лоуренсия), открытого недавно*.

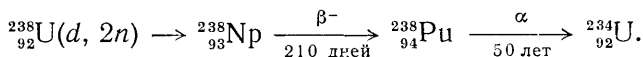
Трансурановые элементы можно синтезировать и бомбардировкой частицами большой энергии, получаемыми в ускорителях. Так, при бомбардировке

* См. прим. ред. на стр. 728.

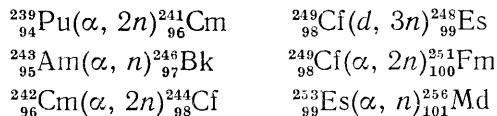
урана α -частицами стало возможным получение америция:



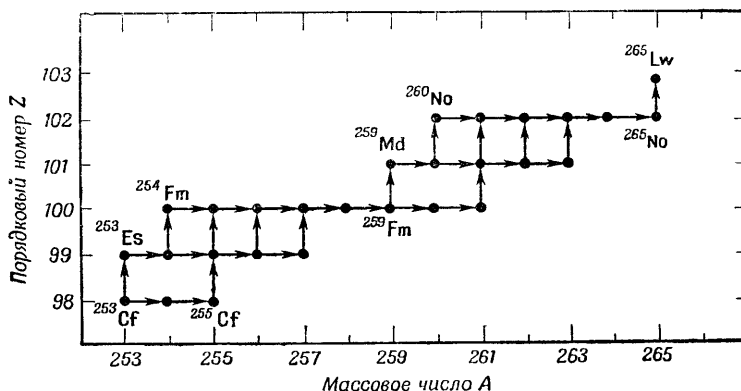
С дейтронами большой энергии уран переходит в нептуний и плутоний:



Многочисленные другие реакции подобного рода послужили для синтеза высших представителей ряда трансурановых элементов. Например:

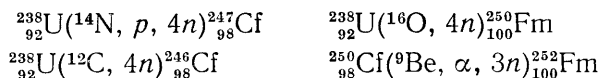


В последнее время были созданы приборы, которые ускоряют более тяжелые частицы, например ядра ${}^9\text{Be}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$ и ${}^{16}\text{O}$, полученные из соответствующих атомов при удалении электронов внешнего уровня. При бомбардировке



Р и с. 204. Синтез элементов 98—103 по реакции захвата электронов и последовательных процессов β^- -распада.

некоторых ядер такими частицами в результате одной ядерной реакции масса и заряд увеличиваются значительно больше, чем было возможно до настоящего времени при бомбардировке дейтронами или α -лучами. Этим путем были осуществлены реакции следующего типа:

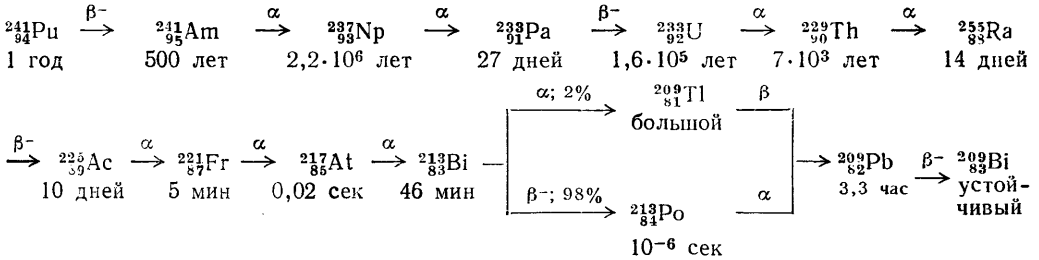


Синтез высших трансурановых элементов осуществлять становится все сложнее, поскольку ядра, которые должны служить мишенью при бомбардировке нейтронами или другими частицами, с одной стороны, трудно получить в весомых количествах, с другой — они неустойчивы. Действительно, высшие трансурановые элементы неустойчивы из-за α -распада и вследствие самопроизвольного расщепления. Так, в то время как изотоп эйнштейния ${}^{254}\text{Es}$ с самой большой продолжительностью жизни имеет период полураспада (при α -распаде), равный 280 дням, у изотопа фермия ${}^{254}\text{Fm}$ с самой большой продолжительностью жизни период полураспада равен 3,3 часа (при α -распаде) и 220 дней (при самопроизвольном расщеплении). (${}^{238}\text{U}$ претерпевает самопроизвольное расщепление, но с очень большим периодом полураспада, равным 10^{16} лет.)

С химической точки зрения трансураниевые элементы классифицируют в ряд актинидов. Их химические свойства были описаны на стр. 726.

Радиоактивный ряд $4n + 1$. Как было отмечено ранее, в природе не были обнаружены представители радиоактивного ряда $4n + 1$ (см. стр. 750). Однако этот ряд был открыт среди элементов, полученных искусственным путем, и назван *рядом нептуния*, по члену ряда с самой большой продолжительностью жизни. Радиоактивность первых четырех членов ряда известна из исследования трансураниевых элементов.

Изотоп ^{233}U , который можно получить в больших количествах, послужил для исследования радиоактивности следующих членов ряда:



Как видно, этот радиоактивный ряд не содержит инертный газ (эманацию) и не заканчивается устойчивым изотопом свинца. Он содержит два неустойчивых элемента — астат и франций. Поскольку период полураспада элемента этого ряда с самой большой продолжительностью жизни равен всего 2,2 млн. лет, что в 1000 раз меньше, чем вероятный возраст Земли, то, очевидно, элементы ряда $4n + 1$ не могут быть обнаружены в природе.

5. СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИКА АТОМНЫХ ЯДЕР

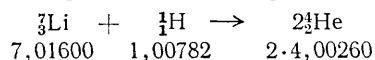
Составные части ядер (нуклоны). Предположение о том, что атомы состоят из простейших идентичных частиц, соединенных в разных количествах, появилось очень давно. Так, Прюит (1815) считал, что более тяжелые атомы должны состоять из атомов водорода. Эта гипотеза, которую невозможно было проверить в XIX в., стала актуальной вследствие открытия радиоактивного распада ядер, сопровождающегося выделением простых частиц — электронов (β -лучи), ядер гелия (α -лучи) и, как было обнаружено позже, ядер водорода (протонов) и позитронов. Выделение этих частиц атомными ядрами безусловно указывает на сложную природу последних. К 1920 г. была выдвинута теория о том, что атомные ядра состоят из протонов и электронов. Предполагали, что электроны нейтрализуют часть зарядов протонов, обеспечивая одновременно связь между этими частицами. Эта теория столкнулась с большими теоретическими трудностями, вследствие чего была отвергнута. В настоящее время допускают, что ядра атомов построены (только) из протонов и нейтронов, которые были названы *нуклонами*.

Ядро характеризуется атомным числом Z , равным числу протонов, и массовым числом A , равным общему числу нуклонов. Таким образом, число нейтронов $N = A - Z$.

Ядро водорода H является простым протоном. Ядро дейтерия ${}^2_1\text{H}$ (или D) возникает в результате соединения протона с нейтроном. Если к ядру дейтерия присоединить еще нейтрон, возникает тритий ${}^3_1\text{H}$; если же присоединяется протон, то образуется легкий изотоп гелия ${}^3_2\text{He}$. Ядро обычного гелия ${}^4_2\text{He}$ состоит из двух протонов и двух нейтронов; ядро изотопа ${}^6_3\text{Li}$ содержит три протона и три нейтрона и т. д.

В настоящее время о строении ядер известно значительно меньше, чем об электронных оболочках атомов.

Взаимосвязь между массой и энергией. Очень точное определение атомных масс масс-спектрометрическим методом дает возможность проверить применимость закона сохранения массы к ядерным реакциям. Было обнаружено, что при образовании двух ядер гелия в результате взаимодействия ядра лития с ускоренным в циклотроне протоном (см. стр. 770)



общая масса уменьшается на

$$7,01600 + 1,00782 - (2 \cdot 4,00260) = 0,01862 \text{ единицы атомной массы (ед. м.)}$$

Приведенные цифры являются атомными массами, взятыми из табл. 98 (стр. 782). На самом деле, в таких расчетах нужно было бы пользоваться массами ядер, но не атомов. Масса электрона в углеродных единицах (${}^{12}\text{C} = 12,000000$) составляет 0,000548, и, следовательно, ею нельзя пренебрегать. Но так как суммы атомных чисел Z , а следовательно, и число электронов в правом и левом членах уравнения равны, то массы электронов компенсируются. Отнесенная к 1 *г-атому* лития и к 1 *г-атому* водорода, убыль массы в приведенной реакции составляет 18,62 *мг*.

Отклонения от закона сохранения массы, обнаруженные в ядерных реакциях типа приведенной выше, являются только кажущимися. Они исчезают,

если учесть колоссальные изменения энергии, сопровождающие эти реакции. В соответствии с теорией относительности (Эйнштейн, 1905), если энергия системы претерпевает изменение ΔE (эрг), то происходит и изменение массы системы Δm (г). Эти величины связаны между собой уравнением

$$\Delta E = c^2 \Delta m,$$

где c — скорость света ($2,99776 \cdot 10^{10}$ см/сек).

Согласно определению, 1 ед. м. = 1/12 массы атома ^{12}C (см. стр. 758). Так как 12 г изотопа ^{12}C содержат $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов (см. стр. 38), то 1 ед. м. = $1/6,023 \cdot 10^{23} = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

С другой стороны, по соотношению Эйнштейна, масса 1 г эквивалентна энергии $8,99 \cdot 10^{20}$ эрг. Следовательно, 1 ед. м. = $1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 8,99 \cdot 10^{20} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ эрг, что [принимая коэффициент перевода эргов в электронвольты (стр. 75)] приводит к соотношениям

$$1 \text{ ед. м.} = 930 \text{ Мэв},$$

или

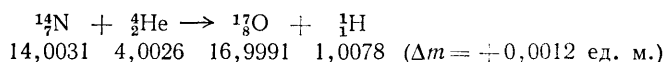
$$1 \text{ Мэв} = 1,074 \cdot 10^{-3} \text{ ед. м.}$$

Потеря 0,01862 ед. м. в приведенной выше реакции соответствует энергии, равной

$$0,01862 \cdot 930 = 17,3 \text{ Мэв}.$$

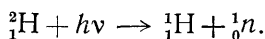
Эта энергия равна экспериментально измеренной кинетической энергии обеих α -частиц, выделенных в результате реакции 2·8,5 Мэв (см. стр. 779), к которой добавляется кинетическая энергия (примерно 0,3 Мэв) бомбардирующего протона. Таким образом подтверждается теория относительности эквивалентности массы и энергии.

Ядерные реакции могут быть *экзоэргическими* или *эндоэргическими* (как и химические реакции могут быть *экзотермическими* или *эндотермическими*). В экзоэргических реакциях, подобных рассмотренной выше, бомбардирующая частица служит только для возбуждения ядра, делая его способным к ядерной реакции. Наоборот, в эндоэргических реакциях бомбардирующая частица вносит с собой энергию, необходимую для осуществления распада. В эндоэргических реакциях имеет место увеличение массы, соответствующее убыли энергии. В качестве примера приведем образование ^{17}O из ^{14}N (стр. 771):



Увеличение массы на 0,0012 ед. м., эквивалентное 1,12 Мэв, соответствует израсходованной в реакции энергии. Для осуществления реакции α -частица должна обладать энергией в 1,55 Мэв, необходимой для преодоления энергетического барьера на поверхности ядра; разница появляется в виде кинетической энергии ядер, образующихся в реакции.

Масса нейтрона. Массу нейтрона можно определить фоторасщеплением дейтерия γ -лучами ThC" (они обладают энергией 2,62 Мэв, эквивалентной 0,00282 ед. м.):



Протон и нейтрон, образующиеся в результате реакции, обладают общей энергией 0,41 Мэв (эквивалентной 0,00044 ед. м.). Массы атомов дейтерия и водорода были определены масс-спектрографически (табл. 98). Приведенной выше ядерной реакции соответствуют, таким образом, следующие массы:

$$2,01410 + 0,00282 = 1,00782 + \text{масса нейтрона} + 0,00044,$$

откуда следует, что масса нейтрона равна 1,00866 ед. м.

Массу протона определяют вычитанием массы электрона (0,00055 ед. м.) из массы атома водорода, и она составляет 1,00727 ед. м. Масса нейтрона,

таким образом, существенно больше суммы масс протона и электрона. Поэтому нейтрон неустойчив по сравнению с этими двумя частицами, претерпевая превращение $n \rightarrow p + e^-$ с периодом около 12 мин. Энергия отщепленных электронов непрерывно изменяется аналогично β -излучениям обычных радиоактивных элементов (стр. 787), достигая максимального значения 0,78 Мэв. Это точно соответствует отмеченной выше разности массы.

Аннигиляция пары электрон-позитрон. Как было показано раньше (стр. 769), когда две частицы e^- и e^+ встречаются, они исчезают и на их месте возникают два γ -кванта. Масса одного электрона 0,00055 ед. м. эквивалентна энергии 0,51 Мэв. Следовательно, можно ожидать, что эти два возникших γ -кванта обладают общей энергией 1,02 Мэв. Опыт подтвердил это предположение, показав, что при соединении электрона с позитроном в свободном пространстве, вдали от любой частицы, возникают два кванта $h\nu$ с энергией 0,51 Мэв каждый; когда соединение происходит вблизи какого-нибудь тяжелого ядра, которое практически не поглощает энергии, но влияет на реакцию своим электрическим полем, возникает только один фотон с энергией 1,02 Мэв.

Наоборот, пара электрон-позитрон может возникнуть при исчезновении фотона вблизи тяжелого ядра. Фотон должен обладать в этом случае энергией, по крайней мере равной 1,02 Мэв. Закон эквивалентности массы и энергии сохраняется и в случае лучевой энергии, как и в описанных выше примерах превращения массы в кинетическую энергию.

В обычных химических реакциях не наблюдаются изменения массы, так как изменения энергии относительно очень малы. Так, при горении 1 г-атома углерода выделяется 94 ккал, эквивалентные $4,4 \cdot 10^{-9}$ г — масса намного меньше предела самых чувствительных весов.

Коэффициент упаковки и дефект массы. Ранее было показано, что точные атомные массы M не совпадают полностью с массовыми числами A (которые являются целыми числами), а имеют в случае одних изотопов немного большие, в случае других — несколько меньшие значения, чем самое близкое целое число (A). Несколько атомных масс M указано в табл. 98.

В свете вышеизложенного эти небольшие отклонения от целых чисел приобретают важное физическое значение. В масс-спектрометрии принято относить отклонение точной массы M от ближайшего целого числа A к единице массы. Величина, полученная таким образом

$$f = \frac{M - A}{A},$$

была названа *коэффициентом упаковки* и выражена в ед. м. $\cdot 10^4$.

В табл. 98 одна из колонок содержит коэффициенты упаковки некоторых элементов относительно изотопа ^{12}C , для которого f условно принят за нуль. Коэффициенты упаковки легких элементов ($A < 14$) имеют положительные значения, как и тяжелых элементов; элементы с промежуточными массовыми числами A имеют отрицательные коэффициенты упаковки. Такое изменение коэффициентов упаковки приведено графически на рис. 205. Таким образом, легкие и тяжелые элементы неустойчивы, а элементы с промежуточными массами устойчивы относительно ядра ^{12}C , взятого в качестве стандарта.

К подобным, но более точным выводам приводят соображения, основанные на точных ядерных массах. Масса нейтрального атома с ядром, состоящим из Z протонов ($+ Z$ электронов) и $N = A - Z$ нейтронов, должна быть

$$M = 1,00782Z + 1,00866N,$$

если не выделяется энергия. В действительности масса ядер, установленная масс-спектрометрически, всегда меньше массы, вычисленной из приведенного выше соотношения. Разность между вычисленным и установленным значением, названная *дефектом массы* ΔM , выражается в единицах массы (ед. м.)

Таблица 98

АТОМНЫЕ МАССЫ, КОЭФФИЦИЕНТЫ УПАКОВКИ И ДЕФЕКТ МАССЫ НЕКОТОРЫХ ИЗОТОПОВ

| Элемент | Атомный номер Z | Массовый номер A | Атомная масса M | Коэффициент упаковки f , ед. м. · 10 ⁴ | Дефект массы ΔM | |
|---------|-------------------|--------------------|-------------------|---|--------------------------|----------|
| | | | | | ед. м. · 10 ³ | $M_{эв}$ |
| n | 0 | 1 | 1,00866 | — | — | — |
| H | 1 | 1 | 1,00782 | +78,2 | — | — |
| H | 1 | 2 | 2,0141 | +70,5 | 2,38 | 2,21 |
| He | 2 | 4 | 4,0026 | +6,50 | 30,36 | 28,23 |
| Li | 3 | 7 | 7,0160 | +22,9 | 42,10 | 39,15 |
| B | 5 | 11 | 11,0093 | +8,45 | 81,76 | 76,04 |
| C | 6 | 12 | 12,0000 | 0 при деформации | 98,89 | 91,96 |
| N | 7 | 14 | 14,0031 | +2,21 | 112,2 | 104,4 |
| O | 8 | 16 | 15,9949 | -3,19 | 136,9 | 127,3 |
| O | 8 | 17 | 16,9991 | -0,53 | 141,4 | 131,5 |
| O | 8 | 18 | 17,9992 | -0,44 | 150,0 | 139,4 |
| F | 9 | 19 | 18,9984 | -0,84 | 158,6 | 147,5 |
| Ne | 10 | 20 | 19,9924 | -3,80 | 172,4 | 160,3 |
| Al | 13 | 27 | 26,9815 | -6,85 | 241,4 | 224,5 |
| Si | 14 | 28 | 27,9769 | -8,25 | 253,8 | 236,0 |
| P | 15 | 31 | 30,9738 | -8,45 | 282,1 | 262,3 |
| S | 16 | 32 | 31,9721 | -8,72 | 291,6 | 271,2 |
| Cl | 17 | 35 | 34,9688 | -8,91 | 320,0 | 297,6 |
| Cl | 17 | 37 | 36,9659 | -9,22 | 340,2 | 316,4 |
| Ar | 18 | 40 | 39,9624 | -9,40 | 368,9 | 343,1 |
| Ti | 22 | 48 | 47,9479 | -10,8 | 449,3 | 417,8 |
| Fe | 26 | 56 | 55,9349 | -11,6 | 528,2 | 491,2 |
| Kr | 36 | 84 | 83,9115 | -10,5 | 785,7 | 730,7 |
| Sn | 50 | 118 | 117,9018 | -8,32 | 1078 | 1003 |
| Xe | 54 | 129 | 128,9048 | -7,38 | 1167 | 1085 |
| Nd | 60 | 146 | 145,9127 | -5,98 | 1301 | 1210 |
| Gd | 64 | 156 | 155,9221 | -4,99 | 1375 | 1279 |
| Yb | 70 | 174 | 173,9390 | -3,50 | 1509 | 1403 |
| Os | 76 | 192 | 191,9614 | -2,01 | 1637 | 1523 |
| Au | 79 | 197 | 196,9665 | -1,70 | 1673 | 1556 |
| Tl | 81 | 205 | 204,9745 | -1,24 | 1733 | 1611 |
| Pb | 82 | 208 | 207,9766 | -1,13 | 1756 | 1632 |
| Rn | 86 | 222 | 222,0175 | +0,79 | 1833 | 1704 |
| Ra | 88 | 226 | 226,0254 | +1,12 | 1858 | 1728 |
| U | 92 | 238 | 238,0508 | +2,13 | 1933 | 1797 |
| Pu | 94 | 239 | 239,0522 | +2,18 | 1938 | 1803 |

либо в единицах энергии ($M_{эв}$) (см. табл. 98). Она соответствует энергии ядерной связи, т. е. энергии, выделенной при соединении Z протонов с $A - Z = N$ нейтронами.

В случае ядра дейтерия дефект массы, или энергия связи между протоном и нейтроном, равен

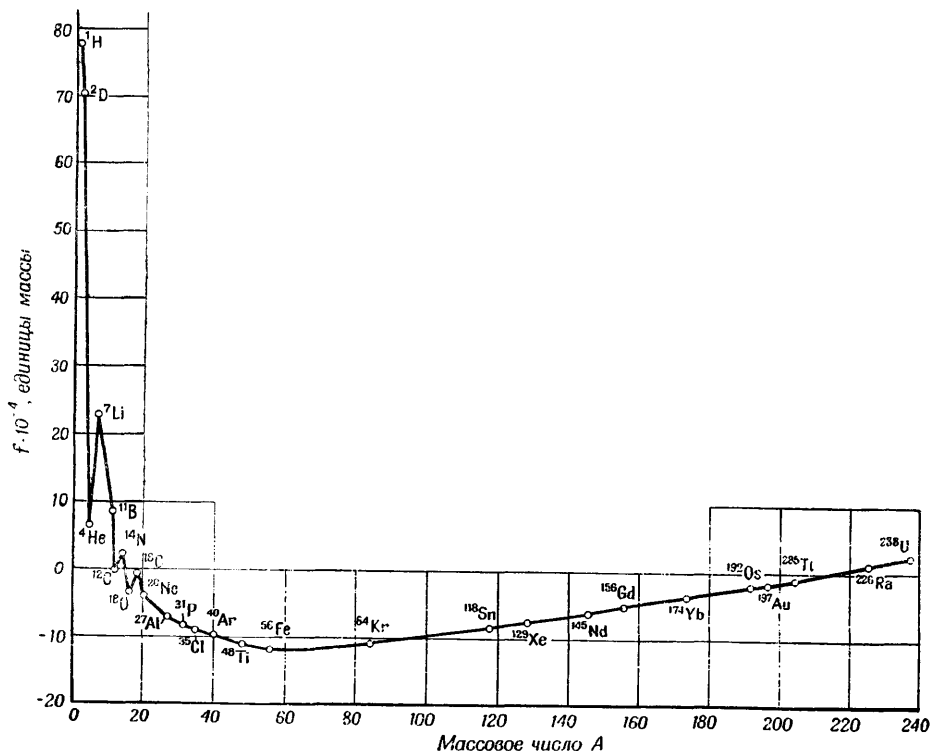
$$\Delta M = 1,00782 + 1,00866 - 2,01410 = 0,00238 \text{ ед. м.} = 2,21 \text{ Мэв.}$$

Энергия связи возрастает, естественно, с увеличением числа протонов и нейтронов (нуклонов), составляющих ядро. Для сравнения вычисляют энер-

гии связи на нуклон $\Delta M/A$. Здесь приведено несколько таких значений ($Mэв$):

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ${}^2_1\text{H}$ | ${}^4_2\text{He}$ | ${}^7_3\text{Li}$ | ${}^{11}_5\text{B}$ | ${}^{12}_6\text{C}$ | ${}^{14}_7\text{N}$ | ${}^{16}_8\text{O}$ | ${}^{18}_8\text{O}$ | ${}^{19}_9\text{F}$ | ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ |
| 1,10 | 7,06 | 5,59 | 6,91 | 7,66 | 7,46 | 7,96 | 7,75 | 7,60 | 8,02 |
| ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ | ${}^{48}_{22}\text{Ti}$ | ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ | ${}^{86}_{36}\text{Kr}$ | ${}^{156}_{64}\text{Gd}$ | ${}^{192}_{76}\text{Os}$ | ${}^{205}_{81}\text{Tl}$ | ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ | ${}^{238}_{92}\text{U}$ | ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ |
| 8,58 | 8,70 | 8,77 | 8,70 | 8,25 | 7,93 | 7,86 | 7,64 | 7,55 | 7,54 |

Как видно из таблицы, энергии связи резко возрастают у элементов в начале периодической системы, достигая не очень выраженного максимума, примерно 8,7—8,8 $Mэв$, а затем медленно и непрерывно убывают у тяжелых элементов.

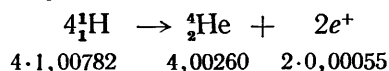


Р и с. 205. Диаграмма, показывающая зависимость коэффициента упаковки от массового числа.

Самые высокие энергии связи имеют ядра с массовыми числами приблизительно в интервале 40 и 85; следовательно, они являются самыми устойчивыми. К неустойчивым относятся очень легкие (особенно дейтерий) и очень тяжелые элементы. Ядра с массовыми числами более 220 обладают энергиями связи примерно 7,6 $Mэв$ на нуклон, т. е. на 1,0—1,2 меньше энергии связи ядер со средними массовыми числами. Этим объясняется неустойчивость тяжелых ядер.

Очень большой устойчивостью по сравнению с ядрами соседних элементов периодической системы отличаются три легкие ядра: ${}^4_2\text{He}$, ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{16}_8\text{O}$ (особенно гелий).

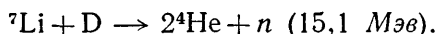
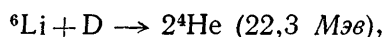
Исключительная устойчивость ядра гелия является причиной некоторых очень важных явлений. Когда конденсируются четыре ядра водорода для образования одного ядра гелия в соответствии с реакцией



дефект массы составляет 0,0276 ед. м., эквивалентных 26 Мэв. Следовательно, реакция экзоэргична; при этой реакции выделяется большое количество энергии. Вполне возможно, что высокая температура солнца и других звезд обусловлена этой ядерной реакцией (Бете, Вайцекер, 1938). Более старая гипотеза, в соответствии с которой энергия звезд обусловлена самопроизвольным распадом или расщеплением тяжелых элементов, менее вероятна. В спектрах звезд не появляются линии тяжелых элементов, в то время как линии водорода и гелия очень обильны. Приведенная реакция протекает в несколько стадий; возможно, что промежуточное ядро ^{12}C захватывает последовательно четыре протона и затем отщепляет ядро гелия, регенерируясь и, таким образом, играя роль своего рода катализатора.

Синтез гелия из водорода, как и все ядерные реакции, нуждается в энергии возбуждения (активации), но она исключительно мала, около 0,1 Мэв. В обычных химических реакциях источником энергии активации является тепловое движение (кинетическая энергия) молекул (см. стр. 277). Для возбуждения ядерных реакций обычно используют искусственно ускоренные частицы или частицы с большой энергией, излучаемые радиоактивными элементами. Можно осуществить ядерные реакции термическим путем. Для этого необходимы более высокие температуры, чем для химических реакций. Такими высокими температурами обладают некоторые звезды, на которых, следовательно, могут осуществляться *термоядерные реакции*. Теплота, выделенная при этих реакциях, поддерживает высокую температуру звезд. Температура внутри солнца порядка 10—20 млн. градусов. Весьма вероятно, что это обусловлено синтезом ядра гелия из ядер водорода.

На реакции образования ядра гелия из ядер водорода основано действие водородной или термоядерной бомбы. В некоторых бомбах в качестве ядерного горючего используют тритий, а в некоторых — литий и дейтерий (в виде дейтерида лития LiD). Могут быть использованы оба изотопа лития, но легкий изотоп является самым эффективным:



Высокая температура, необходимая для начального возбуждения реакции, достигается при помощи обычной урановой или плутониевой бомбы, играющей ту же роль, что и капсула из гремучей ртути в обычном взрывателе. Взрыв водородной бомбы может достигнуть мощности 20 мегатонн тринитротолуола и, следовательно, в 1000 раз превосходит взрыв первой бомбы из ^{235}U , сброшенной на Хиросиму и обладавшей мощностью 20 килотонн. До настоящего времени еще не найдены средства использования в мирных целях огромной энергии синтеза гелия из водорода.

Устойчивость ядер в зависимости от их массы. Сейчас известны около 1200 ядер, из которых более 900 являются радиоактивными.

На диаграмме рис. 206 ядра с одинаковым числом протонов Z (*изотопы*) расположены по вертикалям, а ядра с одинаковым числом нейтронов N — по горизонталям. Ядра с одинаковым массовым числом A (*изобары*) находятся на линиях, расположенных под углом 45° (не показанных) и пересекающих рисунок слева направо сверху вниз.

Как видно, устойчивые ядра располагаются в узкой полосе диаграммы; определенное число протонов может соединиться с лимитированным числом нейтронов. Только среди первых элементов (до $Z = 20$) встречаются ядра, содержащие равное число протонов и нейтронов (эти ядра расположены на пунктирной линии). У более тяжелых элементов соотношение протонов возрастает, так что, например, для изотопа ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ $N = Z + 4$, тогда как для ${}^{238}_{92}\text{U}$ $N = Z + 54$.

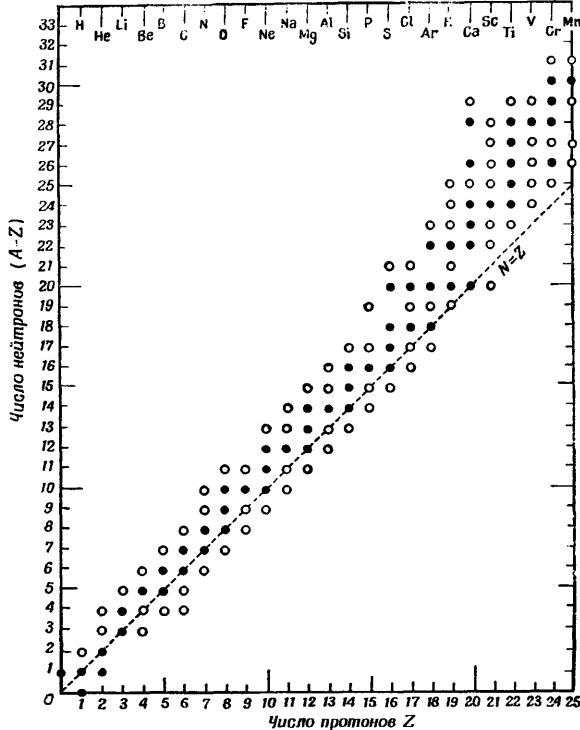
Из диаграммы видно, что на вертикальных линиях с четным Z появляются устойчивые изотопы в большем количестве (6 у Ca; 5 у Ti; 10 у Sn; см. также табл. 95; стр. 755), чем на линиях с нечетным Z . Также на горизонтальных линиях с четным числом нейтронов N появляется больше устойчивых ядер (до 7), чем на нечетных. Обычно существует одно ядро, редко два, иногда не встречается ни одного устойчивого ядра на горизонтальных линиях с нечетным N .

Различают три вида ядер: а) ядра дублированно-четные (Z и N четные); б) ядра нечетные (либо Z , либо N нечетное; следовательно, A нечетное) и в) ядра дублированно-нечетные (Z и N нечетные; следовательно, A четное). Существуют только четыре устойчивых дублированно-нечетных ядра, все четыре легкие: ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_3\text{Li}$, ${}^{10}_{10}\text{B}$ и ${}^{14}_{14}\text{N}$. Кроме этого, в природе имеются еще два дублированно-нечетных ядра, оба радиоактивных: ${}^{40}_{19}\text{K}$ и ${}^{175}_{87}\text{Lu}$. Дублированно-нечетные ядра редки, вероятно, потому, что некоторые из нуклонов имеют некомпенсированный спин, вследствие чего они неустойчивы.

На рис. 206 (и на других подобных более полных диаграммах) видно, что на полосе, где могут существовать ядра, все места, предназначенные дублированно-четным ядрам, заняты устойчивыми ядрами. Нередко встречаются два или три устойчивых изобара с Z , отличающимся на две единицы, например ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{40}_{22}\text{Ti}$, ${}^{124}_{50}\text{Sn}$, ${}^{124}_{52}\text{Te}$, ${}^{124}_{54}\text{Xe}$. Может существовать только один устойчивый изобар с определенным массовым числом A , нечетным.

Такое изучение устойчивости ядер, хотя и эмпирическое, позволяет делать некоторые выводы. Во-первых, подтверждается прежнее наблюдение, в соответствии с которым ядра с четными массовыми числами в природе встречаются чаще, чем ядра с нечетными массовыми числами. До некоторой степени становится ясно, почему не существует устойчивых ядер с атомными числами 43 и 61. Имея нечетное Z и учитывая, что существование дублированно-нечетных ядер невозможно, как уже было сказано, эти ядра должны были бы быть нечетными. Однако установлено, что соседние элементы в периодической системе — Mo и Ru, с одной стороны, Nd и Sm — с другой, являются смесью изотопов, среди которых многие устойчивы и имеют массы, близкие к возможным массам для элементов 43 и соответственно 61. Если бы существовали устойчивые изотопы этих элементов, было бы нарушено правило, в соответствии с которым не могут существовать устойчивые изобары с последовательными атомными числами.

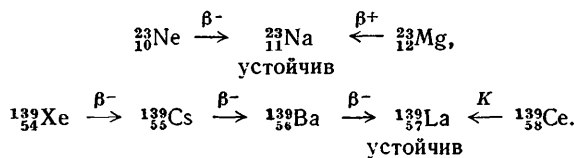
Известно, что при β^- - или β^+ -распаде (или K -захвате) изменяется атомное число Z , а не массовое число A . Таким образом, при β -распаде возникают изобары исходного ядра. Согласно одному из правил устойчивости, изобары нечетного ядра неустойчивы. Следовательно, они будут стремиться к превращению путем β -распада в устойчивый изобар. Изобары



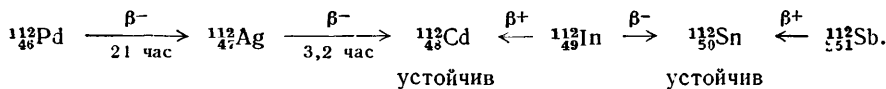
Р и с. 206. Ядра с атомными номерами $Z = 1-25$.

● устойчивые ядра; ○ радиоактивные ядра.

с числом протонов Z , меньшим чем у устойчивого изобара, испускают электроны; изобары с большим Z , чем у устойчивого, испускают позитроны (или претерпевают K -захват). Ядра, образованные вследствие этих распадов, также нечетны, например



В случае дублированно-четных ядер β -распад приводит к дублированно-нечетному ядру, которое, как было отмечено выше, неустойчиво. При новом распаде это ядро переходит в дублированно-четное ядро, обычно устойчивое. В таких сериях изобар одно из ядер может быть как β^- , так и β^+ -излучателем. В этом случае серия содержит два устойчивых ядра, что возможно, так как у этих ядер атомные номера не являются соседними, например



Подобным случаем, когда одно ядро излучает как β^- , так и β^+ -лучи, является ядро ${}^{112}_{49}\text{In}$, которое переходит при β^- -излучении в ${}^{112}_{50}\text{Sn}$ и при β^+ -излучении в ${}^{112}_{48}\text{Cd}$; оба ядра устойчивы.

Радиоактивные ядра обладают большими ядерными массами M , чем у устойчивых ядер, в которые они превращаются. Разницы в массах соответствуют, по соотношению Эйнштейна, энергиям, которые выделяются при реакции распада.

Энергетика ядерных расщеплений. В соответствии с современными представлениями атомные ядра состоят только из протонов и нейтронов. Эти частицы удерживаются в ядре ядерными силами притяжения, которые должны быть очень велики. Эти силы могут преодолеть значительное электростатическое отталкивание между протонами ядра, сжатыми в очень небольшом объеме, обеспечивая таким образом устойчивость ядра. Ядерные силы, связывающие нуклоны, по своей природе, по-видимому, подобны квантовомеханическим силам, обуславливающим ковалентные связи в молекулах. Они действуют только на малых расстояниях — порядка $2-3 \cdot 10^{-13}$ см. Силы, соединяющие протоны с протонами, нейтроны с нейтронами и протоны с нейтронами, вероятно, имеют одинаковую природу, и, если исключить очень легкие ядра, они должны иметь приблизительно ту же величину и в какой-то степени быть независимыми от размеров ядер.

Неустойчивыми являются либо очень тяжелые ядра, в которых отношение нейтроны : протоны очень велико (см. стр. 781), либо ядра, в которых это отношение изменено захватом частицы, которой они были бомбардированы. Когда отношение нейтроны : протоны в одном ядре больше, чем в устойчивом изобаре (как в случае природных тяжелых элементов или у ядер, которые поглотили нейтроны), происходит излучение электронов (β^-). Ядра, активированные положительной частицей (α , p , d), которыми они были бомбардированы, обычно являются излучателями позитронов (β^+). α -Частицы излучают только тяжелые элементы с природной радиоактивностью или некоторые очень легкие ядра, бомбардированные протонами [например, $\text{Li}(p, 2\alpha)$] (невыясненным исключением является ^{147}Sm ; см. стр. 754).

α -Частицы, электроны и позитроны не находятся в ядре, а возникают в момент распада или немного раньше. Образование электрона объясняется превращением $n \rightarrow \text{H}^+ + e^-$, а образование позитрона — реакцией $\text{H}^+ \rightarrow p + e^+$, которые происходят в ядре. Отсюда не следует делать вывод, что нейтрон является соединением протона с электроном или что протон является соединением нейтрона с позитроном. Полагают, что скорее всего протон и нейтрон являются двумя состояниями, разными по массе и заряду, одной и той же частицы — нуклона.

В соответствии с ранее сказанным об относительно большой устойчивости ядер гелия легко понять, почему четыре нуклона, два протона и два нейтрона соединяются, выделяясь из определенных ядер в виде одной частицы. Высвобожденная в этом процессе энергия больше той, которая выделялась бы в случае, если каждая из этих частиц была бы независимо выделена; образующиеся ядра более устойчивы и имеют больший дефект массы, чем в противоположном случае.

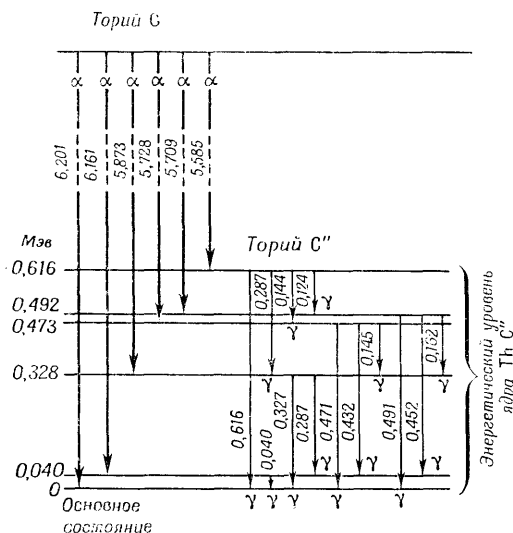
Энергия α - и γ -лучей. Вначале считали, что все α -частицы, излучаемые радиоактивным ядром во время своего распада, обладают одинаковой энергией. Позже было замечено, что ThC и другие ядра (особенно трансуранные элементы, α -излучатели) излучают несколько групп α -лучей с разными длинами пробега, а следовательно, и с разными энергиями. Речь идет о *спектре α -лучей* соответствующего элемента.

Так, ThC излучает шесть групп α -лучей с энергиями, колеблющимися между 6,201 и 5,585 Мэв. Это явление объясняется тем, что ядро ThC'' (см. стр. 751), которое возникает при распаде исходного ThC , может существовать в нескольких возбужденных состояниях, т. е. обладает несколькими энергетическими уровнями (точно так же, как электрон в оболочке атома). Допуская (с большой вероятностью), что ядро исходного ThC находится в основном состоянии и что α -лучи с наибольшей энергией соответствуют переходу ядра ThC'' в основное состояние, можно считать, что в последнем ядре существуют, кроме основного, пять энергетических уровней. Это рассуждение подтверждается тем, что γ -лучи, испускаемые одновременно с α -лучами, также разделяются на несколько групп с разными энергиями. Энергии γ -лучей точно

соответствуют разностям энергий между ядерными уровнями (см. рис. 207). Эти наблюдения привели к теории строения ядра, в соответствии с которой нуклоны расположены в слоях, в какой-то степени аналогичных слоям электронной оболочки.

Энергия β -лучей. В отличие от α -лучей β -лучи не излучаются группами постоянной энергии, а представляют сплошной спектр, в котором появляются все возможные скорости (энергии), начиная от нуля и до максимального значения, при котором интенсивность излучения становится очень небольшой.

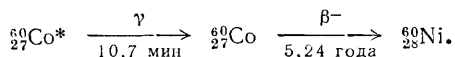
Р и с. 207. Схема термов ядра ThC'' , показывающая энергии α -лучей, испускаемых при распаде ядра ThC , и испускаемые одновременно энергии γ -лучей.



Только это максимальное значение энергии β -лучей соответствует дефекту массы, сопровождающему β -излучение, согласно закону эквивалентности массы и энергии.

Отсутствие постоянства энергии электронов, испускаемых во время одного и того же радиоактивного процесса, вызвало большие затруднения в теории ядерной физики, находясь в противоречии с законом сохранения энергии (и с законом сохранения ядерного спина). Для объяснения этого явления допускают существование частицы особого типа — *нейтрино* (Паули, Ферми, 1934) с зарядом, равным нулю, и массой, близкой к нулю, которую (из-за этих необычных свойств) очень трудно обнаружить экспериментально. Некоторые косвенные указания позволяют считать существование этих частиц очень правдоподобным. Нейтрино, которое излучается одновременно с β -частицей, отнимает у последней наблюдаемую разность энергий. Энергетический спектр нейтрино, таким образом, должен быть дополнительным к спектру β -частиц.

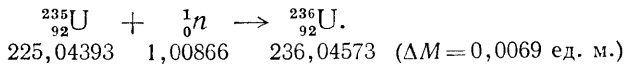
Ядерная изомерия. Наличие нескольких энергетических уровней в ядре делает возможным существование этого ядра в нескольких возбужденных состояниях, разных по своей энергии. Эти состояния были названы *изомерными* (Гамов, 1930) по аналогии с термином, встречающимся в органической химии. Изомерные ядра отличаются своей радиоактивностью. В качестве примера отметим изотоп ^{60}Co , метастабильная форма $^{60}\text{Co}^*$, которая при γ -излучении превращается в основное состояние, являясь β^- -излучателем:



Кроме этого процесса, около 10% возбужденного изомера $^{60}\text{Co}^*$ распадается прямо (при β^- -излучении) с $T = 10,7$ мин, превращаясь в ${}_{28}^{60}\text{Ni}$.

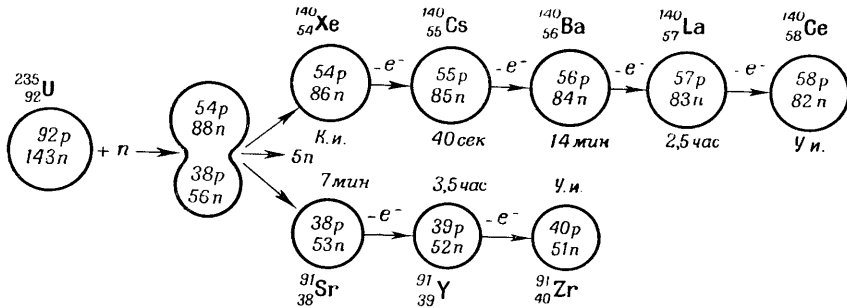
Энергетика ядерного деления. При поглощении ядром термического нейтрона (см. стр. 775) энергия ядра возрастает на величину (энергия возбужде-

ния), эквивалентную дефекту массы, полученному при реакции



Масса, равная 0,0069 ед. м., соответствует энергии 6,4 Мэв. Эта энергия достаточна для преодоления энергетического барьера деления, и, следовательно, деление происходит. В случае обычной реакции ${}_{92}^{235}\text{U} \rightarrow {}_{92}^{238}\text{U}$ поглощение медленного нейтрона приводит к возрастанию энергии ядра только на 4,8 Мэв, чего недостаточно, чтобы вызвать деление. Однако при использовании быстрых нейтронов с энергией 1,6 Мэв энергия ядра повышается (благодаря кинетической энергии нейтронов) до 6,4 Мэв, и деление становится возможным.

При делении ядра ${}_{92}^{235}\text{U}$, допуская (для сохранения общего числа протонов), что образуются ${}_{56}\text{Ba}$ и ${}_{36}\text{Kr}$, и допуская затем, что образуются самые тяжелые



Р и с. 208. Деление ядра ${}_{92}^{235}\text{U}$ вследствие поглощения нейтрона.

Деформированное ядро распадается на два ядра с неравными массами, радиоактивных вследствие избытка нейтронов. Последние при последующих β^- -излучениях превращаются в устойчивые ядра. К. и. — короткоживущий изотоп; У. и. — устойчивый изотоп.

устойчивые изотопы этих элементов ${}^{138}\text{Ba}$ и ${}^{86}\text{Kr}$, находим массу этих продуктов расщепления равной 224. Эта масса на 11 ед. м. меньше, чем масса исходного урана. Следовательно, уран очень богат нейтронами по сравнению с продуктами деления. Избыток нейтронов теряется либо при непосредственном излучении в реакции деления, либо при запаздывающем излучении некоторых исходных продуктов деления, либо при β^- (и γ)-излучении других продуктов деления. Подсчет всех масс и энергий, выделившихся в этом сложном процессе (учитывая все радиоактивные изотопы, образующиеся промежуточно в разных соотношениях), приводит к энергии полного деления 194 Мэв для ${}_{92}^{235}\text{U}$ и 201 Мэв для ${}_{92}^{239}\text{Pu}$.

По теории Н. Бора (1939), ядро можно сравнить с каплей жидкости. Когда ядро увеличивается при поглощении какой-нибудь частицы, оно становится менее устойчивым. На этом основании для различных ядер стал возможен расчет энергий возбуждения, необходимых для деформации ядра, достаточной, чтобы разорвать его. Из расчетов следует, а это позже подтвердил и опыт, что энергия возбуждения при поглощении медленного нейтрона достаточна, чтобы привести к делению ядра ${}_{92}^{235}\text{U}$, но не ядра ${}_{92}^{238}\text{U}$.

На рис. 208 схематически представлена одна из многочисленных возможностей деления ядра ${}_{92}^{235}\text{U}$, а именно деление на устойчивые изотопы ${}_{58}^{140}\text{Ce}$ и ${}_{36}^{91}\text{Zr}$. Последние являются продуктами распада некоторых неустойчивых изотопов. Самым богатым нейтронами устойчивым изотопом ксенона является ${}_{54}^{136}\text{Xe}$, а стронция — ${}_{38}^{88}\text{Sr}$. Первый содержит $A - Z = 82$ нейтрона, а второй — 50 нейтронов. Как видно из рис. 208, оба исходных ядра, возникающих при расщеплении урана-235, являются избыточными в нейтронах и поэтому неустойчивы. Они претерпевают столько β^- -распадов (т. е. внутриядерных превращений нейтронов в протоны с выделением электронов), пока не возникают устойчивые ядра.

ОТВЕТЫ К УПРАЖНЕНИЯМ I ЧАСТИ

Глава 2. Химические соединения. Молекулы.

1. 63,56 (в красной окиси); 31,80 (в черной окиси).
2. 10 л.
3. 70,28.
4. 6,94.
5. 31,77.

Глава 3. Законы идеальных газов и кинетическая теория газов.

1. а) 22 л; б) 0,22 л; в) 2,2 атм.
2. 16,7 л.
3. а) 125 атм; б) 5920 л; в) 268 молей.
4. а) 2 л; б) 0,523 л.
5. 1,27 атм.
6. 763 л.
7. а) 1,075 атм; б) 995 мм рт. ст.; в) 0,875; 0,875 и 1,06 г/л.
8. 0,049 л.
9. 20,9 г/л.
10. Примерно $3,6 \cdot 10^{11}$ молекул.
11. а) азот 75,30, кислород 23,34, аргон 1,30, двускись углерода 0,06 вес.%; б) то же для состава в объемных процентах.
12. $M = 76,3$.
13. $M = 74$.
14. $R = 1,99$ кал/моль·град.
15. $c_v \approx 3$; гелий (одноатомный газ).
16. а) $u = 1,3 \cdot 10^5$ см/сек при 0° , $u = 2,2 \cdot 10^5$ см/сек при 500° ;
б) $u = 2,84 \cdot 10^4$ см/сек при 0° , $u = 4,80 \cdot 10^4$ см/сек при 500° .

Глава 4. Атомные веса. Валентность.

1. а) $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$; б) 0,1079 г серебра.
2. $\text{Ag} = 107,9$.
3. $\text{N} = 14,0$.
4. а) С 42,9%, О 57,1%; б) Pb 90,67%, О 9,33%; в) К 26,58%, Cr 35,35%, О 38,07%;
г) Na 12,06%, В 11,35%, О 29,36%, H₂O 47,32%.
5. 1,28 кг.
6. 485 т.
7. а) NaAlF₆; б) KClO₄; в) K₃[Fe(CN)₆]; г) CaMg(CO₃)₂; д) Al₂Si₂O₇·2H₂O; е) C₈H₅O₂N.
8. а) Si = 7,05; б) $M_{\text{найд}} = 176$; в) SiCl₄; $M_{\text{вычисл}} = 169,90$; г) Si = 28,2.
9. а) $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$; б) Pr = 141.
10. Эквивалент = 100,3; *g-атом* (приблизительно, по правилу Дюлонга и Пти) = 194; *g-атом* (точно) = 200,6; элемент Hg.
11. а) 132,91; б) Cs.
12. 2,14 кг.
13. 2070 л.
14. P : 10,03; 6,20. S : 5,34; 32,05; 16,03; 8,01; 5,34. Fe : 27,9; 18,6; 20,9. Sn : 29,6; 59,2; 29,6.

Глава 5. Периодическая система элементов.

1. Проверьте результат с помощью табл. 6 (стр. 55).
2. $Z = 26$; Fe.

Глава 6. Электронная оболочка атомов.

- а) $\nu_1 = 86\,140\text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 97\,490\text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 102\,850\text{ см}^{-1}$; б) $E_1 = 1,711 \cdot 10^{-11}\text{ эрг}$, $2,46 \cdot 10^5\text{ кал/моль}$; $E_2 = 1,936 \cdot 10^{-11}\text{ эрг}$, $2,79 \cdot 10^5\text{ кал/моль}$; $E_3 = 2,043 \cdot 10^{-11}\text{ эрг}$, $2,94 \cdot 10^5\text{ кал/моль}$.
- а) $E = 7,85 \cdot 10^{-12}\text{ эрг}$; б) $\lambda = 2540\text{ \AA}$ (действительное значение 2537 \AA).

3.

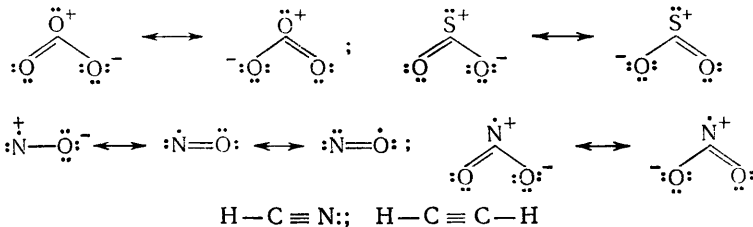
| Число электронов | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| m | -3 | | -2 | | -1 | | 0 | | 1 | | 2 | | 3 | |
| s | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ | $-1/2$ | $+1/2$ |

- Na $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$.
Ti $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$.
Rb $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 5s^1$.
Mo $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^5, 5s^1$.
Ag $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^1$.
La $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$.
Pr $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^2, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$.
- Хром имеет пять электронов на $3d$ -орбитали и один электрон на $4s$ -орбитали, так как у него не существует различия в энергетических уровнях между $3d$ - и $4s$ -орбиталями; палладий имеет 10 электронов на $4d$ - и не имеет ни одного электрона на $5s$ -орбитали, поскольку энергетический уровень $5s$ -орбитали превышает энергетический уровень $4d$ -орбитали.

Глава 7. Химическая связь.

- Ti⁴⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$.
Fe²⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$.
Fe³⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5$.
Co²⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7$.
Br⁻ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$.
Rb⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$.
Ag⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$.
Ag²⁺ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^9$.
- Cl⁻ = Ar = K⁺: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$.
Br⁻ = Kr = Rb⁺: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$.
- $\Delta H = -99\text{ ккал/моль}$.
- $\Delta H = 4\text{ ккал/моль}$.

5.



- Парамагнитные молекулы: O₂, NO, NO₂, ClO₂ и др.; парамагнитные ионы: V⁴⁺ (1,73), V³⁺ (2,83), V²⁺ (3,88), Cr²⁺ (4,90), Fe³⁺ (5,92), Fe²⁺ (4,90) и др.

Глава 9. Переходы между состояниями газ — жидкость — твердое состояние.

- Давление сохраняется, при 20° тоже 8 атм.
- 276 см³.
- 27,6 атм.
- 710 мм рт. ст.; 0,015 г воды.
- По уравнению Ван-дер-Ваальса 106 атм; по закону идеальных газов 207 атм.
- 46,7 об.% H₂, 53,3 об.% O₂.

7. 60 кал/г.
8. $M = 199$.
9. а) пары — лед — твердый бензол;
 б) пары — лед — вода — твердый бензол;
 в) пары — вода — твердый бензол;
 г) пары — вода — твердый бензол — жидкий бензол;
 д) пары — вода — жидкий бензол.
10. Степени свободы: а) 0; б) 0; в) 1; г) 1; д) 2.

Глава 10. Растворы.

1. 12,0 г.
2. а) 93,06 г/л; б) 0,27 моль/л; в) 0,289 моль/кг.
3. 0,35 моль/л.
4. $M = 61$.
5. $K_e = 3,64$.
6. а) 0,15 атм; б) 0,34 атм; в) 0,24 атм.
7. $f_0 = 0,82$.
8. Температура замерзания $-1,59^\circ$.
9. $f_0 = 0,755$; $i = 3,76$.
10. а) $i = 0,97$; б) $i = 0,481$; значение $i = 0,481 \approx 0,5 < 1$ указывает на ассоциацию, точнее на димеризацию уксусной кислоты.
11. Концентрация равна 15,2 см³.
12. Концентрация равна 1,8 см³.

Глава 11. Химическое равенство.

1. $K_p = 0,000145$.
2. 54,3%.
3. Давление во всех трех сосудах одинаково.

Глава 12. Термохимия и химическая термодинамика.

1. $\Delta H = -33,61$ ккал/г-атом.
2. $\Delta H = -68,3$ ккал/моль.
3. $\Delta E^0 = \Delta H^0 = -29,9$ ккал/моль.
4. $\Delta H = 11,72$ ккал/моль.
5. $\Delta H = -32,73$ ккал/моль.
6. $\Delta H = -19,59$ ккал/моль.
7. $\Delta H = -151,57$ ккал/моль.
8. $\Delta S = 26$ кал/моль·град.
9. $\Delta S = -5,28$ кал/моль·град.
10. а) $\Delta S^0 = 19,2$ кал/моль·град; б) $\Delta S^0 = 10,3$ кал/моль·град.
11. $\Delta G^0 = -61,5$ ккал/моль.
12. $\Delta G^0 = -7,9$ ккал/моль.

Глава 13. Электрохимия. I. Электропроводность электролитов.

1. 2480 а.
2. а) 2900 час; б) $6,68 \cdot 10^{28}$ электронов; в) 60,4 г.
3. Cd^{2+} 0,582; Ni^{2+} 0,304; Cu^+ 0,658; Cu^{2+} 0,329; SO_4^{2-} 0,498; Br^- 0,828.
4. 0,304 мг/кулон.
5. Примерно 16 мин.
6. Λ_∞ (в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$): LiOH 207,4; KBr 131,6; NH_4Br 131,0; AgNO_3 116,0; FeCl_3 379,5.
7. Подвижности u (в $\text{см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$): H^+ $3,62 \cdot 10^{-3}$; Na^+ $5,19 \cdot 10^{-4}$; K^+ $7,62 \cdot 10^{-4}$; OH^- $2,05 \cdot 10^{-3}$; Br^- $8,12 \cdot 10^{-4}$.
8. HBr $n_- = 0,175$, $n_+ = 0,825$; KOH $n_- = 0,745$, $n_+ = 0,255$; KCl $n_- = 0,510$, $n_+ = 0,490$.
9. $f_c = 0,884$.
10. $R = 1305$ ом.

Глава 14. Электрохимия. II. Гальванические цепи. Электродные потенциалы. Электродные реакции.

1. а) $A = 2,092$ в; б) $E = 1,454$ в.
2. $E = 1,109$ в.
3. 1155 м.

4. Положительным полюсом является электрод, состоящий из смеси водорода с азотом.
5. а) $E^0 = 0,359$ в; б) положительным полюсом является кадмиевый электрод; в) $Zn + Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cd$.
6. а) Положительным полюсом является электрод, находящийся в более концентрированном растворе; б) $E = 0,0296$ в.
7. $E = 0,102$ в.
8. а) $E^0 = 1,18$ в; б) положительным полюсом является электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы железа; в) $Cr^{2+} + Fe^{3+} = Cr^{3+} + Fe^{2+}$; г) да, поскольку окисляющийся электрод записан слева.
9. 6850 квт/ч.
10. В первом калориметре выделяется максимальное количество тепла, в остальных двух — равные количества.

Глава 15. Электрохимия. III. Ионное равновесие. Кислоты и основания.

1. а) $\alpha = 0,0137$, $[H_3O^+] = 1,37 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л;
б) $\alpha = 0,0212$; $[H_3O^+] = 8,48 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л;
в) $\alpha = 0,424$, $[H_3O^+] = 4,24 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.
2. $K_K = 2 \cdot 10^{-4}$.
3. а) 2,44; б) 7,54; в) 10,17.
4. Соответственно $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ (в г-ион/л):
а) $5,62 \cdot 10^{-1}$, $1,78 \cdot 10^{-14}$;
б) $4,46 \cdot 10^{-3}$, $2,24 \cdot 10^{-12}$;
в) $6,31 \cdot 10^{-9}$, $1,58 \cdot 10^{-6}$;
г) $1,73 \cdot 10^{-14}$, $5,78 \cdot 10^{-1}$.
5. рН 3,00.
6. рН $-0,2$; изменение знаков полюсов обусловлено тем, что в неизвестном электролите значение активности ионов водорода больше единицы.
7. рН 3,48.
8. рН 4,0.
9. а) 0,502 в; б) 0,744 в; в) 0,197 в; г) 0,439 в.
10. рН 9,0.

Глава 16. Химическая кинетика. Механизмы реакций.

1. $k_1 = 3,38 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.
2. 2 час 31 мин.
3. а) 0,0039 атм; б) 0,0189 атм; в) 0,04999 атм.
4. $7,2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ сек $^{-1}$; $4,32 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ мин $^{-1}$.
5. $5,2 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ сек $^{-1}$.
6. Второго порядка.
7. Реакция второго порядка по отношению к NO, первого порядка по отношению к H₂. Суммарно — реакция третьего порядка.
8. Поскольку катализатор уменьшает энергию активации, изменение скорости реакции с температурой меньше в случае каталитической реакции.
9. $E = 7540$ кал/моль.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро Амедео 31
Агат 513
Агрегаты поликристаллические 108
Адсорбция 468
 активированная 298
Азиды 407
Азот 397*
 бромид 410
 иодид 410
 кислородные кислоты 411*
 окиси 411*, 413, 415, 417, 419
 фторид 410
 хлориды 409
Азурит 488, 681
Аквамарин 521
Аквокомплексы 645, 708
Аккумуляторы электрические 238
Аксинит 521
Активность 162
Актиниды 83, 726, 727*
 гидриды 730
Актиний 633*, 634
Актинометр 290
Актинон 746
Алебастр 612
Алканы 473
Алкены 474
Аллемонтит 450
Аллотропия 132, 322
 мышьяка 443
 селена 392
 серы 365
 теллура 393
 фосфора 426
Алмаз 110, 460
 кристаллическая решетка 117
Алхимия 12
Альбит 524
Алюминаты 562, 564, 565
Алюминий 554*, 562
 амальгама 563
 ацетат 495
 бромид 571
 гидрид 564
 гидроокись 565
 иодид 571
 нитрид 571
 окиси 565, 567, 568
 окись-гидроокись 565
 сульфат 387, 571
 сульфид 571
 фосфид 571
 фторид 568
 хлорид 569
Алюминотермия 564, 600
Амальгама 701
 алюминия 563
 натрия 608
Амблигонит 603
Америций 727*
Амиды 404, 604, 614
Аммиак 400, 707
 синтез 176
 электрический дипольный момент 105
Амминокомплексы 403, 614, 645, 673, 707
Аммоний
 гидроокись 402
 ион 245, 403
 карбамат 494
 карбонат 406
 радикал 405
 соли 404
 сульфат 386, 406
 хлорид 94, 386, 406
Ампер 199
Амфиболы 519, 522
Амфолиты 447
Анализ
 качественный катионов 371
 спектральный 611, 626
 термический 584, 586
 Фурье 116
Анальцит 520
Анатаз 635
Ангидрит 364, 383, 612
Англезит 535
Андалузит 521
Анизотропия 110
Анионообменники 525
Анионы 200
 гидратация 332
Анод 200
Анортит 520
Антимонил см. Стибил
Антихлорное средство 346
Антофилит 522
Антрацит 461
Апатит 342, 425, 437
Апофилит 522
Арагонит 109, 487, 612
Аргентит 687
Аргиродит 528
Аргон 305
Аррениус Сванте 200
Арсениты 446
Арсенопирит 442
Астат 349, 772
Астраханит 612
Асфальты 462
Атмосфера, содержание инертных газов 305

* Здесь и далее звездочка означает, что на указанной странице соответствующее вещество приведено в таблице.

- Атом водорода 73
 модель Бора 71
 объем 60
 орбитали 78
 основное состояние 69
 планетарная модель 66
 радиус 60
 энергетические уровни 69
 Атомные ядра 65, 735
 распад 747
 расщепление 773
 — искусственное 765
 строение 779
 устойчивость 784
 энергетика 779
 Атомный вес 30, 47, 758
 абсолютный 51
 определение 47
 физическая шкала 759
 Атомы 24
 возбуждение электронов 73
 возбужденное состояние 67
 ионные радиусы 123
 ковалентные радиусы 123
 размеры в кристаллах 122
 рентгеновские спектры 77
 свободные 285
 — в газовой фазе 286
 — образование 286
 — реакции 288
 электронные оболочки 76
 ядро 735
 Аурипигмент 442
 Аустенит 661
 Аутокомплексы 685
 Аутоокисление 428
 Ацетаты 495
 Ацетилен 474
 Ацетилениды 502
 Ацидо-комплексы 645, 679

 Байерит 565
 Барий 612
 гидроокись 617, 618
 карбонат 622
 нитрат 622
 окиси 615
 перекись 616
 сульфат 613, 622
 сульфид 622
 хлорид 622
 Барит 386, 613
 Башня
 Гей-Люссака 381
 Гловера 381
 Белила
 свинцовые 488
 цинковые 697
 Бензол 475
 Бенитоит 521
 Бентонит 524
 Берилл 521, 613
 Бериллаты 617
 Бериллий 612
 гидроокись 616
 сульфат 620
 Берклий 727*
 Бернулли Даниил 40
 Берто Марселен 183

 Берцелиус Йенс Якоб 50
 Бессемерованне 660
 Бетатрон 766
 Бёмит 567
 Бикарбонаты 482, 483, 485
 Биотит 524
 Бисульфаты 386
 Битумы см. Асфальты
 Бихроматы 645
 Бланфикс 622
Блэк Джозеф 15
 Боксит 562, 563
Больцман Людвиг 41
 Бомба
 атомная 774
 водородная 784
 калориметрическая 132
 термоядерная 784
Бор Нильс 71
 Бор 554
 бромид 559
 галогениды 558
 гидриды 555
 иодид 559
 карбид 562
 нитрид 562
 окиси 559
 сульфид 562
 фторид 558
 хлорид 559
 Боразол 557
 Бораны 555, 556
 Бораты 559, 561, 562
 Борацит 554
 Борицы внедрения 594
 Бороводороды см. Бораны
 Борогидриды 557, 558
 Борокальцит 554
 Боронатрокальцит 554
 Боросиликаты 521
 Браунит 652
 Бром 346
 кислородные кислоты 359
 окиси 359
 фториды 361
 Бромаргирит 687
 Броматы 359
 Бромталлаты 573
 Бромфосген 494
 Бронза 532, 683
 кремниевая 504
 фосфорная 442
 Броуновское движение 553
 Брукит 635
 Бруцит 618
Брэг Уильям Генри 112
Брэг Уильям Лоуренс 112
Бунзен Роберт 493
 Бура 554, 561
 Бурнонит 450
 Бутан 473
Бутлеров Александр Михайлович 89

Вааге Петер 169
 Валентинит 452
 Валентность см. Связь химическая
 стехиометрическая 51
 электрохимическая см. Электровалентность

- Величина pH 251
 Ванадаты 640
 Ванадий 638*, 639
 гидроокиси 639
 окиси 639, 640
 сульфат 639
 хлориды 639
 Ванадил 639
 сульфат 639
 хлорид 640
 Ванединит 639
 Ванадиты 639
Ван-дер-Ваальс Я. Д. 136
 Ван-дер-ваальсовы силы 81, 119
Вант-Гофф Якоб Генрик 160
Вернер Альфред 706
 Вещество 21
 выделение 21
 очистка 21
 Взрыв 294, 295
 пределы 295
 стационарный 295
 Взрывчатые вещества 423
 Висмут 397*, 454
 бромид 455
 гидроокись 455
 иодид 455
 нитрат 455
 окиси 455
 оксихлорид 455
 сульфид 456
 хлорид 455
 Висмутил
 ион 455
 нитрат 455
 хлорид 455
 Висмутин 454
 Висмутистый водород 454
 Витерит 613
 Влажность
 абсолютная 326
 максимальная 326
 относительная 326
 Вода 146, 215, 287
 аммиачная 401
 ассоциация 330
 давление пара 139
 диссоциация 175
 диэлектрическая проницаемость 215
 жавелевая 357
 жесткая 327, 487
 известковая 618
 ионное произведение 250
 комплексы 708
 криоскопическая константа 157
 кристаллизационная 333
 минеральная 327
 морская 602
 поверхностное натяжение 332
 растворитель для электролитов 152
 свинцовая [ацетат свинца(II)] 495
 синтез 24, 327
 строение молекулы 329
 теплоемкость 44
 теплота испарения 141
 — плавления 147
 тройная точка 147
 тяжелая 761, 762*, 775
 удельная электропроводность 206
 хлорная 345
 эбулиоскопическая константа 155
 электрический дипольный момент 105
 электролиз 24
 Водка царская 422
 Водород 71, 309
 «в момент выделения» 444
 висмутистый 454
 германистый 529
 дисульфид 373
 диффузия 313
 мышьяковистый 444
 пентасульфид 373
 перекись 337, 338*, 388, 605
 полисульфиды 373
 спектр 68
 сульфид 368
 сурьмянистый 451
 теллуристый 393
 фосфористый 430
 — жидкий 430
 Водородные мостики 556
 Возгонка 142
 Воздух 397
 жидкий 153
 — фракционированная перегонка 398
 сжигание 420
 состав 398
 Волластонит 521
 Волновая функция 78
 Волновые функции орбитальные см. Орбитали
 Волны
 длина 78
 механические 78
 стоячие 78
 электромагнитные 70
 Вольт 199
Вольта Алессандро 218
 Вольфрам 642*, 649
 карбиды 649
 окиси 649, 650
 сульфиды 650
 хлориды 650
 Вольфраматы 649
 Вольфрамит 649
 Восстановители 239
 Восстановление 239, 314
 водородом 598
 окисей 314, 315
 Вульфенит 535
 Выветривание 334
 Вюрцит 109

Габер Фриц 400
 Гадолиний 720*
 Газ
 веселящий 412
 водяной 400, 478, 492
 генераторный 401, 477, 492
 горючий 492
 идеальный, кинетическая энергия 43
 коксовый 492
 светильный 491
 смешанный 492
 электронный 576
 Газы 34, 37
 гидраты 336
 диффузия 760

- идеальные 34, 37, 137
 — законы 35
 — кинетическая теория 35
 — уравнение состояния 37
 кинетическая теория 40
 коэффициенты поглощения 153
 молярная теплоемкость 44
 определение молекулярного веса 39
 отклонения от газовых законов 133, 177
 растворимость 153
 сжижение 142
 удельная теплоемкость 44
- Галенит 364
 Галлий 554*, 571
 гидроокись 572
 окиси 572
 сульфат 572
 сульфид 572
 хлорид 572
- Галогениды
 металлов 363
 неметаллов 363
- Галогеноводороды 349
 Галогенокарбонилы металлов 718
 Галогенокомплексы 709
 Галогеносиланы 506
 Галогены 342
 кислородные соединения 355
 общие химические свойства 361
- Гальвани Луиджи* 218
 Гальванический элемент 218
 температурный коэффициент 223
- Гамберит 561
 Ганит 568
 Гарнерит 671
 Гаусманит 652
 Гафний 634*, 637
Гей-Люссак Жозеф Луи 31
 Гексанитратотораты 731
 Гексанитрокобальтаты 710
 Гексасилан 505
 Гексахлоропалладаты 677
 Гексахлороп्लомбаты 541
 Гексацианоосматы 675
 Гели 515
 Гелий 305
 Гематит 658, 663
 Гемиморфит 521
 Гемоглобин 668
 Гептамолибдаты 650
 Германаты 530
 Германий 54*, 460*, 528
 гидриды 529
 гидроокись 530
 окиси 530
 оксихлорид 529
 сульфид 530
 фторид 529
 хлориды 529, 530
- Германийстый водород 529
 Германит 528
 Германохлороформ 529
 Германы 529
 Герсдорфит 671
 Герцинит 568
Гесс Герман Иванович 183
 Гессит 393
 Гетерополикислоты 648, 650
 Гётит 663, 664
Гиббс Джошуа Уиллард 148
- Гиббсит 566
 Гибридизация 96
 Гигроскопичность 334
 Гидразин 406
 гидрат 407
 Гидразиний, соли 407
 Гидраргиллит 562, 565, 566
 Гидратация солей 92, 106, 215, 332
 Гидраты солей 333
 Гидрид, ион 316
 Гидриды 316, 329, 470, 592
 внедрения 593
 ионные 593
 Гидрозоли 547
 Гидроксипатит 425, 437
 Гидроксилламин 408
 Гидроксил, ион 340
 Гидроксоалюминаты 566
 Гидроксокарбонаты 488
 Гидроксоп्लомбаты 540
 Гидроксостаннаты(II) 532
 Гидроксостаннаты(IV) 534
 Гидролиз солей 256, 363
 Гидроний, ион 244, 316
 Гидроокиси 340
 кристаллические решетки 121
 Гидросульфиды 370
 Гидрофториды 354
 Гипобромиты 359
 Гипоидодиты 359
 Гипофосфиты 435
 Гипохлориты 344, 357
 Гипс 110, 364, 383, 612, 621
 жженный 621
 Глет 536, 537
 Глина 525
 Глинозем активированный 566
 Глицерин, комплекс с борной кислотой 560
- Гольмий 720*
 Гопкалит 480
 Горение 294
 Грамм-атом 37
 Грамм-молекула см. Моль
 Гранаты 521
 Графит 121, 460, 463
 Ачесона 467
 кислый сульфат 465
 нитрат 465
 окиси 465
 фторид 465
- Гроссуляр 521
Гульдберг К. Максимилиан 169
Гумбольдт Александр 31
Грэм Томас 545
- Давление
 диссоциации 179
 критическое 132
 осмотическое 158
 — законы 160
 пара 134, 138
 — гидратов 333
 — насыщенного 139, 326
 парциальное 153, 173
- Дальтон Джон* 29
 Двойное лучепреломление 111
 Дебай 104
Дебай Петер 104

- Дейтерий 761
 окись 761
 Декантация 22
 Детонация 295
 Дефект массы 781
 Дефлаграция 424
 Деформируемость ионов 124
 Джоуль 185
Джоуль Дж. П. 138
 Диаграммы
 состояния 584, 586
 Фурье 116
 Диамагнетизм 106
 Диаспор 562, 565, 567
 Диборан 555
 Дигерман 529
 Димеркаптопропанол 705
 Диметилглиоксим 711
 Диморфизм 130
 Динамит 424
 Диоксоураты 733
 Диоксид 522
 Диполь
 временный 104
 наведенный 104
 постоянный 104
 электрический 104
 Дисилан 505
 Дисилоксан 506
 Дискразит 687
 Диспрозий 720*
 Диспропорционирование 416
 Диссоциация 172, 200
 воды 175
 иода 174
 окисей 317
 степень 172
 — определение 175
 электролитическая 200
 Дитионаты 390
 Дитиониты 390
 Диураты 733
 Дифосфин 430
 Диффузия 42, 159
 водорода 313
 газов 760
 Дициан 399
 Дицианаураты 692, 693
 Диэлектрическая проницаемость 104, 215
 Длина волны 78
 Доломит 130, 460, 612
 Доменная печь 659
 Дублет 82, 90
Дэви Гемфри 598
 Дюралюминий 564
- Европий 720*
 Единицы измерения 75
 массы 780
 энергии 75
- Жадеит 522
 Железо 657*, 658
 гидроокиси 663, 665
 карбонат 666
 комплексы 709
 металлургия 659
 нитрат 666
- окиси 658, 663
 сплавы 661
 сульфаты 666, 667
 сульфиды 665
 тиоцианат 667
 хлориды 666
- Жидкости
 переохлажденные 108, 153
 поверхностное натяжение 144
 сходство с твердыми веществами 145
Жолио Фредерик 739
Жолио-Кюри Ирен 739
- Закалка 662
 Закон
 Авогадро 37
 Бойля — Мариотта 35
 Гей-Люссака 35
 Генри 153
 Гесса 183
 Гиббса (фазовый) 148
 Гульдберга и Вааге 169
 Дальтона 140
 действия масс 169
 — — применение к кислотам и ос-
 нованиям 248
 изоморфизма 49
 кратных отношений 29
 Мозли 61
 независимости движения ионов 209
 объемных отношений 31
 Ома 199
 периодический 53
 постоянства состава 28
 — углов между гранями кристал-
 ла 109
 разбавления 248*
 Рауля 154
 сохранения массы 28
 — энергии 185
 Фарадея 202
 химического равновесия 169
 Эйнштейна 290
- Законы
 идеальных газов 34, 35
 осмотического давления 160
 термохимии 183
 электролиза Фарадея 202
- Замедлители 775
 Замерзание повторное 326
 Заряд электрический элементарный 65
 Зелень Гинье 647
 парижская 446
 Ринманна 670
 швейнфуртская 446
- Золи 515
 Золото 679, 691
 коллоидное 547
 окиси 693
 сульфиды 695
 цианид 694
 Золочение 597
- Известняк 612
 Известь 618
 гашеная 618
 хлорная 344, 357
 Излучение см. Лучи

- Изобары 784
 Изоляторы 199
 Изомерия 710
 геометрическая 712
 гидратная 645
 ионизационная 710
 оптическая 712
 пространственная 712
 солевая 711
 ядерная 787
 Изометафосфаты 439
 Изоморфизм 129
 Изополикислоты 650
 Изополифосфаты 439
 Изотерма
 Вант-Гоффа 197
 реакции 196
 Изотопы 784
 природные 755
 разделение 759
 распространенность 758
 устойчивые 755
 — применение 763
 — свойства 762, 763
 — состав 758
 Изумруд 521
 Ильменит 634
 Имиды 404
 Ингибиторы 293
 Индий 554*, 571
 гидроокись 572
 окиси 572
 сульфид 572
 хлорид 572, 573
 Индикаторы 262, 263*
 константа 262
 показатель 262
 Инертность химическая 168, 266
 Иод 347
 ацетат 361
 кислородные кислоты 359
 одновалентный 361
 окиси 360
 перхлорат 361
 соединения 361
 трехвалентный 361
 фосфат 361
 фториды 361
 хлориды 361
 Иодаты 360
 Иодометрия 377, 391
 Ион
 аммоний 245
 антимонил (стибил) 453
 висмутил 455
 гидрид 316
 гидроний 244, 316
 кислорода 340
 перекисный 338
 Ионизация 214
 излучением 744
 изменение энергии 91
 кислот 246
 константа 248, 260
 оснований 246
 переходных металлов 630
 потенциал 60, 75
 степень 248
 энергия 75, 91
 Ионообменники 525
 Ионы 66, 88, 199, 200
 влияние концентрации на электрод-
 ные потенциалы 230
 водорода см. Величина рН
 в растворе 200
 гидратация 332
 движение в растворе 203
 деформируемость 124
 изоэлектронные 124
 комплексные 94, 706
 лантанидов, магнитные моменты 724
 момент магнитный 106
 — орбитальный 106
 — спина 106
 — электрический дипольный 105
 определение подвижности 204, 210
 пары 212
 положительные 75
 размеры в кристаллах 122
 разряд 234
 решетки 114, 116
 теплота образования 184
 цвет перлов фосфорной соли 440
 эквивалентная электропроводность 207
 Иридий 657*, 676
 Иттербиевые земли 720
 Иттербий 720
 Иттрий 633

Кавендиш Генри 16
 Кадмий 695, 699
 бромид 700
 гидроокись 700
 иодид 700
 комплексные цианиды 700
 нитрат 700
 сульфат 700
 сульфид 700
 хлорид 700
 Кайнит 603
 Каламин 696
 Калий 598, 602
 гидроокись 606
 гидротартрат 486
 карбонат 484, 486
 надперекись 606
 окиси 605
 перекись 605, 606
 перхлорат 359
 сульфат 387
 хлорид 611
 цианид 499
 Калифорний 727*
 Каломель 702
 Калориметр 181
 Калория 38, 44, 75
 Кальций 612
 гидроокись 616
 карбонат 482, 487, 612
 окиси 616
 перекись 616
 сульфат 612, 621
 фторид 620
 хлорид 333, 620
 Кальцит 110, 117, 487, 612
 Камень рвотный 453
 Камера
 Вильсона 743

- ионизационная 742
 свинцовая 381
Канницаро Станислао 48
 Каолин 525
 Капиллярность 144
 Карбиды 501, 635, 636
 внедрения 501, 594
 жаростойкие 595
 ионные 501
 металлов 501
 Карбонатдиоксоуранат 733
 Карбонатотораты 731
 Карбонаты 482, 484, 487
 диморфизм 130
 изоморфизм 130
 строение 487
 Карбонил
 бромид 494
 гидриды 718
 иодид 494
 фторид 494
 хлорид 493
 Карбонилы металлов 481
 Карналлит 603
 Касситерит 530
 Катализ 296
 гетерогенный 297, 320
 гомогенный 297
 Катализатор 296, 320
 отравление 299
 промоторы 298
 Катионообменники 525
 Катионы 200
 гидратация 332
 разделение 371
 Катод 200
 Катодная трубка 64
 Квантовая механика, основы 77
 Квантовый выход 290
 Квант лучистой энергии 70
 Кварц 110, 510
 Кварцит 510
 Квасцы 130, 387, 667, 676
Кекуле Август 475
 Керамика 526
 Кераргирит 687
 Кизельгур 513
 Кизерит 387
 Кинетика химическая 266
 Киноварь 110
 Кирпичи 526
 Кислород 316, 364*, 395
 ион 340
 парамагнетизм 107
 соединения 340
 Кислота
 азотистая 416
 азотистоводородная 407
 азотная 98, 382, 411*, 419, 421
 азотноватистая 411*, 412
 аллотеллуровая 394
 борная 554, 560
 бромистоводородная 349
 бромноватая 359
 бромноватистая 359
 вольфрамовая 649, 650
 гексагидроксоплатиновая 679
 гексагидроксосурьмяная 453
 гексатионовая 374
 гексафтортитановая 636
 гексахлорооловянная 534
 гексахлоропалладиевая 678
 гексахлороплатиновая 679
 гексахлоросурьмяная 452
 гексацианожелезная(II) 667
 гексацианожелезная(III) 667
 гидроксиламиндисульфидо- 408
 гидросернистая 389
 двухромовая 645
 динадсерная 374*
 динадфосфорная 440
 дисульфатомарганцовая 654
 дитионистая 374*, 389
 дитионовая 374*, 390
 золотая 694
 иодистоводородная 349
 иодная 360
 иодноватая 360
 иодноватистая 359
 иодовисмутовая 455
 Каро 388
 кремневая 515
 кремневольфрамовая 651
 кремнефтористоводородная 355, 507
 марганцовая 653, 656
 меллитовая 475
 метакремневая 516
 метамышьяковистая 446
 метаоловянная 535
 метасурьмянистая 452
 метатитановая 635
 метафосфимовая 441
 метафосфорная 433, 438
 метациркониевая 637
 мононадсерная 374*
 мононадфосфорная 440
 монопероксосерная 374*, 388
 муравьиная 484, 494
 мышьяковая 448
 мышьяковистая 445, 446
 надхромовая 339
 ниобиевая 641
 нитрозилсерная 382
 октацианоомолибденовая 649
 оловянная 535
 ортоиодная 360
 ортокремневая 516
 ортофосфорная см. Кислота фосфорная
 осмиевая 675
 пентатионовая 374*
 пероксодисерная 388
 пероксомоносерная 388
 пероксосерная 374*
 пероксотитановая 635
 пероксохромовая см. Кислота над-
 хромовая
 пиروмышьяковая 448
 пиросерная 374*, 387
 пирофосфорная 432*, 438
 пирохромовая см. Кислота двуххромо-
 вая
 плавиковая 355
 ренневая 657
 роданистоводородная 501
 селенистая 393
 селеновая 393
 серная 374*, 378, 379
 — галогенангидриды 388
 — дымящая 387
 — температура плавления 384

- сернистая 374, 376
 соляная 349
 сульфосиловая 374*
 теллуристая 394
 теллуровая 394
 тетраионовая 374
 тетрафторборная 559
 тетрахлорозолотая 692, 694
 тетрахлороплатиновая 678
 тетрацианоплатиновая 679
 технециевая 657
 тиосерная 374*, 390
 тиоугольная 497
 тиоциановая 501
 титановая 635
 тритионовая 374*
 угольная 483, 484, 493
 уксусная 494
 урановая 733
 фосфористая 432*, 434, 435
 фосфорная 432*, 434, 435
 фосфорноватая 432*, 437
 фосфорноватистая 432*, 434, 435
 фосфорновольфрамовая 651
 фтористоводородная 349, 355
 фтороборная см. Кислота тетрафторо-
 борная
 фторокремневая см. Кислота кремне-
 фтористоводородная
 фторотитановая см. Кислота гексафто-
 ротитановая
 хлористая 359
 хлористоводородная см. Соляная кис-
 лота
 хлорная 359
 хлорноватая 357
 хлорноватистая 345, 356
 хлорсульфоная 388
 хромовая 645
 цианистоводородная 498, 500
 цианомолибденовая см. Кислота окта-
 цианомолибденовая
 циркониевая 637
 щавелевая 494
- Кислоты 242, 243, 246
 анионные 246
 катионные 246
 кислородные 341
 константа кислотности 248
 — ионизации 248
 коэффициенты электропроводности 247*
 нейтральные 246
 органические 493
 полиметамышьяковые 448
 полимышьяковые 448
 политиионовые 391
 полифосфорные 432*, 438
 применение закона действия масс
 248
 сильные 247
 слабые 247
 сопряженные 246, 254
- Клатраты 336
Клаузиус Рудольф 41
 Клевеит 732
 Клинозоисит 521
 Кобальт 657*, 670
 Кобальтин 442, 670
 Ковалентность 52, 88, 92, 94
 квантовомеханическая теория 94
 характеристические частоты в ИК-
 спектрах 103
 Кокс 466, 491
 Колеманит 554
 Коллоиды 545
 защитные 552
 мицеллярные 549
 молекулярные 547
 Колумбит 640
 Комплексы 555, 614, 667, 705, 706
 внутренние 711
 глицерина с борной кислотой 560
 ионные 714
 кислородных кислот 710
 ковалентные 714
 л- 719
 пространственная конфигурация 712
 Конверсия окиси углерода 401
 Конвертер Бессемера 660
 Конденсация
 изотермическая 139
 капиллярная 469
 Кондродит 521
 Кондуктометрия 216, 250
 Константа
 аутопротолитическая 250
 гидролиза 256
 диссоциации кислот 248, 260
 — оснований 250
 индикатора 262
 ионизации 248
 каталитическая 297
 кислотности 248, 260
 криоскопическая 157
 основности 249
 равновесия 169
 распада 747
 скорости 268
 — определение 271
 эбулиоскопическая 155
 Константан 584
 Константы
 критические 133, 135*
 — давление 133
 — объем 134
 — температура 132
 физические 22
 Конус Тиндала 552
 Концентрация 151
 моляльная 151
 молярная 151
 равновесная 169
 раствора 151
 Коррозия 238
 Корунд 562, 565, 567
 Коэффициент
 активности 162
 осмотический 163
 поглощения 153
 температурный 223
 электропроводности 211, 247
 Кремний 513
 Кремний 460*, 503
 бромид 508
 галогениды 505, 507
 гидрид 505
 золи и гели окиси 515
 иодид 508
 карбид 528
 нитрид 527

- окиси 508, 510
 сульфид 527
 фторид 507
 хлорид 508
 Кривая давления пара 140
 Криолит 342, 562, 568
 Криоскопия 157
 Криптон 305*
 соединения 307
 Кристалл 108
 симметрия 109
 Кристаллизация 22, 108
 центр 108
 Кристаллогидраты 335
 Кристаллография физическая 109, 111
 Кристаллы
 анизотропные 110
 дифракция рентгеновских лучей 112
 доказательство существования ионов 115
 изотропные 110
 металлов 579
 смешанные 129
 Кристобалит 510—512
 Крокоит 535
 Ксенон 305*
 соединения 307
 Кулон 200
 Куприт 681
Курнаков Николай Семенович 668
Кюри Мария 739
Кюри Пьер 739
 Кюриум 727*

 Лабрадорит 524
Лавуазье Антуан Лоран 16
 Лазурь
 берлинская 668
 прусская 668
 Лантан 633
 Лантаниды 720
 гидроокиси 725
 магнитные моменты ионов 724
 окиси 725
 соединения 725
 Ларсенит 521
 Латунь 589, 683
Лауэ Макс 112
 Лед 147
 сухой 483
 Лёллинзит 442
 Лепидокрокит 663
Ле Шателье Анри 170
Либих Юстус 627
 Лиганды 706
 Лимонит 658
 Линии спектральные 67
 Литий 602
 гидроокись 608
 карбонат 482
 окиси 605
 сульфат 610
 хлорид 611
 Литопон 699
Ломоносов Михаил Васильевич 16
 Лоуренсий 727*
 Лучи
 альфа 740, 765, 786
 бета 740, 741, 787
 гамма 740, 741, 786
 каналовые 65
 катодные 64
 рентгеновские, дифракция в кристаллах 112
 — спектры 77
Льюис Гилберт Ньютон 89
 Лютеций 720

 Магналий 564, 615
 Магнетит 110, 460, 612
 Магнетизм 578
 Магнетит 658
 Магнетон Бора 106
 Магний 612
 гидроокись 618
 карбонат 482
 окись 616
 перекись 616
 сульфат 386, 620
 хлорид 620
 Магнитная восприимчивость 106
 метод определения Гуи 106
 Магнитопирит 665
 Макроионы 108
 Макромолекулы 108, 366
Максвелл Джеймс Кларк 41
 Малахит 488, 681
 Манганаты 653, 655
 Манганиты 655
 Марганец 651, 652
 гидроокись 653, 655
 карбонат 653
 окиси 652, 653
 сульфат 653, 655
 сульфид 653
 хлорид 653, 655
 Марказит 666
 Мартенсит 663
 Масса
 атомная 25, 26*
 — и энергия, взаимосвязь 779
 критическая 774
 удельная см. Плотность
 Масс-спектрограф 757
 Астона 757
 Масс-спектрометрия 757
 Медь 679*, 681
 ацетат 686
 бромиды 684, 685
 нитриды 684, 685
 коллоидная 546
 металлическая 681
 нитрат 686
 окиси 683
 сульфаты 109, 386, 684, 686
 сульфиды 684, 687
 тиоцианат 684
 хлориды 684, 685
 цианиды 684, 687
 электролитическая 682
 Мел 612
 Мельница коллоидная 546
Менделеев Дмитрий Иванович 53
 Менделевий 727*
 Метабораты 561
 Метавольфраматы 649
 Метаподаты 360
 Металлургия
 железа 659
 физическая 584

- Металлы 304**
 атомные радиусы 580
 благородные 229, 673
 галогениды 363
 гидриды 592
 кристаллическая структура 579
 кристаллические решетки 119
 переходные 59
 — атомные радиусы 596
 — фториды 631
 — хлориды 631
 поликристаллическая структура 582
 получение 596
 ряд напряжений 228
 фосфиды 441
 щелочноземельные 612, 624
 — гидроокиси 616
 — окиси 615
 — перекиси 616
 — спектры 624
 щелочные 602, 624
 — гидроокиси 606
 — надперекиси 606
 — окиси 605
 — перекиси 605
 — спектры 624
- Метан 97, 470, 471**
Метаниобаты 641
Метасиликаты 518
Метастанниты 533
Метафосфаты 438
Метод
 амальгирования 692
 Бессемера 660
 вращающегося кристалла 113
 Дебая — Шеррера 113
 Сименса — Мартена 660
 Томаса 425
 цианидный 692
 эбулиоскопический 155
- Миллерит 671**
Миметезит 535
Минералы, определение возраста 754
Миспикель 442
Мозли Генри 61
Молекулы 28, 88
 магнитные моменты 106
 неполярные 104
 полярные 104
 реакции со свободными атомами 288
 решетки 119
 способы возбуждения 102
 термическое разложение 286
 электрические дипольные моменты 105
- Молекулярный вес 39**
 определение 39
 — криоскопическое 157
 — по Дюма 40
 — по Майеру 40
 — по Ренью 40
 — эбулиоскопическое 156
- Молибдаты 647**
Молибден 647
 окиси 647, 648
 оксифториды 648
 сульфиды 648
 хлориды 648
- Молибденит 647**
Моль см. Грамм-молекула
- Мольная доля 151**
Моляльность 151
Молярность 151
Монацитовый песок 720
Монель-металл 585
Моносилан 505
Монтчеллит 521
Монтмориллонит 524
Мочевина 494
Мрамор 460, 612
Мусковит 524
Мышьяк 397*, 442
 аллотропия 443
 окиси 445, 448
 сульфиды 449, 547
 фторид 445
 хлорид 445
- Мышьяковистый водород 444**
- Надперекиси 606**
Наждак 568
Натрий 602
 амальгама 608
 амид 404
 ацетат 495
 гидроокись 606
 дитионит 390
 карбонат 485
 окиси 605, 606
 оксалат 495
 перекись 605, 606
 полисульфиды 372
 сульфат 386
 сульфиды 372
 формальдегидосульфоксилат 390
 хлорид 611
 цианид 499
- Натролит 520, 525**
Нейтрализация 256, 259*
Нейтрино 787
Нейтрон 766, 780
Неметаллы 304
Неодим 720*
Неон 305*
Нептуний 727*, 775
Нефть 462
Никелин 442, 584, 671
Никелирование 597
Никель 657*, 671
 ацетат 673
 гидроокись 672
 карбонат 673
 карбонил 481, 717
 нитрат 673
 окиси 672
 пиррофорный 671
 Реня 672
 сульфат 673
 сульфид 672
 хлорид 673
- Ниобий 638*, 640**
 окись 641
 оксихлорид 641
 фторид 641
 хлорид 641
- Ниобит 640**
Нитратодноксоурат 733
Нитратотораты см. Гексанитратотораты
Нитраты 422

- Нитриды 399, 614, 636
 внедрения 594
 Нитридокомплексы 711
 Нитриты 415, 417
 Нитрозил
 бромид 417
 сульфат 417
 фторид 417
 хлорид 417
 Нитроилхлорид 417, 423
 Нитрокомплексы 711
 Нитропруссид 668
 Нитроцеллюлоза 424
 Нобелий 727*
 Номер
 атомный 25, 26, 52, 61
 — определение 61
 порядковый 25, 52, 66
 Норбергит 521
 Нуль абсолютный 35
- Обманка**
 роговая 522
 смоляная 732
 цинковая 109, 117, 364, 696
- Объем**
 атомный 60
 критический 134
 молярный 37
- Озон 322
 Озонатор Берто 323
 Окислители 239
 Окисление 239, 315
 каталитические реакции 320
 Окислители 239
 Оксалатотораты 731
 Оксалаты 494
 Оксидиметрия 495, 656
 Оксифторомолибдаты 648
 Оксифторониобаты 641
 Оксихинолин 711
 Оксоний 244
 Октет 82, 90
 Олеум 384, 387
 Олефины 474
 Оливин 521
 Олигоклаз 524
 Олово 460*, 530
 Олово (II) 532, 533
 ацетат 533
 гидроокись 532
 нитрат 533
 окись 532
 сульфат 533
 сульфид 533
 хлорид 532
 Олово(IV) 533—535
 гидрид 533
 окись 534
 сульфид 535
 хлорид 533
- Ом 199
 Опал 513
 Орбитали 78, 81
 атомные 81
 — заполнение электронами 81, 84, 85
 гибридные 97
 d 80
- K-, L-, M-оболочек 81*
 молекулярные 94
 p 80
 разрешенные 71
 разрыхляющие 95
 s 80
 связывающие 95, 96
- Органозоли 547
 Ортобораты 561
 Ортоиодаты 360
 Ортокислоты 341
 Ортоклаз 524
 Ортониобаты 641
 Ортосиликаты 518, 519, 521
 Ортоанталаты 641
 Ортоцирконаты 637
 Осаждение см. Седиментация
 Осматы 675
 Осмий 657*, 675
 окиси 675
 фториды 675
 Осмометр 158
 Осмос 158, 159
 в живых клетках 161
- Основания 242, 243, 248
 константа основности 249
 применение закона действия масс 248
 сильные 247
 слабые 247
 сопряженные 246
 Основность 249
 Основы квантовой механики 77
- Палладий 657*, 673, 677**
 гидроокись 677
 нитрат 677
 окиси 677
 сульфат 677
 сульфиды 677
 фторид 677
 хлорид 677
- Паравольфраматы 650
 Парамагнетизм 106
 Парамолибдаты 648, 650
 Пары 135
 насыщенные 139
 ненасыщенные 139
 пересыщенные 153
- Пары ионов 93
 Пассивирование 239, 422
 Пассивность 238
 Патронит 639
 Пентасилан 505
 Пентацианонитрозилферраты(II) 668
 Пептизация 551
 Пергидроль 338
 Перегонка 22
 вакуумная 139
 дробная 759
 изотермическая 383
 фракционированная 759
- Перегрев 144
 Перекиси 319
 Перенапряжение 236
 Перенос электронов 287
 Периклаз 616
 Период полураспада 747
 Периодаты см. Иодаты
 Перлит 662

- Перлы
 буры 561
 фосфорной соли 440
 Перманганаты 656
 Пермутиты 525
 Перовскит 634
 Пероксобораты 561
 истинные 561
 Пероксобура 561
 Пероксокарбонаты 488
 Пероксосульфаты 389
 Пероксохроматы 646
 Перренаты 657
 Перрутены 674
 Перхлораты 359
 Пикотит 568
 Пираргирит 450
 Пирит 364, 392, 658, 665
 Пироарсенаты 448
 Пировольфраматы 649
 Пирокислоты 341
 Пироксены 519, 522
 Пиролюзит 652
 Пироморфит 535
 Пирониобаты 641
 Пироп 521
 Пиросиликаты 518
 Пиросульфаты 387
 Пиросульфиты 377
 Пирофиллит 524
 Пирофосфаты 437, 438
 Пирохроматы см. Бихроматы
 Пирротин 665
 Плавиновая кислота см. Кислота фтористо-
 водородная
 Плагиоклазы 524
 Пламя 294, 295, 493
 максимальная температура 175
 Планк Макс 70
 Платина 657*, 673, 678
 гидроокись 678
 окиси 678
 сульфиды 678
 фториды 678
 хлориды 678, 679
 Плеонаст 568
 Плотность 39
 Бомэ 384
 электронная 79
 Плутоний 727*
 Плюмбаты 540, 541
 Плюмбиты 538
 Подвижности 210
 ионов 205
 — определение 210
 Позитрон 65, 768, 769, 781
 Показатель
 аутопротолиза 254
 водородный, рН 251
 — определение 252
 индикатора 262
 кислотности 254
 основности 254
 Полевые шпаты 524
 Поливанадаты 640
 Поливольфраматы 650
 Полигалит 612
 Полигермен 529
 Полигермин 529
 Поликислоты 341
 Полимолибдаты 650
 Полиморфизм 130
 Полинг Лайнус 89
 Полисилен 505
 Полисульфиды 372
 Политанталаты 641
 Полителлуриды 393
 Полититанаты 635
 Полифосфаты 439
 Полиэдрические формы см. Правильная
 огранка
 Полоний 364*, 394
 Полугидрат азотной кислоты 421
 Полуметаллы 576, 581
 Полупроводники 392
 Поляризация 102, 104, 124
 Пороха 423
 Портланд-цемент 527
 Порядок реакции 267
 определение 269
 Постоянная
 Планка 70
 Ридберга 68
 Потенциал 219
 влияние концентрации ионов 230
 контактный жидкость — жидкость 228
 нормальный окислительный 228
 о окислительно-восстановительный 231
 осаждения 234
 разложения 234
 редокс см. Потенциал окислительно-
 восстановительный
 собственный 225
 стандартного водородного электрода 226
 стандартный окислительно-восстано-
 вительных систем 231
 электродный 218
 — влияние концентрации ионов 230
 — единичный 255
 — собственный 255
 Потенциометр 219, 232
 Правило
 Гунда 83
 Дюлонга и Пти 48
 Трутона 141
 фаз 148
 Правильная огранка 109
 Празеодим 720*
 Превращения полиморфные
 монотропные 130
 необратимые 130
 обратимые 130
 энантиотропные 130
 Прибор
 В. Майера для определения молеку-
 лярного веса 40
 Киппа 311
 Приборы Бекмана для определения мле-
 кулярного веса 157
 Принцип
 Бертло — Томсена 188
 исключения (Паули) 82
 Ле Шателье 146, 170
Пристли Джозеф 16
 Проба
 Гутцейта 445
 Марша 444
 Проводимость примесная
 при избытке электронов 529
 при недостатке электронов 529

- Проводники
 металлические 199
 электрические 199
- Производство
 ионной воды 250
 летальное 500
 растворимости солей 264
- Прометий 720, *, 772
- Промоторы 298
- Пропан 473
- Просилоксан 507
- Протактиний 727*
- Протолиз 246
- Протон 66, 91, 244, 780
- Процесс
 алюминотермический 564, 600
 бессемеровский см. Метод Бессемера
 необратимый 189
 обратимый 189
 экзотермический 91
 эндотермический 91
- Пруст Жозеф Луи* 29
- Прустит 442
- Псевдогалоген 498, 499
- Псевдометавольфраматы 650
- Равновесие**
 в гетерогенных системах 179
 в гомогенных жидких системах 178
 в системах жидкость — твердое вещество 164
 ионное 242
 кисотно-основное в неводных растворителях 263
 радиоактивное 748
 химическое 167
 — влияние давления 176
 — — избытка реагирующих веществ 177
 — — продуктов реакции 177
 — — температуры 174
 — динамическое явление 168
 CO — CO₂ 477
- Радий 612*
- Радикалы свободные 107, 285
- Радиоактивность 737
 искусственная 768
- Радусы
 атомные 60
 — металлов 580
 — переходных металлов 596
 ионные 60, 122, 123
 ковалентные 123, 125, 126
- Радон 305
- Разложение
 действие излучения радиоактивных элементов 287
 термическое 179, 286, 309, 597
 фотохимическое 287
- Разорит 554
- Рамзай Уильям* 305
- Расплавление 334
- Расстояния межионные в галогенидах щелочных металлов 114, 115
- Раствор Вакенродера 391
- Растворимость 151
 влияние одноименного иона 265
 газов 153
 произведение 264
- Растворители 23, 151
 апротонные 264
 влияние на электропроводность растворов 211
 неводные, кислотно-основное равновесие 263
 полярные 106
- Растворы 23, 151
 буферные 261, 495
 давление пара 154
 идеальные 154, 162
 насыщенные 151
 нормальные 248
 отклонения 163
 твердые 129, 584, 590
 электропроводность 205, 207, 208*, 214
- Расщепление
 искусственное ядер 765
 ядерное см. Ядерный распад и Энергетика ядерных расщеплений
- Рауль Ф. М.* 154
- Реактив
 Гриньяра см. Соединение Гриньяра
 Несслера 406, 704
 Фелинга 687
 Швейцера 685
- Реактор ядерный 774
- Реакции**
 аутоокисления 324, 337
 бимолекулярные 268
 в твердой фазе 269
 второго порядка 272
 высших порядков 274
 вытеснения 282
 гетерогенные 269
 гомогенные 269
 диссоциации 172
 замещения 282
 механизм 269
 молекулярность 268
 мономолекулярные, активация 268, 281
 необратимые 167
 неустойчивые промежуточные продукты 285
 образования 337
 обратимые 167
 — энергия активации 278
 окисления — восстановления 239
 определение порядка 269
 первого порядка 270
 переноса протонов 246
 присоединения 379
 протолитические 246
 самоокисления см. Реакции аутоокисления
 скорость 266, 267
 топохимические 465
 третьего порядка 274
 трехцентровые 282
 ферментативные 297
 фотохимические 289
 фотоядерные 767
 цепные 291, 294
 четырёхцентровые 282
 экзотермические 181, 188, 780
 эндотермические 181, 188, 780
 энергетически спаренные 410
 ядерные 780
 — цепные 774
- Реальгар 442, 449

- Редкоземельные элементы 720
Реверфорд Эрнест 66
 Резонанс 324
 Рений 651*, 657
 окиси 657
Рентген Вильгельм К. 112
Реньо А. В. 37
 Решетка
 атомная 118
 внедрения 584
 гексагональная плотная 119
 ионная 114
 — комплексов 117
 — энергия 91
 кристаллическая 91
 — энергия 91
 кубическая гранцентрированная 119
 — объемноцентрированная 115
 — плотная 119
 металлическая 119
 молекулярная 119
 пространственная 111
 слоистая 120
 типа алмаза 117
 — вюрцита 119
 — графита 121
 — иода 120
 — иодида кадмия 121
 — — цезия 115
 — кальцита 116
 — флюорита 115
 — хлорида натрия 113, 114
 — цинковой обманки 117
 факторы, определяющие тип 126
 Ржавление см. Коррозия
 Родий 657*, 673, 675
 бромид 676
 гидроокись 675
 иодид 676
 окиси 675
 фториды 675
 хлорид 675, 676
 Родохрозит 652
 Ронгалит 390
 Ртуть 695*, 701
 бромид 703
 гремучая 424
 иодид 704
 карбонат 703
 нитраты 703, 704
 окиси 702, 703
 сульфаты 703, 705
 сульфид 705
 фторид 703
 фульминат см. Ртуть гремучая
 цианид 704
 Рубидий 602
 Рубин 562, 567
 Рутенаты 674
 Рутений 657*, 673, 674
 окиси 674
 хлорид 675
 Рутил 110, 635
 Ряд
 напряжений 228
 нептуния 778
 Ряды радиоактивных элементов 750, 751
- Сабатье Поль* 472
 Сальварсан 450
 Самарий 720*
- Сапфир 562, 567
 Сатурнизм 537
 Сверхпроводимость 575
 Свинец 460*, 535
 ацетаты 536, 538, 541
 гидрид 539
 гидроокись 538
 иодид 539
 нитрат 538
 окиси 537, 540, 541
 сульфаты 539, 541
 сульфид 539
 хлориды 539, 541
 хромат 539
- Свойства
 интенсивные 186
 экстенсивные 186
- Связь
 ароматическая 475
 в комплексах 714
 водородная 153, 330, 354, 498
 гидроксильная 121
 двойная 93, 98, 474
 донорно-акцепторная см. Связь коор-
 динационная
 ион-дипольная 106
 ковалентная 52
 координационная 94, 715
 металлическая 88, 578
 наполовину двойная 99, 475
 π 98, 717
 семидвойная см. Связь наполовину
 двойная
 σ 95
 тройная 93, 98, 474
 химическая 88, 89
 — влияние электроотрицательности
 93
 — электронная теория 89
 электровалентная 88, 90
- Седиментация 21
 Селен 364*, 392, 394
 аморфный 392
 красный 392
 металлический 392
 окись 392
 серый 392
 стеклообразный 392
- Селенаты 393
 Селениды 392
 Селениты 393
 Селеноводород 392
 Селитра 397, 420, 422
 Сера 364*, 394
 аллотропия 365
 галогениды 373
 кислородные кислоты 374, 389
 моноклинная 365
 окиси 374, 378
 пластическая 366
 ромбическая 365
 хлориды 373
- Серебрение 597
 Серебро 679*, 687
 ацетат 690
 бромид 689
 гидроокись 689
 иодид 689
 карбонат 691
 металлическое 688

- нитрат 690
окиси 688, 691
ортофосфат 691
сульфат 690
сульфид 691
тиоцианат 691
фториды 689, 691
хлорид 689
цианид 691
- Серии спектральные 68
- Серия
- Бальмера 68, 74
 - Бреккета 69, 74
 - Лаймана 69, 74
 - Пашена 69, 74
 - Пфунда 69
- Сероводород 368
Сероуглерод 496
Серпентин 460, 522
- Сжатие
- актинидное 728
 - лантанидное 724
- Сжижение 133
- газов 142
- Сидерит 658
- Сила
- ионная 214
 - электродвижущая 199, 218
 - и свободная энергия 222
 - и химическое равновесие 224
 - изменение с температурой 223
 - измерение 219
 - стандартная 223
- Силаны макромолекулярные 505
- Силикагель 517
- Силикаты природные 503, 510, 517
- Силиконы 507
- Силикохлороформ 506, 528
- Силикоциан 528
- Силициды 504
- Силлиманит 521
- Силоксаны 506
- Силумин 564
- Сильванит 393
- Сильвин 603
- Сильвинит 603
- Силы
- вандерваальсовы 89, 119
 - притяжения диполь-дипольные 119
 - ион-дипольные 152
- Сингония см. Система кристаллографическая
- Синильная кислота 498, 500
- Синтез 24
- аммиака 176
 - ядерный 770
- Синхрофазотрон 766
- Синь
- тенарова 670
 - турбуллева 668
- Система
- бивариантная 148
 - инвариантная 148
 - кристаллографическая 110
 - квадратная 110
 - кубическая 110
 - моноклинная 110
 - ромбическая 110
 - моновариантная 148
 - периодическая 53, 55, 57, 83—85
- Скандий 633
- Скорость реакции 266, 267
- зависимость от температуры 275
 - определение 269
 - термодинамическое 284
 - удельная см. Константа скорости
- Слюды 524
- Смальтин 442, 670
- Смеси 21
- Смесь 23, 151
- азеотропная 353, 383
 - охлаждающая 165
 - термитная 564
 - эвтектическая 165, 585
- Сода кальцинированная 485, 486
- Содалит 525
- Соединение Гриньяра 615
- Соединения 23
- бертоллиды 668
 - включения 465
 - внедрения 593, 594
 - второго порядка см. Комплексы интерметаллические 584, 587, 590
 - интерстициальные 465
 - клатратные см. Клатраты комплексные 706
 - координационные 706
 - магнийорганические 615
 - межгалогенные 361
 - недальтонидные 668
 - нестехиометрические 668
 - эндотермичные 410
- Соли
- гидраты 333
 - гидролиз 256
 - двойные 130
 - произведение растворимости 264
- Соль
- горькая 620
 - Грэма 439, 440
 - Курроля 439, 440
 - Мадрелла 439, 440
 - Мора 666
 - Рейнеке 711
 - сегнетова 611
 - Цейзе 719
- Сольватация 92, 106, 152, 215, 332
- Сольволиз 272
- Соляная кислота 349
- Соосаждение 746
- p* — *π*-Сопряжение 98, 324
- Сорбит 663
- Состояние
- агрегатное 34
 - основное 70
 - переходное 281
 - стандартное 187
- Сосуд Дьюара 142
- Спектральные области 61
- Спектры 67
- атомные 67
 - видимой и ультрафиолетовой областей 102
 - вращательные 102, 103
 - испускания см. Спектры эмиссионные
 - инфракрасные 102, 103, 330
 - колебательно-вращательные 102, 330
 - колебательные 103
 - комбинационного рассеяния 103
 - микроволновые 102, 103

- протолитическая Бренстеда — Лоури 346
 сильных электролитов Дебая и Хюккеля 213
 электролитической диссоциации 200, 243
 Теплоемкость 185
 молярная 44, 185
 — при постоянном давлении 185
 — — — объеме 185
 удельная 185
 — газов 44
 Теплота
 ионных реакций в растворах 184
 испарения 141
 — молярная 141
 нейтрализации 184
 образования 182, 187, 194*
 — ионов 184
 плавления 146
 растворения 104
 реакции 181
 — изменение с температурой 187
 — разложения перекиси водорода 182
 — термодинамическое определение 186
 сгорания 182, 183
 скрытая 141
 — полиморфного превращения 130
 Теплопроводная способность 491
 Тербий 720
 Термическая обработка 588
 Термодинамика 266
 второй закон 188
 первый закон 185
 химическая 181, 184, 185
 Термодиффузия 760
 Термометры
 ртутные 22
 сопротивления 23
 Термопары 23
 Термохимия 181
 Тетраамминомеди(II) ион 686
 Тетраборан 555
 Тетраиодомеркураты 704
 Тетраметафосфаты 439
 Тетрасилан 505
 Тетратрионаты 391
 Тетрахлоропалладаты 677
 Тетрахлороцинкаты 698
 Тетрахроматы 646
 Тетрацианоаураты 694
 Тетрацианокупраты 687
 Тетраздрит 450
 Тетраэтилсвинец 541
 Тиоарсенаты 372, 449
 Тиоарсениты 372, 449
 Тиогерманаты 530
 Тиокарбонаты 497
 Тиомолибдаты 649
 Тионилхлорид см. Хлористый тионил
 Тиосоли 372
 Тиостаннаты 533, 535
 Тиостибаты 454
 Тиосульфаты 390
 Тиоцианаты 501
 Тироксин 348
 Титан 634
 окиси 634—636, 669
 сульфат 635
 хлориды 635, 636
 Титанаты 635
 Титанилсульфат 635
 Титрование
 кондуктометрическое 216
 потенциометрическое 232
 электрометрическое 232
 Токсичность 500
 Томасова мука 425
Томсон У. 35
 Топаз 521
 Топлива 490
 Торианит 730
 Торий 727*, 730
 Торит 521, 730
 Горон 746
 Тортвейтит 521, 637
 Торф 461
 Точка
 изоэлектрическая 447
 Кюри 579
 росы 325, 326
 тройная 147—149
 эвтектическая 164, 585
 Тремолит 522
 Триацетатодиоксоурат 733
 Тридимит 510, 511
 Триметафосфаты 439
 Трисилан 505
 Тритий 771
 Тритионаты 391
 Трифосфаты 439
 Трихлоргерман 529
 Трихлорсилан 506
 Трихроматы 646
 Троилит 665
 Тротил 424
 Трустит 663
 Тулий 720*
 Тунгстит 649
 Углеводороды 470
 ароматические 475
 насыщенные 470, 473
 ненасыщенные 474
 с многоатомными цепями 473
 с неразветвленными (нормальными) цепями 473
 с разветвленными цепями 473
 теплоты образования 471
 циклические 473
 Углерод 460
 аллотропические модификации 462
 галогениды 476
 двуокись 477, 480, 481
 — строение 100
 — ассимиляция растениями 489
 — электрический дипольный момент 105
 кислородные кислоты 477
 круговорот биологический 489
 — в природе 488
 окиси 477, 479, 481, 495, 496
 окисульфид см. Углерод, сероокись
 радиоактивные изотопы 772
 селенид 497
 сероокись 376, 497
 теллурид 497
 хлорид 476

- Углеродные цепи 471
 Угли 461
 сухая перегонка 491
 Уголь 461
 активированный 468
 бурый 461
 древесный 466
 каменный 461
 ретортный 466
 черный 466, 467
 Удельный вес см. Плотность
 Удобрения химические 627
 Ульманит 671
 Ультрамарин 519, 525
 Ультрамикроскоп 552
 Упражнения 33, 45, 52, 63, 87, 107, 149, 166, 180, 198, 216, 240, 265, 299
 ответы 789 и сл.
 Упругость диссоциации см. Давление диссоциации
 Уравнение
 Аррениуса 276
 волновое 78
 Гиббса — Гельмгольца 197
 Кирхгофа 187
 Онзагера 214
 состояния 37
 — Ван-дер-Ваальса 136
 химическое 51
 Шредингера 78
 Уран 727*
 галогениды 733
 окиси 732, 733
 фториды 733
 хлориды 734
 Уранаты 732, 733
 Уранил
 ацетат 733
 гидроокись 733
 ион 732
 нитрат 733
 сульфид 733

 Фаза дисперсная 148, 545
 Фазотрон 766
 Файолит 521
 Фактор
 Больцмана см. Экспоненциальный множитель Больцмана
 Вант-Гоффа 163
 вероятности 280
 стерический 280
 частотный 278
 Фальэрц см. Тетраэдрит
 Фарадей 202
Фарадей Майкл 202
 Фарфор 526
 Ферменты 252, 298
 Фермий 727*
 Ферраты 665
 Феррит 662
 Ферриты 664
 Феррицианиды 667
 Феррованадий 600
 Ферромагнетизм 106, 579
 Ферромарганец 600
 Ферромолибден 600
 Ферросилиций 504
 Ферросплавы 600

 Ферротитан 635
 Феррохром 600, 643
 Ферроцианиды 668
 Фильтрация 22
 Флотация 601
 Флюорит 342
 Формиаты 480
 Формулы 51
 молекулярные 51, 93
 структурные 93
 химические 51
 эмпирические 51
 Форстерит 521
 Фосген 493
 Фосфам 441
 Фосфаты 434, 436, 437
 Фосфиды 441
 Фосфин 430
 Фосфиты 434
 Фосфоний
 иодид 430
 соли 430
 Фосфор 397*, 425
 аллотропия 426
 бромиды 431
 галогениды 431
 иодиды 431
 кислородные кислоты 432*
 нитрид 441
 нитрид-хлориды 441
 — — тример 441
 — — полимер 441
 окиси 432*—434
 оксихлорид 432
 перлы 440
 соединения с водородом 430
 — с галогенами 431
 сульфиды 441
 фториды 431
 хлориды 431, 432
 Фосфористый водород 430
 жидкий 430
 Фосфориты 425, 441
 Фосфомолибдаты 437, 648, 650
 Фотография 690
 Фотон 70
 Франций 602, 612
 Фреон 477
 Фтор 342, 343
 окиси 355 356
 Фториды переходных элементов 631*
 Фтороалюминаты 568
 Фторогерманаты 529
 Фторониобаты 641
 Фторосиликаты 508
 Фторотанталаты 642
 Фторфосген см. Карбонилфторид
 Функциональные группы 476

 Халцедон 512
 Халькозин 681
 Халькопирит 364, 392
 Хемилюминесценция 295, 429
 Хемосорбция 298
 Химия
 неорганическая 301, 303
 органическая 303, 475
 ядерная 765
 Хингидрон 253

- Хинон 253
 Хлоантит 442, 671
 Хлор 343, 607, 608
 гидрат 336, 345
 кислородные кислоты 356, 359
 окиси 356, 358, 359
 Хлорамин 406
 Хлораты 357
 Хлориды переходных элементов 631*
 Хлористый сульфурил 388
 Хлористый тионил 388
 Хлороириды 676
 Хлороманганаты(III) 654
 Хлороплатинаты 679
 Хлороталлаты 573
 Хризоберилл 562, 613
 Хризопрасс 512
 Хром 642
 гидроокись 644
 окиси 642, 643, 645
 сульфаты 643, 645
 хлориды 643, 644
 Хроматография 21
 Хромилхлорид 646
 Хромирование 597
 Хромит 642
 Хромиты 644
 Хромовый
 желтый 647
 зеленый 647
 красный 647
- Цезий 602
 Целестин 365, 386, 613
 Цельзман 524
 Цемент 527
 магнезиальный 620
 Сореля 620
 Цементит 503, 596, 661
 Центрифугирование 21, 760
 Цеолиты 527
 Цепи углеродные 471
 Цериевые земли 721
 Церий 720
 Церит 721
 Церузит 488, 535
 Циан см. Дициан
 Цианамид 401
 Цианиды 499
 комплексные 500, 710
 Цианит 521
 Циклогексан 473
 Циклопарафины 473
 Циклопропан 473
 Циклотрон 766
 Цинк 695, 696
 ацетат 698
 бромид 697
 гидроокись 697
 иодид 697
 нитрат 698
 окись 697
 сульфат 698
 сульфид 698
 фторид 697
 хлорид 697
 цианид 698
 Цинкаты 697
 Цинкит 697
- Цирконаты 637
 Цирконий 634*, 636
 окиси 637
 фторид 637
 хлориды 637
 Цирконил, соли 637
 Цитохромы 668
- Чернь
 палладиевая 674
 платиновая 674, 678
 родиевая 676
- Число
 Авогадро 38
 — определение 39
 квантовое 72, 80
 — главное 80
 — магнитное 80
 — орбитальное (азимутальное) 80
 — спиновое 80
 координационное 115
 массовое 758
 переноса 204
- Чугун 661, 663
 белый 663
 серый 663
- Шамот 526
 Шееле Карл Вильгельм 16
 Шеелит 649
 Шкала
 твердости 462
 — Мооса 462
- Шпаты
 исландский 487
 полевые 524
- Шпинель 562, 568, 612
 Штольцит 535, 649
- Эбулиоскопия 155
 Эвтектика 165, 585
 Эйнштейний 727*
 Эквивалент 29
 механический, калории 45
 — энергии 185
 электрохимический 202
- Экспоненциальный множитель Больцмана 277
 Электрическое сопротивление 199
 удельное 206
- Электровалентность 52, 88, 90
 Электрографит 467
 Электродные потенциалы 218
 Электроды 200
 влияние ионов на их потенциал 230
 водородный 221, 252
 — стандартный 226
 газовые 221, 229
 каломельный 227, 253
 нормальные окислительные потенциа-
 лы 228
 обратимые 220, 221
 окислительно-восстановительные 222
 перенапряжение 237
 поляризация 238
 потенциалы см. Электродные потенци-
 алы
 сравнения 227

- стандартный водородный 226
 стеклянный 257
 химические реакции на них 201, 218
 хингидронный 253
 Электролиз 200, 597
 бромидов 346
 воды 309
 KNF_2 342—343
 разряд ионов в процессе 234
 хлорида натрия 343
 хлоридов щелочных металлов 607
 Электролизер 200
 Электролитическая
 очистка меди 597
 ячейка см. Электролизер
 Электролиты 163, 200
 амфотерные 447
 отклонения, наблюдаемые в случае растворов 163
 сильные 201, 211
 слабые 201, 211
 средней активности 234
 эквивалентные электропроводности 211*
 электропроводность 199
 Электрон 64, 780, 781
 масса 65, 780
 Электрон (сплав) 615
 Электронные
 облака 79
 оболочки 64, 76, 80
 подоболочки 80
 Электроновольт 75
 Электроны 64
 валентные 76
 возбуждение 74
 газ см. Газ электронный
 делокализованные 99
 неподеленные 94
 переход 90
 плотность см. Плотность электронная
 свободные в металлах 575
 смещение 99
 спаренные 82
 ускорители 766
 Электроотрицательность, влияние на химическую связь 93
 Электропроводность 575
 дырочная (у полупроводников p -типа) см. Проводимость примесная при недостатке электронов
 ионная 209
 удельная 206, 208*
 эквивалентная 207, 208*, 209*
 электронная (у полупроводников n -типа) см. Проводимость примесная при избытке электронов
 Электрофорез 21, 549
 Электрохимия 199, 218, 242
 Элемент
 Вольта 218
 Даниэля 219, 220
 изменение свободной энергии 222
 концентрационный 218
 Лекланше 238
 нормальный Вестона 219
 обратимый 220
 поляризация электродов 238
 применение 238
 стандартный 219
 электрохимический 218
 эталон см. Элемент стандартный
 Элементарные частицы 25
 Элементы 25, 26*
 инертные 305
 — гидраты 307, 336
 — соединения 307
 нормальные окислительные потенциалы 229
 оптические спектры 76
 основные устойчивые изотопы 755, 756
 переходные 82, 629
 природные радиоактивные 739
 — — ряды 751*
 распространенность в природе 27
 смешанные 755
 состояние окисления 239
 трансурановые 727*, 775
 химические, систематизация 54
 чистые 755
 электронные оболочки 86
 электроотрицательные (неметаллы) 59
 электроположительные (металлы) 59
 Эмали 526
 Энергетика
 атомных ядер 779
 ядерных расщеплений 786
 Энергии длин волн 102
 Энергия
 активации 131, 276, 284, 296
 — ионных реакций 278
 — обратимых реакций 278
 биологический круговорот 49
 внутренняя 186
 вращательная 103
 гидратации 92
 диссоциации 103
 единицы измерения 75
 и масса, взаимосвязь 779
 излучений 744
 изменение при ионизации 91
 ионизации 60, 75, 91
 кинетическая молекул идеального газа 43
 колебательная 103
 кристаллической решетки 91
 поверхности потенциальной 283
 потенциальная функция межатомных расстояний 283
 резонанса 100
 свободная 188, 192
 — активации 284
 — Гельмгольца 192
 — Гиббса 193
 — и константа равновесия 196
 — и электродвижущая сила 222
 — изменение в ходе реакции 285
 — — с температурой 197
 образования 194*, 195
 связи (или распада) молекулы 95
 сопряжения 100
 химическая, превращение в работу 191
 — — в тепло 191
 электронов 103
 Энстатит 522
 Энтальпия 186, 191
 активации 285
 образования 183, 193
 свободная 193

- Энтропия
 активации 285
 испарения 190
 образования 193
 плавления 190
 полиморфного превращения 190
 стандартная 190
- Эпидот 521
- Эрбий 720
- Эрг 75
- Эрубесцит 681
- Этан 473
- Этерификация 178
- Этилацетат 178
- Этилен 97, 474
- Этилендиамин 711
- Эффект
 Джоуля — Томсона 137
 фотоэлектрический 71
- Ядерный распад 747

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие автора к русскому изданию | 5 |
| Предисловие автора к румынскому изданию | 6 |
| Введение | 7 |
| Краткий исторический обзор химических теорий | 11 |

ЧАСТЬ I

ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

| | |
|--|-----|
| 1. Вещества. Атомы. Элементы | 21 |
| 2. Химические соединения. Молекулы | 28 |
| У п р а ж н е н и я | 33 |
| 3. Законы идеальных газов и кинетическая теория газов | 34 |
| У п р а ж н е н и я | 45 |
| 4. Атомные веса. Валентность | 47 |
| У п р а ж н е н и я | 52 |
| 5. Периодическая система элементов | 53 |
| У п р а ж н е н и я | 63 |
| 6. Электронная оболочка атомов | 64 |
| У п р а ж н е н и я | 87 |
| 7. Химическая связь | 88 |
| У п р а ж н е н и я | 107 |
| 8. Кристаллы | 108 |
| 9. Переходы между состояниями газ — жидкость — твердое вещество | 133 |
| У п р а ж н е н и я | 149 |
| 10. Растворы | 151 |
| У п р а ж н е н и я | 166 |
| 11. Химическое равновесие | 167 |
| У п р а ж н е н и я | 180 |
| 12. Термохимия и химическая термодинамика | 181 |
| У п р а ж н е н и я | 198 |
| 13. Электрохимия. I. Электропроводность электролитов | 199 |
| У п р а ж н е н и я | 216 |
| 14. Электрохимия. II. Гальванические цепи. Электродные потенциалы. Электродные реакции | 218 |
| У п р а ж н е н и я | 240 |
| 15. Электрохимия. III. Ионное равновесие. Кислоты и основания | 242 |
| У п р а ж н е н и я | 265 |
| 16. Химическая кинетика. Механизмы реакций | 266 |
| У п р а ж н е н и я | 299 |

ЧАСТЬ II

ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| 1. Предмет и разделы химии | 303 |
| 2. Нулевая группа периодической таблицы | 305 |
| Инертные газы | 305 |
| 3. Водород, кислород и их соединения | 309 |
| Водород Н | 309 |
| Кислород О | 316 |
| Озон O_3 | 322 |
| Вода (окись водорода) H_2O | 325 |
| Перекись водорода H_2O_2 | 337 |
| Соединения кислорода с другими элементами | 340 |
| 4. VII группа периодической таблицы | 342 |
| Галогены | 342 |
| Фтор F | 342 |
| Хлор Cl | 343 |
| Бром Br | 346 |
| Иод I | 347 |
| Соединения галогенов с водородом. Галогеноводороды | 349 |
| Соединения галогенов с кислородом | 355 |
| Межгалогенные соединения | 361 |
| Общие химические свойства галогенов | 361 |

| | |
|---|-----|
| 5. VI группа периодической таблицы | 364 |
| Сера S | 364 |
| Сероводород H_2S | 368 |
| Соединения серы с галогенами | 373 |
| Окиси и кислородные кислоты серы | 374 |
| Окись серы SO_2 и сернистая кислота H_2SO_3 | 374 |
| Окись серы SO_3 и серная кислота H_2SO_4 | 378 |
| Кислородные кислоты серы, содержащие связи S — S | 389 |
| Селен Se | 392 |
| Теллур Te | 393 |
| Общие химические свойства элементов VI группы | 394 |
| 6. V группа периодической таблицы | 397 |
| Азот N | 397 |
| Аммиак NH_3 | 400 |
| Другие соединения азота с водородом | 406 |
| Соединения азота с галогенами | 409 |
| Окиси и кислородные кислоты азота | 411 |
| Окись азота N_2O | 411 |
| Окись азота NO | 413 |
| Окись азота N_2O_3 и азотистая кислота HNO_2 | 415 |
| Окиси азота NO_2 и N_2O_4 | 417 |
| Окись азота N_2O_5 и азотная кислота HNO_3 | 419 |
| Фосфор P | 425 |
| Соединения фосфора с водородом | 430 |
| Соединения фосфора с галогенами | 431 |
| Окиси и кислородные кислоты фосфора | 432 |
| Соединения фосфора с другими элементами | 441 |
| Мышьяк As | 442 |
| Сурьма Sb | 450 |
| Висмут Bi | 454 |
| Общая химическая характеристика элементов V группы | 456 |
| 7. IV группа периодической таблицы | 460 |
| Углерод C | 460 |
| Углеводороды | 470 |
| Галогениды углерода | 476 |
| Окиси и кислородные кислоты углерода | 477 |
| Окись углерода CO | 477 |
| Двуокись углерода CO_2 | 481 |
| Соединения углерода с серой | 496 |
| Некоторые соединения углерода с азотом | 497 |
| Карбиды металлов | 501 |
| Кремний Si | 503 |
| Гидриды и галогениды кремния | 505 |
| Окись кремния SiO_2 и силикаты | 510 |
| Соединения кремния с серой, азотом и углеродом | 527 |
| Германий Ge | 528 |
| Олово Sn | 530 |
| Соединения олова | 532 |
| Свинец Pb | 535 |
| Соединения свинца | 537 |
| Общая химическая характеристика элементов IV группы | 542 |
| 8. Коллоиды | 545 |
| 9. Элементы III группы периодической таблицы | 554 |
| Бор B | 554 |
| Алюминий Al | 562 |
| Галлий Ga, индий In, таллий Tl | 571 |
| Общие химические свойства элементов III группы | 574 |
| 10. Металлы | 575 |
| А. Характеристика металлического состояния | 575 |
| Б. Сплавы. Твердые растворы. Промежуточные фазы. Интерметаллические соединения. Решетки внедрения | 584 |
| В. Общие методы получения металлов | 596 |
| 11. I и II группы периодической таблицы | 602 |
| А. Щелочные металлы | 602 |
| Соединения щелочных металлов | 605 |
| Б. Щелочноземельные металлы | 612 |
| Соединения щелочноземельных металлов | 615 |
| Общие химические, физические и биохимические свойства элементов главных подгрупп I и II групп | 623 |

| | |
|---|-----|
| 12. Переходные элементы периодической таблицы | 629 |
| Побочная подгруппа III группы периодической таблицы | 633 |
| Побочная подгруппа IV группы периодической таблицы | 634 |
| Титан Ti | 634 |
| Цирконий Zr | 636 |
| Гафний Hf | 637 |
| Побочная подгруппа V группы периодической таблицы | 638 |
| Ванадий V | 639 |
| Ниобий Nb | 640 |
| Тантал Ta | 641 |
| Побочная подгруппа VI группы периодической таблицы | 642 |
| Хром Cr | 642 |
| Молибден Mo | 647 |
| Вольфрам W | 649 |
| Побочная подгруппа VII группы периодической таблицы | 651 |
| Марганец Mn | 652 |
| Технеций Tc | 656 |
| Рений Re | 657 |
| VIII группа периодической таблицы | 657 |
| Железо Fe | 658 |
| Нестехиометрические соединения | 668 |
| Кобальт Co | 670 |
| Никель Ni | 671 |
| Платиновые металлы | 673 |
| Побочная подгруппа I группы периодической таблицы | 679 |
| Медь Cu | 681 |
| Серебро Ag | 687 |
| Золото Au | 691 |
| Побочная подгруппа II группы периодической таблицы | 695 |
| Цинк Zn | 696 |
| Кадмий Cd | 699 |
| Ртуть Hg | 701 |
| 13. Комплексы или координационные соединения | 706 |
| 14. Лантаниды и актиниды | 720 |
| А. Лантаниды | 720 |
| Б. Актиниды | 726 |
| Торий Th | 730 |
| Уран U | 732 |

ЧАСТЬ III

АТОМНЫЕ ЯДРА

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 737 |
| 2. Радиоактивность и природные радиоактивные элементы | 739 |
| 3. Устойчивые изотопы элементов | 755 |
| 4. Искусственное расщепление ядер. (Ядерная химия) | 765 |
| 5. Строение и энергетика атомных ядер | 779 |
| Ответы к упражнениям I части | 789 |
| Предметный указатель | 793 |

К. НЕНИЦЕСКУ

Общая химия

Редактор В. Шеманина. Художник С. Бычков. Художественный редактор Н. Фильчагина
Технический редактор Л. Харьковская

Сдано в производство 25/I—1968 г. Подписано к печати 16/VIII—1968 г.

Бумага № 1 70 × 108¹/₁₆ = 25,5 бум л. Усл. печ. л. 71,4. Уч.-изд. л. 72,64. Изд. № 3/3886

Цена 5 р. 43 к. Темплан 1968 г. Изд-во «Мир» пор. № 104. Зак. 81

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

Welcome to site

twirpx.com

