М. М. Петров
Л. А. Михилев
Ю. Н. Кукушкин

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. Петров
Л. А. Михилев
Ю. Н. Кукушкин

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
докт. хим. наук проф. Ю. Н. КУКУШКИНА

Издание третье, переработанное

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для учащихся химических специальностей средних специальных учебных заведений

Ленинград, «Химия»
Ленинградское отделение, 1981

540
П30
УДК 546 (075.132)

Петров М. М., Михилев Л. А., Кукушкин Ю. Н.

Неорганическая химия: Учебное пособие для техникумов/Под ред. Ю. Н. Кукушкина.— 3-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1981. — 544 с., ил.

На основе учения о строении атома, химической связи и строении молекул рассмотрен теоретический материал курса. Химия отдельных элементов дано в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

В третьем издании (2-е издание вышло в 1976 г.) помещены новые главы («Комплексные соединения» и «Охрана окружающей среды») и параграфы («Оболочечная модель ядра атома и устойчивость изотопов», «Производство минеральных удобрений», «Химические источники тока» и ряд других). Заново написан параграф «Электролиз», дополнены многие разделы книги. Отражено значение химии для понимания научной картины мира и формирование диалектико-материалистического мировоззрения.

Предназначено для учащихся химических и химико-технологических техникумов. Полезно также учащимся средних школ.

544 стр., 79 рис., 43 табл.

Рецензент: *Сандуленко О. И.* — преподаватель неорганической химии Ленинградского химико-технологического техникума им. Д. И. Менделеева.

Редактор *Л. Ф. Травина*
Художник *В. А. Тюлюкин*
Техн. редактор *З. Е. Маркова*
Корректор *А. А. Борисенкова*

ИБ № 784

Сдано в набор 06.02.81. Подписано в печать 31.07.81. М-22464. Формат бумаги $84\times108^1/_{32}$. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 28,56. Усл. кр.-отт 28,88. Уч.-изд. л. 28,53+0,21 форзац. Тираж 115 000 экз. Зак. 988. Цена 1 р. Изд. № 1490.

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

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

П $\frac{20502—008}{050(01)—81}$ 8.81.1802000000

© Издательство «Химия» 1974
© Издательство «Химия» 1976
© Издательство «Химия» 1981, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы началась интенсивная модернизация курса неорганической химии как в средних учебных заведениях, так и в вузах. Это вызвано бурным развитием химии и химической технологии, повлекшим за собой появление новых химических дисциплин, а следовательно, и включение в учебные планы новых разделов химии. Модернизация курса неорганической химии в первую очередь относится к теоретическим разделам, т. е. к тем, которые важны не только для неорганической химии, но также для органической, физической и аналитической.

Исключительно важную роль в современной химии играют квантово-химические представления и учение об энергетике химических реакций. Эти представления часто основываются на абстрактных понятиях, не сразу хорошо усваиваемых учащимися. Поэтому с ними необходимо знакомить учащихся на всех стадиях обучения, начиная с первого курса.

Авторы сочли необходимым включить во введение основные понятия химии, положения атомно-молекулярного учения, стехиометрические законы, классы неорганических соединений и их номенклатуру, хотя эти разделы химии и входят в программу восьмилетней школы. Поскольку данный материал известен учащимся, то он изложен в основном не в историческом плане, а сразу с позиций атомно-молекулярного учения и в несколько расширенном объеме по сравнению со школьным курсом.

В третьем издании книги содержатся новые главы: «Комплексные соединения» и «Охрана окружающей среды». Новые параграфы включены в главу I («Оболочечная модель ядра атома и устойчивость изотопов» и «Распространенность химических элементов на Земле») и в главу II («Гомолитический и гетеролитический

разрыв химических связей», «Полупроводники и изоляторы»). Глава VII дополнена параграфом «Химические источники электрического тока»; заново написан параграф «Электролиз». Новый параграф «Производство минеральных удобрений» включен в главу X. В разделе, завершающем книгу, отражено значение химии для понимания научной картины мира и формирования диалектико-материалистического мировоззрения. Дополнениям подвергались многие другие разделы книги.

Часть материала, который нужно рассматривать как дополнительный для хорошо успевающих учащихся или окончивших 10 классов средней школы, дана в учебном пособии петитом. Петитом также набраны примеры и некоторые сведения из области истории, применения и способов производства ряда химических соединений.

Введение и главы I, II, IV, VI, XII, XIV и XV написаны Ю. Н. Кукушкиным; главы V и VII — М. М. Петровым и Ю. Н. Кукушкиным; главы VIII и X — М. М. Петровым и Л. А. Михилевым; главы III, IX, XI и XIII — Л. А. Михилевым.

Авторы выражают благодарность и признательность рецензентам, а также З. Е. Гольбрайху, И. И. Дорофеевой, Е. И. Маслову и Н. И. Чекалиной за ценные пожелания и замечания.

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Роль химии в развитии важнейших отраслей промышленности и сельского хозяйства. В документах XXVI съезда КПСС сказано, что базовыми отраслями индустрии являются электроэнергетика, металлургия, химия и машиностроение. Таким образом, химия в числе четырех отраслей играет определяющую роль в развитии народного хозяйства нашей страны. На химии основаны не только химическая и нефтехимическая промышленность, но также и промышленность строительных материалов, фармацевтическая и др. В настоящее время с уверенностью можно сказать, что ни одна отрасль народного хозяйства не может развиваться без продукции химической промышленности, начиная от машиностроения и кончая легкой промышленностью, сельским хозяйством и пищевой промышленностью.

Химическая промышленность, как никакая другая область производства, оказывает решающее влияние на развитие цивилизации на нашей планете. Это следует из того, что в любой области деятельности человек имеет дело с веществами. Химия и химическая промышленность дают человеку возможность сознательно создавать новые, не существующие в природе вещества и материалы. Известно более 6 млн. химических соединений. Их число увеличивается в год примерно на 200 тыс., из них около 40 тыс. получают в СССР. В год в нашей стране создают около 2 тыс. новых химических производств.

Чрезвычайно важно отметить, что в СССР химическая промышленность практически целиком создана лишь после Великой Октябрьской социалистической революции. В царской России творили выдающиеся химики, создавшие славу русской науке, например Ломоносов, Менделеев, Бутлеров, Зинин. В то же время

в России отсутствовали экономические и социальные условия для использования в промышленности достижений химии. В России того времени наиболее ярко проявились противоречия между высоким уровнем химической науки и общей промышленной отсталостью страны.

В первые же годы Советской власти положение резко изменилось. В тяжелое для страны послереволюционное время с 1918 по 1922 годы созданы семь научно-исследовательских институтов химического профиля. Эти научные учреждения сыграли решающую роль в том, что в сравнительно короткие сроки была создана новая для страны отрасль промышленного производства — химическая промышленность.

В настоящее время химическая промышленность нашей страны — это огромная и могущественная отрасль народного хозяйства. Доля химической продукции в общем объеме производства весьма высокая. За 1971—1980 гг. продукция химической и нефтехимической промышленности увеличилась более чем в два раза. Это объясняется в основном большой эффективностью химических производств. Рентабельность химической промышленности одна из самых высоких. Например, 1 т полимерных материалов в машиностроении дает экономию в 6 тыс. руб. Поэтому вполне понятен тот факт, что за последние 15 лет объем капиталовложений в химическую промышленность составил около 10% всех капиталовложений в промышленное производство страны.

Производительность труда и экономическая эффективность химических производств резко повышаются при использовании агрегатов большой единичной мощности. В нашей стране работают контактные агрегаты по производству серной кислоты мощностью 350 т в сутки. Это самые мощные установки в мире. Уже разработаны проекты и будут строиться установки мощностью 1350 т в сутки. Осваиваются установки по производству азотной кислоты (1400 т в сутки) и уже давно работают установки по производству аммиака (более 1000 т в сутки), также являющиеся самыми мощными в мировой практике. Важно отметить, что эти установки работают практически без потребления энергии извне. Они используют энергию, выделяющуюся в процессе химических реакций, лежащих в основе способов получения этих продуктов. Можно сказать, что одна такая уста-

новка по производству аммиака равна по мощности всем агрегатам, работавшим в нашей стране в 1948 г.

Широкое внедрение продукции химической промышленности в народное хозяйство не только количественно, но и качественно изменяет облик различных отраслей промышленности. Так, вместо резания и ковки все более распространенными становятся в машиностроении формообразования изделий путем литья или прессования из пластических масс, синтетических смол, каучуков и их комбинации с древесиной, керамикой, металлами. Это означает, что вместо режущих станков появляется необходимость в машинах, способных придавать заданную форму путем литья, вальцевания, шприцевания и т. д. Принципиально видоизменились некоторые отрасли легкой промышленности. Например, вместо сшивания одежды и обуви из старых традиционных материалов производится склеивание и сварка из новых синтетических материалов.

Одна из важнейших народнохозяйственных задач химической промышленности — создание условий для повышения продуктивности сельского хозяйства. Для решения этой задачи прежде всего необходимо дальнейшее наращивание мощностей по производству минеральных удобрений. Решением XXVI съезда КПСС к концу одиннадцатой пятилетки предусмотрено довести производство минеральных удобрений до 150—155 млн. т. Будет не только значительно увеличен объем производства минеральных удобрений, но, что очень важно, сильно повышено среднее содержание в них питательных веществ (азота, фосфора и калия). Повышение содержания питательных веществ в минеральных удобрениях имеет исключительно большое значение, так как уменьшение «баласта» связано с понижением стоимости перевозок удобрений. Иногда их приходится перевозить на довольно большие расстояния.

Повышению продуктивности сельского хозяйства также будет способствовать увеличение производства химических средств защиты растений от вредителей, сорняков и болезней и производства химических кормовых добавок.

В одиннадцатой пятилетке сохранятся очень высокие темпы развития одной из важнейших отраслей

химической индустрии — промышленности синтетических смол и пластмасс. Считается, что XX век — это век полимеров. Выпуск полимеров в стране возрастет за 1980—1985 гг. до 6—6,25 млн. т. Столь значительный рост объема производства позволит в короткие сроки существенно повысить уровень обеспечения этими материалами важнейших отраслей народного хозяйства, расширить, в частности, применение их в машиностроении, в строительстве, производстве труб, тары, упаковочных материалов.

Развитие в нашей стране автомобилестроения, создание большого парка мощных самосвалов и скреперов требует резкого увеличения производства шин и повышения их ходимости. В связи с этим, решениями XXVI съезда КПСС предусмотрено значительное увеличение производства синтетических каучуков, вполне заменяющих натуральный.

Все более важную роль в производстве товаров народного потребления и различных технических изделий играют химические волокна. В настоящее время в текстильной промышленности их доля составляет более 30%, в кожевенно-обувной и галантерейной промышленности искусственные материалы занимают в балансе сырья больше 50%. В одиннадцатой пятилетке намечается увеличение производства искусственных волокон и нитей на 36%.

В программе Коммунистической партии Советского Союза — документе, отражающем основные задачи нашего государства, говорится: «Одна из крупнейших задач — всемерное развитие химической промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления» (Программа Коммунистической партии Советского Союза. М., Политиздат, 1976, с. 70).

§ 2. Основные понятия химии. Материя и вещество. Предмет химии. Окружающий нас мир материален и состоит из различных видов материи: веществ и излучений (полей). Химия — одна из древнейших наук, которая занимается изучением веществ.

Веществом называется материя, которая имеет массу* покоя и характеризуется при определенных условиях постоянными физическими и химическими свойствами.

К веществам относятся элементарные частицы**, атомы, молекулы и состоящие из них газы, жидкости и твердые тела.

Основной характеристикой *излучений* является энергия. Примерами излучений могут быть свет и рентгеновские лучи.

Долгое время масса служила критерием деления материи на вещества и излучения. Однако в начале нашего века Эйнштейн установил, что масса m и энергия E взаимосвязаны следующим образом: $E = mc^2$, где c — скорость света. Из этого соотношения вытекает, что определенному количеству энергии соответствует определенная масса и наоборот. Масса и энергия — это свойства материи.

Основным свойством материи следует считать ее изменяемость. Поэтому одна из главных задач химии — изучение изменяемости веществ, т. е. процессов их превращения. Поскольку свойства веществ зависят от их состава и строения, то химии как предмету может быть дано следующее определение: *химия — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.*

Изучение строения и свойств, определение механизмов и закономерностей превращения веществ, существующих в природе, также необходимо для решения другой чрезвычайно важной проблемы — получения искусственным (синтетическим) путем веществ, уже созданных природой, а также веществ, которые в природе не встречаются. Таким образом, можно сказать, что химия

---

* *Масса* — это свойство, характеризующее гравитационно притяжение или инертность частицы при изменении ее состояния.

Вес и масса — это разные понятия. Вес любого предмета уменьшается с удалением от поверхности земли, а масса остается неизменной. Удаленные в космос предметы не имеют веса («состояние невесомости»), но обладают той же самой массой, что и на земле.

** В настоящее время развивается не только физика, но и химия элементарных частиц. Химия протона изучена довольно хорошо. Уже появились монографии, посвященные химии электрона, например, *А. К. Пикаев.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969. 455 с.

не только изучает природные вещества, но и сама создает материал для изучения.

Ежегодно получают большое число веществ, неизвестных в природе, но обладающих исключительно ценными свойствами, например некоторые виды полимеров.

Получение веществ искусственным путем — важная и увлекательная задача химии. Однако в природе имеется много химических превращений, механизмы которых пока неизвестны ученым. Раскрытие этих секретов природы должно принести огромные материальные выгоды. Так, связывание молекулярного азота в химические соединения в промышленности осуществляется в чрезвычайно жестких условиях. Синтез аммиака из азота и водорода происходит при высоком давлении (тысячи паскалей) и температуре (сотни градусов), а для синтеза оксида азота(II) из азота и кислорода характерна температура около 3000 °С. В то же время клубеньковые бактерии на бобовых растениях переводят в соединения атмосферный азот при нормальных условиях*. Эти бактерии обладают более совершенными катализаторами, чем те, которые используют в промышленности. Пока известно лишь, что непременная составная часть этих биологических катализаторов — металлы: молибден и железо. Другим чрезвычайно эффективным катализатором является хлорофилл, способствующий усваиванию растениями диоксида углерода также при нормальных условиях.

Свойства веществ. Свойства (характерные качества) проявляются главным образом в изменениях веществ. Например, характерным качеством эфира является летучесть, а железа — склонность к коррозии. Свойства веществ делятся на *физические* и *химические*. К физическим свойствам относятся плотность, твердость, цвет, агрегатное состояние, температуры кипения и замерзания и т. д. Процессы, связанные с изменением физических свойств, например, плавление льда или изменение твердости при нагревании или охлаждении веществ, являются физическими процессами. При физических изменениях молекулы веществ остаются неизменными.

* Условия состояния вещества при температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа называют нормальными (0,1 МПа = 10^5 Па = = 760 мм рт. ст. = 1 ат).

Химические свойства проявляются в превращениях веществ, т. е. химические свойства характеризуются способностью веществ взаимодействовать в реакциях. *Химическими реакциями называются процессы превращения одних веществ в другие.* Они непременно связаны с превращением молекул или атомов одних веществ в новые молекулы или отдельные атомы. Так, разложение воды на водород и кислород или сгорание натрия в хлоре с образованием хлорида натрия — химические превращения, которые, в свою очередь, отражают химические свойства веществ.

Химические элементы. Еще в древности считали, что мир состоит из небольшого числа элементов. Так, Аристотель утверждал, что все вещества состоят из четырех основных начал (элементов) — воздуха, земли, воды и огня. Позднее к ним начали добавлять многие известные в наше время химические элементы.

С изобретением аналитических весов (в середине XVIII в.) начался период количественных изучений химических превращений. Эти исследования привели к представлению, что соединением является вещество, которое можно разложить на два или более веществ меньшей массы, а элементарное вещество (элемент) разложить нельзя.

С развитием представлений о строении атомов понятие «элемент» получило новое содержание.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Поскольку заряд ядра совпадает с порядковым номером (атомным номером) химического элемента в периодической системе Д. И. Менделеева, то химическим элементом также может быть названа совокупность атомов, имеющих один и тот же атомный номер.

К моменту создания Д. И. Менделеевым периодической системы насчитывалось 63 химических элемента. В настоящее время бесспорно известно 105 элементов и есть сведения о получении 106 элемента. 18 элементов не встречаются в природе, а получены лишь искусственным путем.

Простое вещество и химическое соединение. Простое вещество состоит из атомов одного и того же химического элемента. Однако одному химическому элементу могут соответствовать несколько

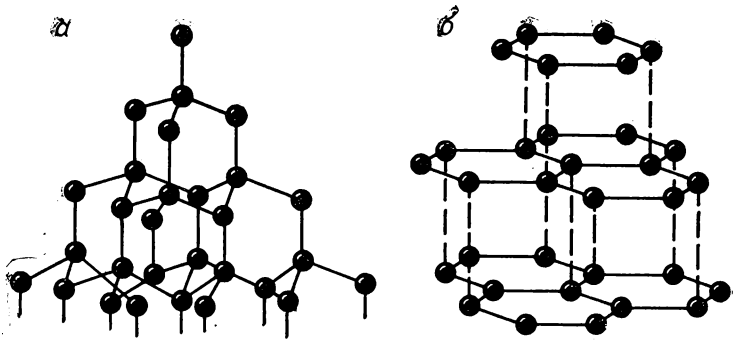


Рис. 1. Кристаллические решетки аллотропических модификаций углерода: *а* — алмаз; *б* — графит.

простых веществ. Алмаз и графит являются простыми веществами. Оба они состоят только из атомов углерода. Однако графит отличается от алмаза по химическим и особенно по физическим свойствам. Другим примером могут служить две формы фосфора — белый и красный.

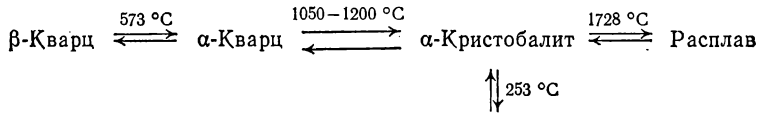
Существование простых веществ в нескольких формах называется *аллотропией*, а отдельные формы — *аллотропическими видоизменениями* (*аллотропическими модификациями*). Они различаются или числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3), или особенностями размещения атомов относительно друг друга. На рис. 1 показано взаимное расположение атомов в кристаллических решетках алмаза и графита.

Химические соединения, как и простые вещества, однородны, но в отличие от последних состоят из атомов не одного, а нескольких элементов.

Иногда химические соединения, подобно простым веществам, могут кристаллизоваться в нескольких формах. Причина этого кроется в различном расположении атомов и молекул в кристаллической решетке.

Способность одного и того же вещества в зависимости от условий кристаллизации образовывать кристаллы разной формы называют *полиморфизмом*. Алмаз и графит являются частными случаями полиморфизма. Под воздействием различных условий полиморфные формы иногда способны переходить одна в другую. При этом изменяются и свойства вещества, например, его плотность и температура плавления.

Явление полиморфизма чрезвычайно характерно, например для кремнезема — соединений кремния с кислородом. Существует около 13 его полиморфных форм, переходящих одна в другую при различных температурах и довольно сильно отличающихся по плотности. Так, β-кварц имеет плотность 2650 кг/м³, а α-кристобалит — 2220 кг/м³. Взаимный переход отдельных полиморфных форм кремнезема можно изобразить следующим образом:



Если переход одной полиморфной формы в другую происходит обратимо и при температуре ниже температуры плавления исходного вещества, то такое превращение называется *энантнотропным*. Если переход одной полиморфной формы происходит при температуре выше температуры плавления исходного вещества, то такое превращение называется *монотропным*.

Некоторые вещества, имеющие различный химический состав, при определенных условиях способны образовывать кристаллы одинаковой формы. Это явление называется *изоморфизмом*, а сами вещества — изоморфными. Такие вещества способны кристаллизоваться совместно (сокристаллизовываться), образуя смешанные кристаллы (твердые растворы). Примером могут служить алюминиевые и хромовые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Изоморфными соединениями также являются $KMnO_4$ и $KClO_4$ или Na_3PO_4 и Na_3AsO_4. Для изоморфной сокристаллизации необходимо, чтобы молекулы имели близкие размеры и одинаковое число составляющих атомов. Размеры аналогичных атомов, как правило, не должны отличаться более чем на 15%.

Химическое соединение и смесь. Неоднородность (гетерогенность) не является обязательной характеристикой смеси. Например, молоко и воздух однородны (гомогенны) и в то же время представляют собой смеси. В смесях можно обнаружить составные части по их характерным свойствам.

Свойства химических соединений отличаются от свойств их составных частей. Так, механическая смесь мелкоизмельченной серы и порошка железа может быть разделена при помощи магнита. Сульфид железа FeS

невозможно разделить на элементы механическим путем. Кроме этого, в смеси может быть любое соотношение между составляющими ее веществами, а в химических соединениях оно строго определено.

§ 3. Стехиометрические законы с позиций атомно-молекулярного учения. С давних времен человек стремился мысленно проникнуть в глубь материи. Ученые древнего мира (философы) не пользовались экспериментом для изучения природы, а пытались познать ее умозрительно. Одним из таких ученых был древнегреческий философ Демокрит. По его мнению, мельчайшими частицами материи являются атомы. Они неделимы и непроницаемы, находятся в постоянном движении и отличаются друг от друга лишь размером и формой. Однако учение Демокрита не получило дальнейшего развития, так как господствующей философией древности стало учение другого древнегреческого философа — Аристотеля о четырех элементах или основных началах природы. Авторитет Аристотеля был настолько велик, что после его смерти труды были признаны священными и твердо отстаивались церковью. Только в XVII в. учение Аристотеля перестали считать непогрешимой истиной, и учение Демокрита становится исходной точкой развития учения о материи.

В 1741 г. Ломоносов в своем труде «Элементы математической химии» изложил мысли, которые, по существу, являются основой современного атомно-молекулярного учения. Он писал, что все изменения тел происходят посредством движения. В основе этого движения лежат элементы (под этим термином следует понимать атомы), которые, соединяясь между собой, образуют корпускулы (молекулы). Элемент (атом) есть часть тела, не состоящая из каких-либо меньших и отличных между собой тел. В основе учения Ломоносова также лежали умозрительные заключения.

Только в конце XVIII и начале XIX вв. после установления законов химического взаимодействия, или стехиометрических законов*, появились данные, которые позволили англичанину Дальтону сформулировать

---

* *Стехиометрия* — это учение о количественных соотношениях (массовых и объемных) между веществами, вступающими в реакцию.

основные положения атомного учения (1803 г.). По Дальтону, все атомы каждого отдельного элемента одинаковы и характеризуются, кроме других свойств, тем, что обладают определенным весом, который он назвал атомным. Наряду с этой существенной характеристикой атома, Дальтон сформулировал и другое его свойство — неделимость.

В настоящее время основные положения атомной теории считаются общепринятыми и ни у кого не вызывают сомнений. Поэтому целесообразно рассмотреть стехиометрические законы с точки зрения атомной теории, а не в историческом плане их появления и развития. Однако, прежде чем приступить к этому, следует сказать об основных положениях атомно-молекулярной теории и современном определении атома и молекулы.

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. Молекула является мельчайшей частицей, которая еще сохраняет свойства данного химического соединения.

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения молекул увеличивается.

3. Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размерами, составом, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента (простые вещества), так и из атомов разных элементов (сложные вещества). Существенное значение имеет число и взаимное расположение атомов в молекуле.

5. Атомами называются мельчайшие частицы элементов, которые нельзя разложить химическим путем. Таким образом, атом — мельчайшая частица, обусловливающая свойства элемента.

6. Ионами называют заряженные частицы, которые состоят из отдельных атомов или групп химически связанных атомов, имеющих избыток или недостаток электронов. В зависимости от числа избыточных или недостающих электронов ионы могут быть однозарядными, двухзарядными и так далее.

Атомная масса (*относительная атомная масса*) — *это масса атома, выраженная в атомных единицах массы* (а. е. м.).

За *атомную единицу массы* принята $^1/_{12}$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C.

Молекулярная масса (*относительная молекулярная масса*) — *это масса молекулы, выраженная в а. е. м.*

Закон сохранения массы вещества. Закон открыт Ломоносовым в 1748 г. К сожалению, это открытие Ломоносова, как и многие другие, оставалось долго неизвестным. Поэтому данный закон был вновь выявлен в 1773 г. Лавуазье. Закон сохранения массы в настоящее время может быть сформулирован следующим образом:

> *Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

С позиций атомной теории этот закон вполне понятен. При химической реакции количество атомов до и после реакции остается одинаковым. Это видно из следующего примера:

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

Однако практически все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами — теплота или выделяется или поглощается. Реакции, которые идут с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а с поглощением теплоты — *эндотермическими*. Взаимодействие кислот со щелочами всегда сопровождается выделением теплоты (энергии), поэтому приведенное выше символическое изображение реакции не полностью отражает процесс. Правильнее эту реакцию записать следующим образом

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

где Q — определенное количество энергии [в данном случае 113,7 кДж].

Теперь, когда уравнение записано полностью, то, строго говоря, мы вступаем в противоречие с законом сохранения массы. Действительно, в соответствии с соотношением Эйнштейна, если при реакции выделяется энергия, то масса продуктов реакции должна быть меньше массы исходных реагентов на величину, эквивалентную выделившейся энергии.

Вычислим уменьшение массы продуктов реакции при взаимодействии 1 моля* H_2SO_4 с 2 молями NaOH. Как указано выше, при взаимодействии таких количеств серной кислоты и щелочи выделяется 113,7 кДж энергии (1 кДж $= 10^{10}$ г·см^2/с^2). Из соотношения Эйнштейна находим изменение массы (в г)

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{113{,}7 \cdot 10^{10}}{(3 \cdot 10^{10})^2} = 1{,}26 \cdot 10^{-9}$$

где $3 \cdot 10^{10}$ — скорость света, см/с.

В настоящее время даже самые совершенные весы не дают возможности регистрировать столь малые изменения массы. Таким образом, в пределах точности измерительных приборов закон сохранения массы практически справедлив для химических реакций, но теоретически он не строг. Этот закон не может быть применен к процессам, сопровождающимся выделением очень большого количества энергии, например к термоядерным реакциям, в которых участвуют ядра атомов.

Поскольку превращения веществ почти всегда сопровождаются поглощением или выделением энергии, а энергии соответствует определенная масса, закон сохранения массы и закон сохранения энергии не существуют отдельно друг от друга. В природе проявляется один общий закон — *закон сохранения массы и энергии.*

Закон кратных отношений заключается в следующем:

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

Этот закон с очевидностью вытекает из атомной теории. Так, CO и CO_2 содержат на 12 г углерода 16 и 32 г кислорода соответственно, т. е. массы кислорода в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же массу

---

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

Мольной массой называется масса одного моля данного вещества; выражается в г/моль или кг/моль.

углерода, относятся друг к другу, как 1 : 2. Другим примером могут служить оксиды азота: N_2O, NO, N_2O_3, $NO_2(N_2O_4)$ и N_2O_5. На 14 г азота в этих соединениях приходится соответственно 8, 16, 24, 32 и 40 г кислорода, т. е. массы кислорода относятся между собой как 1 : 2 : : 3 : 4 : 5.

Следует отметить, что в настоящее время этот закон можно считать безусловно справедливым только для соединений в газообразном и парообразном состояниях. Для соединений в твердом состоянии возможны отклонения от этого закона.

Закон постоянства состава гласит:

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

С точки зрения атомной теории, этот закон понятен и естествен. Носителем свойств вещества является молекула, которая состоит из определенного числа одинаковых или различных атомов. Поскольку молекула данного вещества всегда имеет постоянный состав (иначе она была бы молекулой другого вещества), то постоянный состав имеет и само вещество. Вещества постоянного состава получили название *дальтонидов* в честь Дальтона, атомная теория которого сыграла важную роль в признании закона постоянства состава.

Однако закон постоянства состава справедлив только для веществ в газообразном или парообразном состоянии. Для твердых веществ возможны отклонения, как и от закона кратных отношений. Например, состав низшего оксида титана в зависимости от условий синтеза может колебаться от $TiO_{0,8}$ до $TiO_{1,2}$. Таким образом, TiO является частным случаем соединения переменного состава. В настоящее время известно большое число соединений, не отвечающих закону кратных отношений и закону постоянства состава.

Соединения переменного состава получаются в результате кристаллизации вещества с дефектами в кристаллической решетке. Так, TiO кристаллизуется в структуре типа NaCl (рис. 2). Если узловые атомы этого соединения изобразить заключенными в квадратные скобки, а межузловое пространство или атом в этом прост-

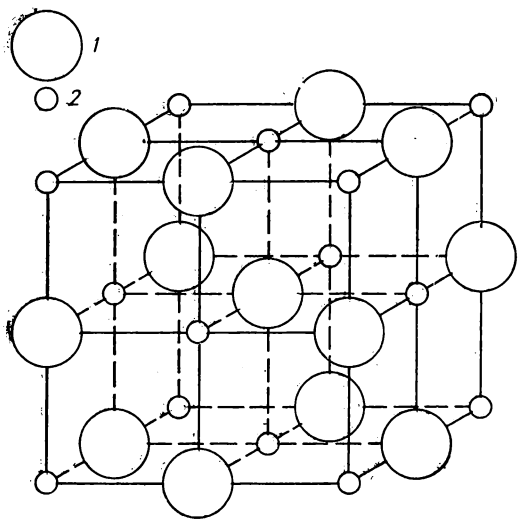


Рис. 2. Кристаллическая решетка TiO:
1—атома титана; *2*—атомы кислорода.

ранстве обозначить круглыми скобками, то структура TiO_n может быть представлена следующими схемами:

[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [ ] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]
( ) ( ) ( )	( ) ( ) ( )	(O) ( ) ( )
[O] [Ti] [O] [Ti]	[O] [Ti] [ ] [Ti]	[O] [Ti] [O] [Ti]
( ) ( ) ( )	( ) ( ) ( )	( ) (O) ( )
[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]	[Ti] [O] [Ti] [O]
TiO	TiO_{1-x}	TiO_{1+y}

Таким образом, кристаллическая решетка TiO_{1-x} имеет вакансии (незанятые места) в узлах расположения атомов кислорода, а в кристаллической решетке TiO_{1+y} избыточные атомы кислорода внедрены в междоузлия решетки. Благодаря наличию пустот или избыточных внедренных атомов в кристаллических решетках некоторые материалы проявляют много новых интересных свойств, например полупроводниковые.

В отличие от дальтонидов, соединения переменного состава называют *бертоллидами*.

Закон эквивалентов (соединительных масс) заключается в следующем:

> *Если массы двух элементов реагируют без остатка с одной и той же массой третьего элемента, то они могут без остатка реагировать и между собой.*

Иными словами, элементы соединяются друг с другом не в любых количествах, а в определенных (эквивалентных).

Эквивалентом элемента называется количество вещества (в молях), которое соединяется с молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Закон эквивалентов также является следствием атомного строения вещества. Зная теперь состав молекул, например HCl и NaCl, легко представить, что масса водорода, равная 1 молю атомов (1,0079 г), эквивалентна 22,98977 г натрия (1 моль атомов). В H_2O и HCl эквивалентными количествами являются 7,999 г кислорода и 35,453 г хлора, так как именно такие количества приходятся на 1 моль атомов водорода.

Из приведенных примеров видно, что эквивалентные массы * иногда совпадают с атомными, а в других случаях являются частью атомной массы. Долгое время не было точного метода определения формул всех химических соединений. Например, воде приписывали формулу HO. Принимая за единицу атомной массы водород, атомную массу кислорода получали равной 8. На самом деле 8 г/моль — это эквивалентная масса кислорода.

С другой стороны, вместо шкалы атомных масс можно было бы построить шкалу эквивалентных масс. Однако дело осложнялось тем, что одному и тому же элементу может соответствовать несколько эквивалентных масс. Так, эквивалентная масса меди в соединениях CuO и Cu_2O соответственно равна 31,77 и 63,54 г/моль. Об эквивалентах химических соединений будет сказано позже (см. стр. 192 и далее).

Важным этапом на пути создания шкалы атомных масс было установление Гей-Люссаком закона объемных отношений, который гласит:

---

* *Эквивалентная масса* — масса одного эквивалента вещества; выражается в г/моль или кг/моль.

При неизменных давлении и температуре объемы реагирующих газов относятся между собой и к объемам получающихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Например, два объема водорода и один объем кислорода дают два объема водяного пара. Применяя к закону объемных отношений атомистическую теорию, ученый Берцелиус считал, что в равных объемах газов находится одинаковое число атомов. Однако эти представления не согласовывались с экспериментальными фактами. Так, с точки зрения Берцелиуса, при взаимодействии одного объема водорода и одного объема хлора должен был бы получаться один объем хлороводорода, а на самом деле их получается два.

В 1811 г. Авогадро ввел понятие о молекуле и высказал гипотезу, которая теперь является законом (закон Авогадро):

Равные объемы газов при одних и тех же условиях содержат одинаковое число молекул.

С точки зрения этой гипотезы, хорошо объяснялись экспериментальные факты. Так, два объема хлороводорода из одного объема хлора и одного объема водорода могут получиться только в том случае, если молекулы водорода и хлора «раскалываются» пополам, давая начало двум новым молекулам. Следовательно, молекулы водорода и хлора должны состоять из нескольких атомов, число их должно быть четным и минимальным — два:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

В моле любого вещества число молекул равно $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Оно носит название *числа Авогадро* и обозначается буквой N.

Если, согласно закону Авогадро, в равных объемах газов при одних и тех же условиях имеется одинаковое число молекул, то можно сделать и обратное заключение — одинаковое число молекул любого газа при аналогичных физических условиях занимает один и тот же объем. Поскольку один моль любого вещества содержит одно и то же число молекул, то, следовательно, один моль любого газообразного вещества при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.

Из законов объемных отношений Гей-Люссака и Авогадро вытекают важные следствия.

1. Объем одного моля любого газа составляет при нормальных условиях (0 °С, 0,1 МПа) 22,414 л (для приближенных расчетов 22,4 л).

Пользуясь этим значением, можно вычислить массу заданного объема газа, объем заданной массы газа и наконец молекулярную массу газа *, если объем и масса газа известны. При этом должны быть известны температура и давление заданного объема или массы газа.

Вычисления могут быть сделаны как с помощью обычных пропорций, так и на основе уравнения Клапейрона — Менделеева

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

где P, V, m, M и T — давление, объем, заданная масса, молекулярная масса и абсолютная температура газа соответственно; R — универсальная газовая постоянная (работа расширения одного моля газа при увеличении его температуры на один градус), равная 8,314 Дж/(моль·К).

Зная массу газа m и его объем V, а также условия, в которых находится газ (P и T), можно вычислить его мольную массу или, другими словами, найти массу газа, которая содержится в 22,4 л при 0 °С и 0,1 МПа.

Пример 1. Вычислить мольную массу диоксида углерода, если известно, что при 0 °С и давлении 0,1 МПа 1 л газа весит 1,94 г.

Решение. Выразив данные задачи в единицах, удобных для решения уравнения Клапейрона—Менделеева ($R = 8{,}31$ Дж/(К·моль) = $= 8{,}31$ Н·м/(К·моль); $T = 0$ °С $= 273$ К; $P = 0{,}1$ МПа $= 10^5$ Па $= 10^5$ Н/м^2; $V = 1$ л $= 10^{-3}$ м^3), получим:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{1{,}94 \cdot 8{,}31 \cdot 273}{10^5 \cdot 10^{-3}} = 44 \text{ г/моль}$$

2. Молекулярная масса газа (или пара) может быть вычислена из отношения плотностей определяемого и известного газа, молекулярная масса которого установлена.

Для нахождения плотности одного газа по отношению к другому, взятому для сравнения, достаточно со-

* Чтобы определить молекулярную массу вещества (в а. е. м.), обычно находят численно равную ей мольную массу вещества (в г/моль или кг/моль).

поставить при одинаковых условиях массы равных объемов этих газов. Число, показывающее, во сколько раз масса исследуемого газа или пара больше или меньше массы такого же объема газа, взятого в качестве стандарта, и характеризует плотность первого газа относительно второго. Так, сопоставляя при одинаковых условиях массу m_1 некоторого объема исследуемого газа или пара, молекулярную массу которого обозначим M_x, с массой m_2 водорода такого же объема, можно на основании закона Авогадро прийти к соотношению:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_x}{2{,}016}$$

Поскольку m_1/m_2 есть плотность исследуемого газа или пара относительно водорода $D_{\text{Н}}$, то

$$M_x = 2{,}016 D_{\text{Н}}$$

Для определений, не требующих большой точности, можно принять, что молекулярная масса газа или пара приблизительно равна его удвоенной плотности по водороду.

Пример 2. Определить молекулярную массу азота, если известно, что его плотность относительно водорода равна 13,89.

Решение. Находим мольную массу азота: $M = 2 \cdot 13{,}89 = 28$ г/моль. Следовательно, молекулярная масса азота равна 28 а. е. м.

Если взять в качестве газа сравнения воздух, средняя молекулярная масса которого приближенно равна 29 а. е. м., то на основе тех же рассуждений можно прийти к соотношению

$$M_x = 29 D_{\text{в}}$$

где $D_{\text{в}}$ — плотность исследуемого газа или пара относительно воздуха.

Пример 3. Определить молекулярную массу кислорода, если известно, что его плотность относительно воздуха равна 1,104.

Решение. Находим мольную массу кислорода: $M = 29 \cdot 1{,}104 = 32$ г/моль. Следовательно, молекулярная масса кислорода равна 32 а. е. м.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что в основе изложенных способов определения молекулярных масс газо- и парообразных веществ с помощью уравнения Клапейрона — Менделеева или путем нахождения

относительной плотности газа или пара лежит закон Авогадро. Сами способы отличаются друг от друга лишь методикой проведения эксперимента.

Определение молекулярных масс, хотя и ограниченного круга соединений — газов и летучих веществ, на основе закона Авогадро* в значительной степени повлияло на развитие теоретической химии в первой половине XIX в. При помощи закона Авогадро оказалось возможным:

а) найти атомные массы элементов, образующих газообразные соединения, или тех, которые газообразны в виде простых веществ;

б) обнаружить соединения с одинаковым элементным составом (т. е. состоящие из одних и тех же элементов в строго определенном массовом отношении), но с различными молекулярными массами и тем самым ввести в химию представление об истинной формуле соединения наряду с простейшей. Например, массовое отношение $C : H = 1 : 1$ одинаково как для ацетилена, так и для бензола, и простейшая формула обоих соединений отвечает составу CH, между тем как определения молекулярных масс приводят к истинным формулам ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6;

в) обнаружить большой круг соединений с одинаковым элементным составом, одинаковыми молекулярными массами, но различающихся своими химическими и физическими свойствами, т. е. соединений, являющихся по отношению друг к другу *изомерами.*

3. Могут быть определены объемные соотношения между реагирующими газами и газообразными продуктами реакции.

Поскольку равные объемы различных газов содержат при одинаковых условиях одно и то же число молекул, то, следовательно, одинаковому числу молекул различных газов отвечают равные объемы. Отсюда логически вытекает, что объемные соотношения между реагирующими газами и газообразными продуктами реакции отвечают их коэффициентам в уравнении реакции и, на-

---

* Определение молекулярных масс малолетучих веществ — неэлектролитов — стало возможным лишь в конце XIX в., исходя из свойств их разбавленных растворов на основе законов Рауля и Вант-Гоффа.

оборот, коэффициенты в уравнении реакции указывают на соотношение между реагирующими и получающимися газами.

Например, при взаимодействии одного объема водорода с одним объемом хлора в соответствии с уравнением

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

должны образоваться два объема хлороводорода.

§ 4. Степени окисления элементов. Классы неорганических соединений. Номенклатура. Составление эмпирических формул и образование названий химических соединений основано на знании и правильном использовании *степеней окисления элементов* *. Если допустить, что химические соединения состоят из ионов, то степень окисления показывает заряд иона, входящего в соединение. На самом деле чисто ионные соединения практически не существуют, поэтому степень окисления представляет собой величину условную, формальную. При определении степени окисления исходят из того, что в соединениях, как правило, степень окисления водорода +1, а кислорода —2. Исключением являются гидриды активных металлов (NaH или CaH_2), в которых водород имеет степень окисления —1, пероксид водорода и его производные (H_2O_2 или BaO_2), где кислород имеет степень окисления —1, а также фторид кислорода OF_2, степень окисления кислорода в котором равна +2.

Степень окисления других элементов определяют, исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле должна быть равной нулю. Так, в соединении PH_3 степень окисления фосфора равна —3, поскольку сумма степеней окисления трех атомов водорода +3. В соединении P_2O_3 степень окисления фосфора составляет +3. Это следует из того, что сумма степеней окисления трех атомов кислорода —6. Чтобы алгебраическая сумма степеней окисления в молекуле P_2O_3 была равна нулю, сумма степеней окисления двух атомов фосфора должна составлять +6. Следовательно, степень окисления каждого атома фосфора в этом соединении равна +3. В соединении HBO_2 степень окисления

* Понятие «степень окисления» имеет синонимы: «состояние окисления», «электрохимическая валентность», «окислительное число» и «степень окисленности».

бора +3, так как алгебраическая сумма степеней окисления атома водорода и двух атомов кислорода равна —3.

Как правило, элементы могут иметь различное число степеней окисления. Сера, например, бывает в степенях окисления +6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, —1, —2. Из большого числа степеней окисления элемента можно выделить *устойчивые, т. е. наиболее часто встречающиеся.*

Рассмотрим, как с помощью таблицы Менделеева можно определить основные степени окисления элементов. Следует различать элементы главных и побочных подгрупп. Элементы главных подгрупп расположены в группах под элементами второго и третьего периодов, а элементы побочных подгрупп смещены по горизонтали.

Устойчивые степени окисления элементов главных подгрупп можно определять по следующим правилам.

У элементов I—III групп существуют единственные степени окисления — положительные и равные номерам групп. У элементов IV—VI групп, кроме положительной степени окисления, соответствующей номеру группы, и отрицательной, равной разности между числом 8 и номером группы, существуют еще промежуточные положительные степени окисления, равные разности между номером группы и числом 2. Для IV, V и VI групп промежуточные степени окисления соответственно равны +2, +3, +4. Элемент V группы — висмут — встречается почти исключительно в степени окисления +3.

Галогены (Cl, Br, I) имеют степени окисления от +7 до —1, различающиеся на две единицы, т. е. +7, +5, +3, +1, —1. Ближайший сосед кислорода — фтор — в соединениях с другими элементами существует только в одной степени окисления —1.

У элементов побочных подгрупп нет простой связи между устойчивыми степенями окисления и номером группы. Поэтому для ряда элементов побочных подгрупп устойчивые степени окисления следует просто запомнить. К таким элементам относят: Cr (+6 и +3), Mn (+7, +6, +4 и +2), Fe, Co и Ni (+3 и +2), Cu (+2 и +1), Ag (+1), Au (+3 и +1), Zn и Cd (+2), Hg (+2 и +1); ртуть со степенью окисления +1 встречается в соединениях, содержащих всегда два атома ртути, например, Hg_2Cl_2.

Неорганические соединения можно разделить на следующие основные классы: оксиды, гидроксиды (кислоты и основания), соли и галогенангидриды.

Оксиды. *Оксидами называются соединения из двух элементов, одним из которых является кислород.* Атомы кислорода в оксидах связаны только с атомами другого элемента и не имеют связей между собой.

Оксиды разделяются на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (последних довольно мало — CO, NO, N_2O). Солеобразующие оксиды делятся на *кислотные*, *основные* и *амфотерные*. Характер оксида определяется его способностью образовывать соли с кислотами и основаниями (а также с кислотными и основными оксидами).

Кислотными называются такие оксиды, которые образуют соли с основаниями или основными оксидами, например:

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Основными являются такие оксиды, которые образуют соли с кислотами или кислотными оксидами, например:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

Амфотерные оксиды образуют соли и с кислотами, и с основаниями (а также с кислотными и основными оксидами). Так:

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$$
$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$$

Характер оксида определяется положением соответствующего элемента в таблице Д. И. Менделеева. Известно, что металлические свойства элементов усиливаются в периодах справа налево, а в группах — сверху вниз; неметаллические свойства — наоборот. В главных подгруппах границей между элементами, образующими кислотные оксиды, и элементами, образующими основные оксиды, являются элементы, все оксиды которых амфотерны и расположены на диагонали-вертикали Be—Al—Ge—Sn—Pb. Правее и выше этой линии расположены элементы с кислотными оксидами. Исключение составляют элементы V группы — As и Sb, для которых оксиды состава $Э_2O_3$ амфотерны ($Э_2O_5$ — кислотные), и Bi, оксид которого Bi_2O_3 имеет основной характер.

Левее и ниже линии, соединяющей элементы с амфотерными оксидами, находятся элементы, образующие основные оксиды. Исключением являются элементы III группы — Ga и In, оксиды которых амфотерны.

Примерами амфотерных оксидов побочных подгрупп служат ZnO, Au_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2.

Если элемент образует оксиды в нескольких степенях окисления, то амфотерные оксиды разделяют основные и кислотные так, что оксиды, соответствующие высшим степеням окисления, являются кислотными, а низшим — основными. Так, MnO_2 — амфотерный оксид, MnO_3 и Mn_2O_7 — кислотные оксиды, а MnO — основной оксид.

Существуют две номенклатуры соединений элемента с кислородом — русская и международная. По *русской номенклатуре*, если элемент проявляет только одну степень окисления, то его соединение с кислородом, независимо от состава, называется окисью (K_2O — окись калия, CaO — окись кальция, Al_2O_3 — окись алюминия). Если элемент проявляет переменную степень окисления, то его соединение с кислородом, отвечающее самой низшей степени окисления элемента, называется закисью, например, Cu_2O — закись меди, FeO — закись железа, Hg_2O — закись ртути, MnO — закись марганца.

Двуокисями называются соединения типа $ЭO_2$, т. е. оксиды, содержащие четырехвалентный центральный атом и два атома кислорода: O=Э=O. Двуокиси следует отличать от перекисей, в которых два атома кислорода связаны с типично двухвалентным металлом, например:

Если одно из кислородных соединений элемента (высшее или промежуточное) имеет характер двуокиси, т. е. имеет формулу $ЭO_2$, то низшее кислородное соединение, отвечающее составу ЭО (иногда $Э_2O_3$), называется окисью, например:

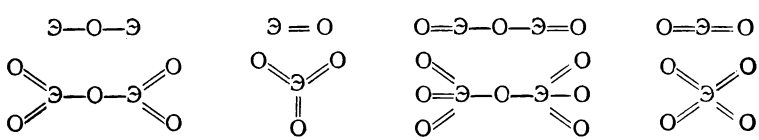
CO_2 — двуокись углерода	CO — окись углерода
SnO_2 — двуокись олова	SnO — окись олова
PbO_2 — двуокись свинца	PbO — окись свинца
MnO_2 — двуокись марганца	MnO — окись марганца
NO_2 — двуокись азота	NO — окись азота

Кислотные и некоторые амфотерные окислы иногда называются ангидридами соответствующих кислот (B_2O_3 — борный ангидрид, N_2O_3 — азотистый ангидрид, N_2O_5 — азотный ангидрид, As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид).

В последнее время предложена более строгая номенклатура окислов, в которой достигается полное соответствие между их формулами и названиями. Так, если элемент (Э) образует несколько окислов, то для их наименования к слову «окись» прибавляется приставка из русских числительных, которые означают число атомов кислорода, приходящееся на один атом элемента. Например, $Э_2O$ — полуокись, ЭО — одноокись, $Э_2O_3$ — полутораокись, $ЭO_2$ — двуокись, $Э_2O_5$ — полупятиокись, $ЭO_3$ — трехокись, $Э_2O_7$ — полусемиокись, $ЭO_4$ — четырехокись.

По *международной номенклатуре* кислородные соединения элемента называют *оксидами* с обозначением степени окисления элемента. Например, CuO — оксид меди(II), Cu_2O — оксид меди(I), Fe_2O_3 — оксид железа(III), FeO — оксид железа(II).

Графические формулы показывают число связей между элементами. С учетом того, что атом кислорода двухвалентен и каждая валентность условно изображается черточкой (валентным штрихом), графические формулы оксидов имеют следующий вид:



Кислоты и основания. При взаимодействии (прямом или косвенном) оксидов с водой образуются их гидратные формы, которые имеют характер кислот, оснований или амфотерных гидроксидов. При этом кислотные оксиды образуют с водой кислоты ($SO_3 + H_2O = H_2SO_4$), основные оксиды — основания ($K_2O + H_2O = 2KOH$), а амфотерные оксиды — амфотерные гидроксиды [$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 \rightleftarrows H_2ZnO_2$].

Кислоты состоят из водорода, способного замещаться металлом, и кислотного остатка.

Кислоты элементов VI и VII групп образуются из оксидов, как правило, таким образом, что число атомов водорода в молекуле (или число присоединенных молекул воды) — наименьшее: $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$; $Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

Элементы III — V групп в соответствующих состояниях окисления образуют соединения двух видов H_3BO_3, H_3AlO_3, H_4SiO_4, H_3PO_3 — *орто-производные*, и HBO_2, $HAlO_2$, H_2SiO_3, HPO_2 — *мета-производные*. В орто-производных число атомов кислорода в молекуле равно числу атомов водорода и численно равно степени окисления центрального атома. Исключение составляют кислоты элементов V группы общей формулы H_3PO_4, которые считаются орто-гидроксидами и называются, например, ортофосфорной H_3PO_4, ортомышьяковой H_3AsO_4 кислотами.

Если от орто-кислоты отнять воду, то можно получить мета-кислоту: $H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$. Мета-кислоты содержат наименьшее число атомов водорода. Если от мета-кислоты отнять молекулу воды, то получится соответствующий *ангидрид кислоты*: $2HPO_3 = H_2O + P_2O_5$.

Кислоты углерода и азота встречаются только в мета-форме (в их названиях приставка *мета* не употребляется).

Существуют кислоты, содержащие два центральных атома при нечетном числе атомов кислорода: $H_2S_2O_7$ — двусерная, $H_4P_2O_7$ — двуфосфорная, $H_2Si_2O_5$ — двукремниевая. В прежней номенклатуре их названия часто образовывались с помощью приставки *пиро* (пиросерная, пирофосфорная, но двуметакремниевая).

Приставки *орто*, *пиро* и *мета* широко использовались в химической литературе для названия кислот. Орто-форма содержит наибольшее количество воды, пиро*-форма менее богата водой. Наименьшее количество воды содержит мета**-форма. Сказанное наглядно вы-

---

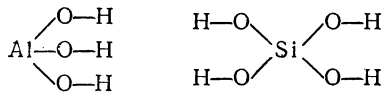
* *Пиро* по-гречески означает «огонь». Приставка *пиро* была применена потому, что пиро-кислоты получали осторожным нагреванием на огне орто-кислот, например: $2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$. Более сильное и длительное нагревание приводило к удалению дополнительного числа молекул воды и образованию мета-кислот.

** *Мета* по-гречески означает «позади». Мета-кислоты являются последней формой кислот, получающихся удалением воды из орто-кислот. Дальнейшее обезвоживание приводит к образованию оксидов.

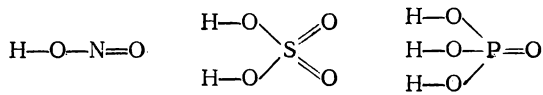
текает из уравнений соответствующих реакций

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \quad \text{(метафосфорная)}$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \quad \text{(пирофосфорная)}$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \quad \text{(ортофосфорная)}$$

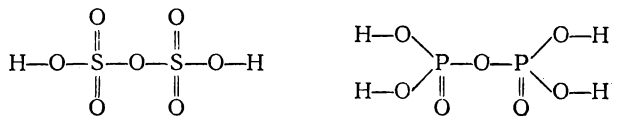
Представляя себе графическую формулу того или иного гидроксида, следует исходить из того, что он состоит из центрального атома — металла или неметалла, соединенного в большинстве случаев с водными остатками ОН посредством кислорода. Поэтому, по числу атомов водорода можно судить о числе ОН-групп, окружающих центральный атом. Так, графические формулы $Al(OH)_3$ и H_4SiO_4 имеют вид:



Если в молекуле содержится большее число атомов кислорода, чем водорода, то избыточные атомы кислорода соединяются непосредственно с центральным атомом, который расходует при этом две единицы валентности на каждый атом кислорода. Так, графические формулы HNO_2, H_2SO_4 и H_3PO_4 имеют вид:



Когда в состав молекулы входят два центральных атома, то они соединяются друг с другом посредством общего атома кислорода, а ОН-группы и остальные атомы кислорода распределяются поровну между обоими центральными атомами. В качестве примера приведем графические формулы двусерной $H_2S_2O_7$ и двуфосфорной $H_2P_2O_7$ кислот:



Из такого взаимного расположения атомов следует правило, применяемое для вычисления валентности

центрального атома с учетом состава его гидратной формы. В молекуле H_2SO_4, например, содержатся четыре атома кислорода, которые в совокупности обладают восемью единицами валентности; однако две единицы валентности расходуются кислородом на связь с двумя атомами водорода, следовательно, шесть единиц валентности ($4 \cdot 2 - 2 = 6$) идет на связь с центральным атомом серы, т. е. в указанном соединении сера шестивалентна.

Этим простым правилом рекомендуется пользоваться при выводе формулы ангидрида из формулы кислоты вместо чисто арифметического подхода, при котором значительно возрастает вероятность ошибки. Так, в $HClO_4$ центральный атом хлора семивалентен, что соответствует ангидриду Cl_2O_7 и, следовательно, уравнение разложения хлорной кислоты на ангидрид и воду имеет вид:

$$2HClO_4 = H_2O + Cl_2O_7$$

Названия кислот, в которых степень окисления центрального атома соответствует номеру группы в таблице Менделеева, образуют с помощью простейшего прилагательного (т. е. с помощью суффиксов *н* или *ов*) от русского названия элемента, например, $HClO_4$ — хлорная, H_2MoO_4 — молибденовая, HNO_3 — азотная (исключение составляют кислоты H_3AuO_3 — золотая и H_2FeO_4 — железная, названия которых относятся к высшим состояниям окисления элементов, не соответствующим номерам групп: золото находится в I группе, а железо — в VIII).

В названиях кислот элементов IV—VI групп низшие степени окисления центральных атомов кислоты обозначают с помощью суффикса *ист*: H_2SO_3 — сернистая кислота, H_2SnO_2 — оловянистая кислота, HNO_2 — азотистая кислота.

Названия кислот следует образовывать с приставками *мета* или *орто*, если это способствует уточнению формулы кислоты, например, ортомышьяковая H_3AsO_4, метамышьяковая $HAsO_3$.

Для обозначения степени окисления галогенов в кислотах используют следующие суффиксы: *н* для степени окисления +7; *новат* для степени окисления +5; *ист* для степени окисления +3 и *новатист* для степени окисления +1. Например, $HClO_4$ — хлорная кислота,

$HBrO_3$ — бромноватая кислота, HIO_2 — иодистая кислота, $HClO$ — хлорноватистая кислота.

Основания состоят из металла и одной или нескольких групп ОН. Основания, растворимые в воде, называются *щелочами.*

По русской номенклатуре названия оснований образуют с помощью слова *гидрат*, к которому добавляют название окисла [например, гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$, гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$]. По международной номенклатуре эти соединения соответственно носят названия — гидроксид железа (III), гидроксид железа (II).

В зависимости от числа гидроксильных групп основания делят на *однокислотные* и *многокислотные* ($NaOH$ — однокислотное основание, $Ca(OH)_2$ — двухкислотное основание).

Амфотерные гидроксиды проявляют кислотно-основную двойственность. С кислотами они взаимодействуют как основания

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

а с основаниями — как кислоты:

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Ввиду двойственного характера амфотерные гидроксиды имеют и два названия: например, $Zn(OH)_2$ (или H_2ZnO_2) — гидроксид цинка, или цинковая кислота; $Al(OH)_3$ (или H_3AlO_3) — гидроксид алюминия, или алюминиевая кислота.

Соли состоят из иона металла (остатка основания) и кислотного остатка. Они могут быть получены различными способами. Например, при взаимодействии кислот или кислотных оксидов с основанием или основным оксидом:

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + CaO = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$N_2O_5 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$N_2O_5 + CaO = Ca(NO_3)_2$$

Амфотерные гидроксиды образуют соли только с сильными кислотами и основаниями:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Продукты полного замещения атомов водорода в кислоте атомами металла называются *нормальными солями.*

В *русской номенклатуре* существует следующий порядок наименования нормальных солей: сначала называют кислоту с прибавлением слова *кислый*, а затем — металл: $CuSO_4$ — сернокислая медь, $Al(NO_3)_3$ — азотнокислый алюминий.

К названиям солей, содержащим металл с переменной валентностью, добавляют слова *закисный* (низшая валентность металла) и *окисный* (высшая валентность металла): $FeSO_4$ — закисное сернокислое железо, $Fe_2(SO_4)_3$ — окисное сернокислое железо; $Hg_2(NO_3)_2$ — закисная азотнокислая ртуть, $Hg(NO_3)_2$ — окисная азотнокислая ртуть.

Название солей бескислородных кислот состоит из названия неметалла, взятого в качестве прилагательного к названию металла, и названия самого металла, например, $AlCl_3$ — хлористый алюминий, CaS — сернистый кальций, $ZnBr_2$ — бромистый цинк. При этом если металл находится в низшей степени окисления, название образуют с помощью суффикса *ист*, если же в высшей — используют суффиксы *н* или *ов*. Например: $SnCl_2$ — хлористое олово, $SnCl_4$ — хлорное олово; $CuCl$ — хлористая медь, $CuCl_2$ — хлорная медь.

Можно также в названии соли указать число атомов галогена, приходящееся на один атом металла: $SnCl_2$ — двухлористое олово, $SnCl_4$ — четыреххлористое олово; $CuCl$ — однохлористая медь, $CuCl_2$ — двухлористая медь; $Fe(SCN)_2$ — двухроданистое железо, $Fe(SCN)_3$ — трехроданистое железо.

В основе *международной номенклатуры* солей лежат следующие принципы.

Если центральный атом кислоты является элементом I—VI групп, то степень окисления центрального атома, соответствующую номеру группы, обозначают суффиксом *ат*, который добавляют к корню латинского названия центрального атома кислоты, затем называют металл: K_3AlO_3 — ортоалюминат калия, KPO_3 — метафосфат калия, $BaSeO_4$ — селенат бария.

Для элементов IV—VI групп низшую степень окисления центрального атома кислоты обозначают суффик-

сом *ит*: K_2PbO_2 — плюмбит калия, $CsNO_2$ — нитрит цезия, $CaTeO_3$ — теллурит кальция.

В названиях солей кислородных кислот галогенов для обозначения степени окисления центрального атома кислоты применяют префиксы и суффиксы: *пер* и *ат* — для степени окисления +7, *ат* — для степени окисления +5, *ит* — для +3, *гипо* и *ит* — для +1: $KClO_4$ — перхлорат калия, $Ca(BrO_3)_2$ — бромат кальция; KIO_2 — иодит калия, $Ba(ClO)_2$ — гипохлорит бария.

Если металл проявляет две степени окисления, то последние указывают в скобках римскими цифрами: $FeSO_4$ — сульфат железа(II), $Fe_2(SO_4)_3$ — сульфат железа(III).

Названия солей бескислородных кислот также производят от латинских названий кислотообразующих элементов и заканчивают суффиксом *ид*, например: AuCl — хлорид золота(I), $AuCl_3$ — хлорид золота(III); $SnCl_2$ — хлорид олова(II), $SnCl_4$ — хлорид олова(IV).

Для многоосновных кислот, кроме нормальных, существуют и кислые соли (гидросоли). *Кислые соли* являются продуктом частичного замещения атомов водорода кислоты на металл [$NaHSO_4$, KH_2PO_4, $Ca(HCO_3)_2$]. В соответствии с двумя номенклатурами кислые соли называют следующим образом: $NaHSO_4$ — кислый сернокислый натрий, или гидросульфат натрия; KH_2PO_4 — однозамещенный фосфорнокислый калий, или дигидрофосфат калия; K_2HPO_4 — двузамещенный фосфорнокислый калий, или гидрофосфат калия; $Ca(HCO_3)_2$ — кислый углекислый кальций, или гидрокарбонат кальция.

Для двухосновной серной кислоты возможно существование двух кислотных остатков (SO_4^{2-} и HSO_4^-) а отсюда и двух видов солей: Na_2SO_4 — сернокислый натрий, или сульфат натрия; $NaHSO_4$ — кислый сернокислый натрий, или гидросульфат натрия (устаревшее название — бисульфат натрия). Двухосновная угольная кислота имеет два кислотных остатка (CO_3^{2-} и HCO_3^-) и, например, с кальцием образует соли: $CaCO_3$ — углекислый кальций, или карбонат кальция; $Ca(HCO_3)_2$ — кислый углекислый кальций, или гидрокарбонат кальция (устаревшее название — бикарбонат кальция). Трехосновная ортофосфорная (или фосфорная) кислота может иметь три кислотных остатка

(PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$) и три вида солей: Na_3PO_4 — фосфорнокислый натрий, или фосфат натрия; Na_2HPO_4 — двузамещенный фосфорнокислый натрий, или гидрофосфат натрия; NaH_2PO_4 — однозамещенный фосфорнокислый натрий, или дигидрофосфат натрия.

Кислые соли могут быть получены следующим образом:

1. Неполной нейтрализацией кислоты или кислотного оксида основанием:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

$$SO_2 + NaOH = NaHSO_3$$

2. Действием кислоты или кислотного оксида на нормальную соль той же кислоты:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Кислые соли сравнительно легко перевести в нормальные, например:

1) при взаимодействии со щелочью

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

2) при взаимодействии с другой солью, если образуется летучий продукт

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

3) при нагревании

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

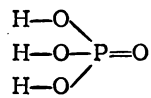
Основные соли (гидроксосоли) являются продуктом частичного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований на кислотные остатки.

У многокислотных оснований существует несколько остатков. Например, у $Al(OH)_3$ остатками являются: $Al(OH)_2^+$, $AlOH^{2+}$ и Al^{3+}. Для составления формул основных солей пишут сначала остаток основания и рядом с ним — кислотный остаток. После этого уравнивают их число таким образом, чтобы соль была электронейтральной. Например, требуется написать формулу основного карбоната меди. Остатком основания $Cu(OH)_2$ является $CuOH^{1+}$. Зная кислотность остатка основания и основность кислоты, составляют формулу основного карбоната меди: $(CuOH)_2CO_3$.

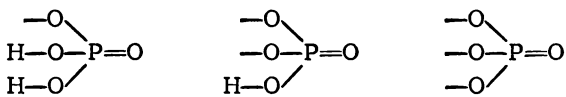
Для трех- и более кислотного основания возможно существование нескольких основных солей. Так, $Cr(OH)_3$ и HNO_3 образуют две основные соли. Для составления формул пишут основные остатки от $Cr(OH)_3$ и определяют их кислотности: $Cr(OH)_2^+$ и $Cr(OH)^{2+}$. Затем добавляют кислотные остатки: $Cr(OH)_2NO_3$ и $CrOH(NO_3)_2$.

Согласно двум существующим номенклатурам химических соединений, основные соли могут быть названы: $Cr(OH)_2NO_3$ — основной однозамещенный нитрат хрома, или нитрат дигидроксохрома; $CrOH(NO_3)_2$ — основной двузамещенный нитрат хрома, или нитрат гидроксохрома; $Al(OH)_2Cl$ — основной однозамещенный хлорид алюминия, или хлорид дигидроксоалюминия; $AlOHCl_2$ — основной двузамещенный хлорид алюминия, или хлорид гидроксоалюминия.

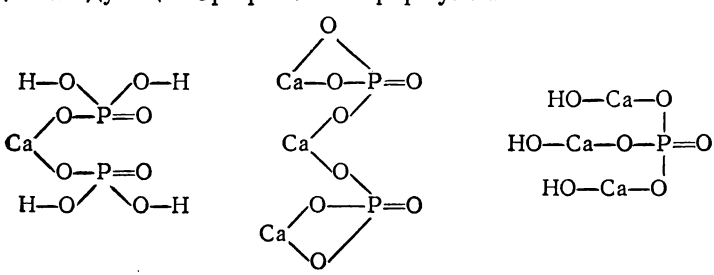
При составлении графических формул солей нужно отчетливо представлять себе графические формулы кислотных и основных остатков. Так, ортофосфорная кислота



может образовывать три кислотных остатка:



С остатками гидроксида кальция (Ca^{2+} и $CaOH^+$) ортофосфорная кислота может образовать соли, имеющие следующие графические формулы:



кислая соль | нормальная соль | основная соль

Ниже приведены названия некоторых наиболее распространенных солей:

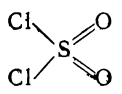
Название кислоты	Формула кислоты	Название нормальной соли
Азотная	HNO_3	Нитрат
Азотистая	HNO_2	Нитрит
Алюминиевая (ортоалюминиевая)	H_3AlO_3	Алюминат (ортоалюминат)
Борная (ортоборная)	H_3BO_3	Борат (ортоборат)
Бромоводородная	HBr	Бромид
Двухромовая	$H_2Cr_2O_7$	Дихромат
Иодоводородная	HI	Иодид
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикат
Марганцовая	$HMnO_4$	Перманганат
Метаалюминиевая	$HAlO_2$	Метаалюминат
Метаборная	HBO_2	Метаборат
Метафосфорная	HPO_3	Метафосфат
Мышьяковая	H_3AsO_4	Арсенат
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Арсенит
Ортофосфорная	H_3PO_4	Ортофосфат (фосфат)
Пирофосфорная	$H_4P_2O_7$	Пирофосфат
Серная	H_2SO_4	Сульфат
Сернистая	H_2SO_3	Сульфит
Угольная	H_2CO_3	Карбонат
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфит
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид
Хлороводородная	HCl	Хлорид
Хлорная	$HClO_4$	Перхлорат
Хлорноватая	$HClO_3$	Хлорат
Хлористая	$HClO_2$	Хлорит
Хлорноватистая	$HClO$	Гипохлорит
Хромовая	H_2CrO_4	Хромат
Хромистая (ортохромистая)	H_3CrO_3	Хромит (ортохромит)
Циановодородная (синильная)	HCN	Цианид

Галогенангидриды представляют собой продукты замещения гидроксильных групп кислородных кислот атомами галогенов.

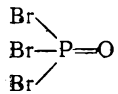
Для вывода формулы, например хлорангидрида угольной кислоты, в молекуле кислоты $HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ условно заменим гидроксильные группы на атомы хлора: $Cl—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl$.

Приведенное выше определение галогенангидридов предназначено только для вывода формул. Реальные же методы получения неорганических галогенангидридов являются специфическими для каждого отдельного представителя этого класса соединений. Существуют и неполные галогенангидриды, т. е. продукты частичного замещения гидроксильных групп кислородных кислот атомами галогенов, а также смешанные галогенангидриды, содержащие атомы различных галогенов.

Названия галогенангидридов кислот определяются названиями галогенов и кислот, производными которых являются рассматриваемые соединения. Так, галогенангидриды SO_2Cl_2, $POBr_3$ и BI_3 имеют следующие графические формулы и названия:



хлорангидрид серной кислоты



бромангидрид ортофосфорной кислоты

иодангидрид борной кислоты

Важным и общим для всех галогенангидридов химическим свойством является их необратимое взаимодействие с водой с образованием двух кислот: галогенводородной кислоты (HF, HCl, HBr, HI) и кислоты, производной которой является рассматриваемый галогенангидрид:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

$$POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr$$

$$BI_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HI$$

Глава I

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

СТРОЕНИЕ АТОМА

В связи с открытием катодных лучей (поток отрицательно заряженных частиц) и явления фотоэффекта (испускание металлами отрицательно заряженных частиц под действием света) во второй половине XIX в., появились высказывания о сложном строении атома. Эти открытия свидетельствовали о наличии в атомах электронов. Открытие радиоактивности химических элементов (α-, β- и γ-лучей) показало, что наряду с электронами атомы содержат материю, несущую положительный заряд. Указания на наличие в атомах положительно заряженных частиц были также получены при обнаружении каналовых лучей.

Одним из важных аргументов в пользу сложного строения атомов было открытие периодического закона Д. И. Менделеева:

> *Свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений находятся в периодической зависимости от атомных масс химических элементов.*

Логические рассуждения подсказывали, что если между химическими элементами, состоящими из атомов, существует взаимосвязь, то значит у атомов имеется что-то общее и, следовательно, они должны иметь сложное строение.

§ 5. Планетарная модель атома. Основоположником современного учения об атоме является английский физик Резерфорд, который убедительными опытами показал, что практически вся масса и положительно заряженная материя атома сконцентрированы в малой части его объема. Эту часть атома Резерфорд назвал *ядром*. Положительный заряд ядра компенсируется вращающимися вокруг него электронами. В этой модели атома электроны напоминали планеты солнечной систе-

мы, вследствие чего она и получила название планетарной. В дальнейшем Резерфорду удалось использовать опытные данные для расчета зарядов ядер. Они оказались равными порядковым номерам элементов в таблице Д. И. Менделеева. После работ Резерфорда и его учеников периодический закон Д. И. Менделеева получил более ясный смысл и несколько иную формулировку:

> *Свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.*

Простейшим атомным ядром является ядро атома водорода. Его заряд равен и противоположен по знаку заряду электрона, а масса — наименьшая из всех ядер. Ядро атома водорода было признано элементарной частицей, и в 1920 г. Резерфорд дал ему название *протон*, что значит первый. Масса протона равна приблизительно одной атомной единице массы (а. е. м.).

Однако массы всех атомов, кроме водорода, численно превышают заряды ядер атомов. Уже Резерфорд предполагал, что в ядрах помимо протонов должны находиться какие-то нейтральные частицы, обладающие определенной массой. Эти частицы обнаружены в 1932 г. Боте и Беккером. Чедвиг установил их природу и назвал *нейтронами*. Нейтрон — это незаряженная частица с массой, почти равной массе протона, т. е. также 1 а. е. м.

В 1932 г. советский ученый Д. Д. Иваненко и немецкий физик Гейзенберг независимо друг от друга разработали протонно-нейтронную теорию ядра, согласно которой ядра атомов состоят из протонов и нейтронов.

Рассмотрим строение атома какого-нибудь элемента, например натрия, с позиций протонно-нейтронной теории. Порядковый номер натрия в периодической системе 11, массовое число 23. В соответствии с порядковым номером заряд ядра натрия равен 11+. Следовательно, в атоме натрия имеется 11 электронов, сумма зарядов которых равна положительному заряду ядра. Если атом натрия потеряет один электрон, то положительный заряд ядра будет на единицу больше суммы отрицательных зарядов электронов (10), и атом натрия станет ионом с зарядом 1+. Заряд ядра атома равен сумме зарядов 11 протонов, находящихся в ядре, масса

которых равна 11 а. е. м. Так как массовое число натрия равно 23 а. е. м., то разность 23 — 11 = 12 определяет число нейтронов в атоме натрия.

Протоны и нейтроны называются *нуклонами* *. Ядро атома натрия состоит из 23 нуклонов, из которых 11 (порядковый номер натрия) — протоны и 12 — нейтроны. Общее число нуклонов в ядре пишут слева вверху от обозначения элемента, а число протонов (порядковый номер элемента) — слева внизу, например $^{23}_{11}Na$.

Все атомы данного элемента имеют одинаковый заряд ядра, т. е. одинаковое число протонов в ядре. Число нейтронов в ядрах атомов элемента может быть различным. Атомы, имеющие в ядрах одинаковое число протонов и различное число нейтронов, называются *изотопами*. Например, природный кислород состоит из трех изотопов — $^{16}_{8}O$ [99,76% (ат.)], $^{17}_{8}O$ [0,04% (ат.)], $^{18}_{8}O$ [0,20% (ат.)].

Атомы различных элементов, ядра которых содержат одинаковое число нуклонов, называются *изобарами*. Например, $^{112}_{48}Cd$ и $^{112}_{50}Sn$ — изобары.

§ 6. Радиоактивность. Ядерные реакции. Радиоактивность — это самопроизвольное превращение атомов одного химического элемента в атомы другого элемента, сопровождающееся испусканием (излучением) квантов энергии, элементарных частиц или ядер. Радиоактивность химических элементов является следствием неустойчивости ядер. В настоящее время известно несколько видов радиоактивных излучений. Чаще всего встречаются следующие:

1. Альфа-излучение — это поток α-частиц, которые являются ядрами атома гелия. Заряд α-частицы равен 2+, а масса составляет приблизительно 4 а. е. м. Таким образом, при испускании α-частицы ядро атома теряет массу, равную 4 а. е. м., и понижает положительный заряд на две единицы.

2. Бета-излучение — это поток β-частиц, которые являются электронами. С точки зрения протонно-нейтронной теории строения атомных ядер, испускание электронов является следствием превращения внутриядерных нейтронов в протон. Поскольку масса электрона со-

* *Нуклеус* по-латыни означает «ядро».

ставляет примерно 1/2000 массы нуклона, то при испускании электрона масса ядра практически не изменяется. Заряд же ядра при этом увеличивается на единицу.

3. Гамма-излучение — это поток фотонов (квантов энергии). При γ-излучении атомное ядро не изменяет ни заряда, ни массы. γ-Излучение является следствием перехода атомного ядра из возбужденного состояния в энергетически более устойчивое. Возбужденным ядро бывает после испускания α- или β-частицы. β-Распад ядер, как правило, сопровождается γ-излучением. α-Излучение сопровождается последующим γ-излучением гораздо реже. Значительно реже встречаются другие виды радиоактивного распада, и мы не будем на них останавливаться.

В 1913 г. Фаянс и независимо от него Содди сформулировали *правило смещения* при радиоактивном распаде. Согласно этому правилу, α-распад приводит к возникновению атома химического элемента, располагающегося в периодической системе Д. И. Менделеева на две клетки левее по отношению к исходному. Действительно, α-распад приводит к понижению положительного заряда ядра и порядкового номера на две единицы. β-Распад способствует повышению заряда ядра и, следовательно, порядкового номера образующегося элемента на единицу. Образующийся элемент находится на одну клетку правее по сравнению с исходным. γ-Излучение не приводит к превращению одних элементов в другие. Например, атом радия, излучая α-частицы, превращается в радон. Легко вычислить порядковый номер и массовое число радона:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{222}_{86}\mathrm{Rn}$$

Природная смесь изотопов калия содержит β-радиоактивный $^{40}_{19}\mathrm{K}$. При его распаде получается соответствующий изотоп:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \longrightarrow \beta + {}^{40}_{20}\mathrm{Ca}$$

Имеется четыре группы (ряда) генетически связанных радиоактивных изотопов, в которых каждый последующий возникает в результате радиоактивного распада предыдущего. Эти радиоактивные ряды обнаружены при изучении природной радиоактивности тяжелых элементов с порядковыми номерами 81 и выше. На рис. 3

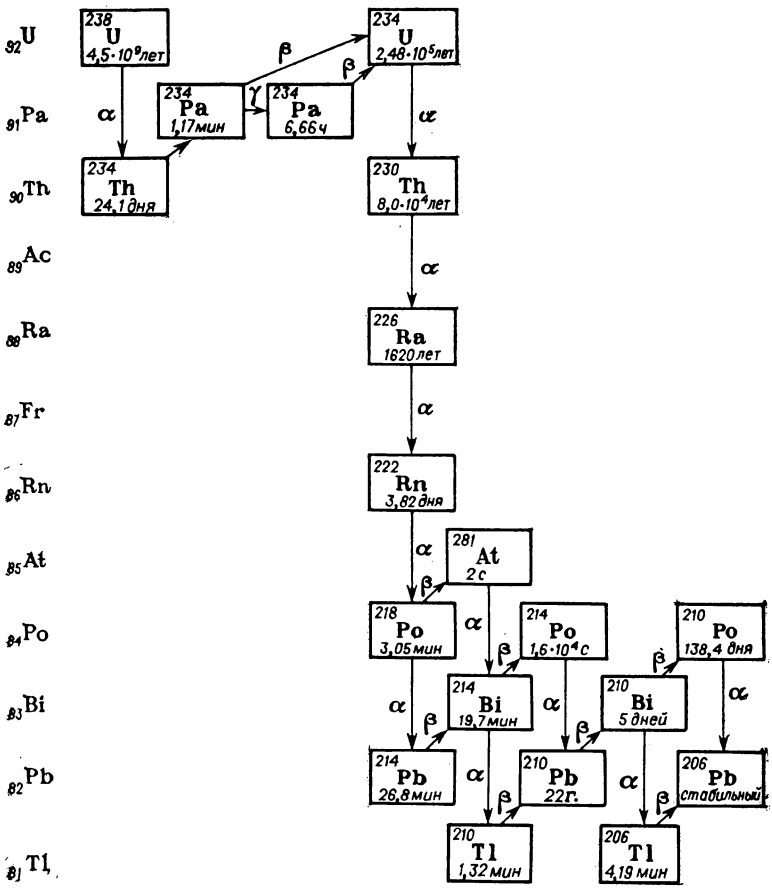


Рис. 3. Радиоактивный ряд урана.

приведен радиоактивный ряд урана. Скорость радиоактивного распада характеризуется периодом полураспада, т. е. временем, за которое распадается половина первоначального числа атомов. На рис. 3 наряду с типом распада указаны периоды полураспадов. Исторически не сразу установлено, что в результате радиоактивного распада получаются изотопы известных элементов. Поэтому многие из продуктов распада, входящих в ряд урана, имели свои обозначения.

Правило смещения позволило в свое время связать радиоактивные ряды с периодической системой Д. И. Менделеева, предсказать существование еще неизвестных радиоэлементов, дать химическую характеристику быстро превращающихся радиоэлементов.

Ученые считают, что радиоактивность играет важную роль в тепловом балансе нашей планеты. За счет радиоактивного распада радия, урана, тория и калия температура слоев Земли, уходящих вглубь, возрастает в среднем на один градус на каждые 100 м. Слой повышенной радиоактивности земной коры имеет толщину в несколько километров.

Ядерные реакции. В ядерной реакции происходит превращение ядер, обусловленное их взаимодействием с элементарными частицами или с другими ядрами. На практике ядерные реакции осуществляются, как правило, путем бомбардировки более тяжелых ядер пучками более легких ядер или же элементарных частиц. В настоящее время ученые и инженеры широко используют ядерные реакции для получения редко встречающихся в природе изотопов известных элементов и для синтеза новых химических элементов.

Запись уравнений ядерных реакций напоминает запись уравнений химических реакций. В левой части пишут вступающие в реакцию ядра, а в правой — продукты ядерной реакции. Например, при облучении ядер атомов азота $^{14}_{7}N$ ядрами гелия $^{4}_{2}He$ (α-частицы) получается неустойчивое ядро $^{18}_{9}Э$, которое вскоре выбрасывает протон $^{1}_{1}p$. Нетрудно определить, ядро какого элемента образуется в результате этой реакции:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{17}_{8}O$$

Природа элемента характеризуется порядковым номером, т. е. числом протонов в его ядре. В данной реакции получается элемент с порядковым номером 8, т. е. кислород. Массовое число этого изотопа равно 17. В природном кислороде содержится всего 0,04% этого изотопа.

В лабораторной практике нейтроны получают в источнике, приготовленном смешиванием какого-либо соединения бериллия с радиоактивным элементом,

испускающим α-частицы. Ядерную реакцию в данном случае можно изобразить следующим образом:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n$$

С начала 40-х годов путем ядерных реакций стали получать транс-урановые элементы. Первым таким элементом был изотоп нептуния-239, полученный бомбардировкой урана-238 дейтронами * высокой энергии по реакции:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{1}p$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + \beta$$

Ядерное горючее — плутоний-239 — производят в ряде стран в больших количествах, измеряемых тоннами. Его получают в атомных реакторах при взаимодействии медленных нейтронов с ураном-238. Образующийся в результате этой реакции неустойчивый изотоп урана-239, испуская β-частицы, превращается в нептуний-239. Последний также β-радиоактивен и вследствие распада приводит к образованию плутония-239. Соответствующие ядерные реакции могут быть записаны следующим образом:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow \beta + {}^{239}_{93}\mathrm{Np}$$

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow \beta + {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

Искусственная радиоактивность. Бомбардировкой ядрами или элементарными частицами можно превратить устойчивые атомы в радиоактивные. На ранней стадии изучения ядерных реакций единственным источником бомбардирующих ядер служил поток α-частиц, получающийся в результате распада естественных радиоактивных элементов. С развитием ускорительной техники (циклотронов, синхрофазотронов и др.) появились широкие возможности для получения искусственных радиоактивных изотопов. В настоящее время в ряде стран, в том числе и в СССР, существует разви-

---

* *Дейтроны* — это ядра тяжелого изотопа водорода $^{2}_{1}\mathrm{D}$ (дейтерия), которые состоят из одного протона и одного нейтрона.

тое производство радиоактивных изотопов, которые широко используются в современной науке и технике.

β-Радиоактивный изотоп водорода — тритий — получают в промышленных масштабах путем бомбардировки бериллия ядрами дейтерия по реакции:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \longrightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{3}_{1}\mathrm{T}$$

Большое практическое применение находит радиоактивный изотоп углерода-14. Его получают при облучении азота нейтронами по реакции:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{14}_{6}\mathrm{C}$$

Радиоактивные изотопы $^{3}_{1}\mathrm{T}$ и $^{14}_{6}\mathrm{C}$ («меченые» атомы) позволили решить многие вопросы механизма органических реакций. Метод «меченых» атомов сыграл важную роль не только в химии, но и в биологии, медицине, сельском хозяйстве и многих отраслях промышленности.

§ 7. Модель атома Бора. Планетарная модель атома Резерфорда отражала ту очевидную истину, что основная масса атома содержится в ничтожно малой части объема — атомном ядре, а в остальной части объема атома распределены электроны. Однако характер движения электрона по орбите вокруг ядра атома противоречит теории движения электрических зарядов — электродинамике.

Во-первых, по законам электродинамики электрон, вращающийся вокруг ядра, должен в результате потери энергии на излучение упасть на ядро. Во-вторых, при приближении к ядру длины волн, излучаемых электроном, должны непрерывно изменяться, образуя сплошной спектр. Однако атомы не исчезают, значит электроны не падают на ядро, а спектр излучения атомов не является сплошным.

Если металл нагреть до температуры испарения, то его пар начнет светиться, причем пар каждого металла имеет свой цвет. Разложенное призмой излучение пара металла образует спектр, состоящий из отдельных светящихся линий (рис. 4). Такой спектр называется линейчатым. Каждая линия спектра характеризуется определенной длиной волны или определенной частотой

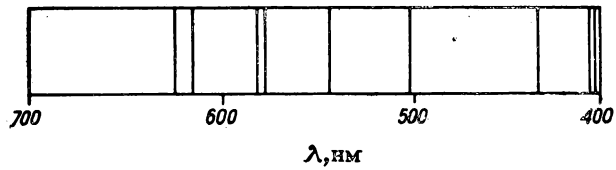


Рис. 4. Участок спектра атома ртути.

электромагнитного излучения. Длины волн в настоящее время измеряют в нанометрах (1 нм $= 10^{-9}$ м) *.

В 1905 г. Эйнштейн, объясняя явление фотоэффекта (испускание электронов металлами под действием света), высказал предположение, что свет распространяется в виде фотонов, энергия которых E связана с длиной волны света λ и частотой ν соотношением

$$E = h\frac{c}{\lambda} = h\nu$$

где c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/с); h — постоянная Планка ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Таким образом, каждую линию линейчатого спектра создают фотоны с одинаковой энергией. Следовательно, атомы излучают энергию в виде фотонов или квантов энергии, которые для каждого вида атомов имеют вполне определенные значения.

Датский физик Бор в 1903 г. внес в планетарную модель атома Резерфорда квантовые представления и объяснил происхождение линейчатых спектров атомов. Его теория строения атома водорода основывается на двух постулатах **.

Первый постулат. *Электрон вращается вокруг ядра, не излучая энергии, по строго определенным стационарным орбитам, удовлетворяющим теорию квантов* ***. На каждой из этих орбит электрон обладает определенной энергией. Чем дальше от ядра располо-

* В литературе до 1975—1976 гг. часто использовали единицу измерения, называемую ангстремом (Å), 1 Å $= 10^{-8}$ см (или 10^{-10} м).

** Постулат — это не самоочевидное суждение, но принимаемое в качестве исходного положения без доказательств.

*** Квантовая теория разработана незадолго до этого Планком, который считал, что наряду с пределами делимости вещества и электричества существует и предел делимости энергии — квант энергии.

жена орбита, тем большей энергией обладает находящийся на ней электрон.

Движение какого-либо объекта вокруг центра в классической механике определяется моментом количества движения mvr (где m — масса движущегося объекта, v — скорость движения объекта, r — радиус круга). Согласно квантовой механике, энергия этого объекта может иметь только определенные значения, т. е. изменяться скачками. Бор считал, что момент количества движения электрона в атоме водорода может быть равен только целому числу квантов действия $(h/2\pi)$, т. е. произведение mvr может быть равно $\frac{h}{2\pi}$; $2\frac{h}{2\pi}$; $3\frac{h}{2\pi}$ или $n\frac{h}{2\pi}$ (где n — натуральное число). По-видимому, это соотношение было догадкой Бора, позднее оно выведено математически французским физиком де Бройлем.

Таким образом, математическим выражением первого постулата Бора является равенство

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad (1)$$

т. е. угловой момент количества движения электрона не может изменяться непрерывно, а изменяется определенными порциями (скачками).

В соответствии с уравнением (1) минимальный радиус орбиты электрона, а следовательно, и минимальная потенциальная (и полная) энергия электрона соответствует значению n, равному единице. Состояние атома водорода, которое отвечает значению $n = 1$, называется *нормальным* или *основным*. Атом водорода, электрон которого находится на любой другой орбите, соответствующей значениям $n = 2, 3, 4, \ldots$, называется *возбужденным*.

В уравнение (1) в качестве неизвестных входят скорость электрона и радиус орбиты. Если составить еще одно уравнение, в которое войдут v и r, то можно вычислить значения этих важных характеристик электрона в атоме водорода. Такое уравнение получается при учете равенства центробежной и центростремительной сил, действующих в системе ядро атома водорода — электрон.

Центробежная сила равна mv^2/r. Центростремительная сила, которая определяет притяжение электрона к ядру, по закону Кулона составляет $\frac{e_1 e_2}{r^2}$ (где e_1 — заряд электрона; e_2 — заряд ядра). С учетом равенства зарядов электрона и ядра в атоме водорода можно написать:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r} \tag{2}$$

Решая систему уравнений (1) и (2) относительно v и r, находим

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} n^2 \tag{3}$$

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} \frac{1}{n} \tag{4}$$

Уравнения (3) и (4) дают возможность вычислить радиусы орбит и скорости электрона для любого значения n. При $n = 1$ радиус первой орбиты атома водорода — боровский радиус — равен 0,053 нм. Скорость движения электрона на этой орбите составляет 2200 км/с. Уравнения (3) и (4) показывают, что радиусы орбит электрона атома водорода относятся друг к другу как квадраты натуральных чисел, а скорости движения электрона уменьшаются с увеличением n.

Второй постулат. *При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или излучает квант энергии.* При возбуждении атома, т. е. при перемещении электрона с ближней к ядру орбиты на более удаленную, происходит поглощение кванта энергии и, наоборот, при переходе электрона с дальней орбиты на ближнюю происходит излучение кванта энергии $(E_2 - E_1) = h\nu$ (рис. 5). После нахождения радиусов орбит и энергии электрона на них Бор рассчитал энергию фотонов и соответствующие им линии в линейчатом спектре водорода, что соответствовало экспериментальным данным.

Число n, определяющее размеры радиусов квантованных орбит, скорости движения электронов и их энергию, названо *главным квантовым числом.* В дальнейшем Зоммерфельд усовершенствовал теорию Бора. Он предположил, что в атоме могут быть не только круговые,

но и эллиптические орбиты электронов, и на основании этого объяснил происхождение тонкой структуры спектра водорода.

Однако теория строения атома Бора — Зоммерфельда соединяла в себе классические и квантовомеханические представления и, таким образом, была построена на противоречиях. Основные недостатки теории Бора — Зоммерфельда заключаются в следующем:

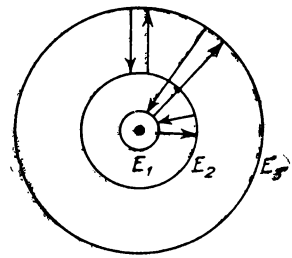


Рис. 5. Схема перехода электрона.

1. Теория неспособна объяснить все детали спектральных характеристик атомов.

2. Она не дает возможности количественно рассчитать химическую связь даже в такой простой молекуле, как молекула водорода.

§ 8. Корпускулярно-волновые свойства микромира. Законы, описывающие движение электронов и других частиц с малой массой (микрообъектов), отличаются от законов, определяющих движение тел, видимых невооруженным глазом (макрообъектов).

В основе современной теории движения микрообъектов лежит представление об их двойственной природе. Установлено, что микрообъекты ведут себя и как частицы, и как волны.

Волновые и корпускулярные свойства света. Впервые двойственная природа микрообъектов установлена для света. С одной стороны, для него характерны явления *интерференции* и *дифракции*, что присуще любому волновому процессу. С другой стороны, имеются факты, которые указывают на корпускулярные свойства света. К ним относится *фотоэффект* — явление испускания металлами и полупроводниками электронов под действием света, открытое в 1889 г. А. Г. Столетовым.

Волновая теория света неспособна объяснить явление фотоэффекта, которое, в частности, описывается следующими законами:

1. Число электронов, освобождаемых светом в единицу времени, прямо пропорционально световому потоку.

2. Скорость вылетающих электронов не зависит от силы источника света и определяется исключительно частотой действующего света и родом материала.

С точки зрения волновой теории света, чем большей силой обладает источник, тем больше должна быть амплитуда излучаемой световой волны и, следовательно, тем больше и энергия, которую может получить вылетающий электрон. Опытные же данные говорят

о том, что скорости электронов, выбиваемых светом, не зависят от силы источника света. Они определяются лишь длиной волны или частотой света. В 1905 г. Эйнштейн вывел уравнение, описывающее явление фотоэффекта: $h\nu = A + \frac{mv^2}{2}$, где A — работа выхода электронов из данного материала; m — масса электрона; v — его скорость. Это уравнение показывает, что если излучение состоит из квантов, то электроны поглощают кванты и приобретают их энергию. Если эта энергия больше работы выхода электрона из материала, то электроны вылетают и их энергия уменьшается на A. Оставшаяся часть энергии является кинетической энергией электрона. При большей интенсивности света большее число электронов получает энергию, но порция энергии остается неизменной и равной $h\nu$. Таким образом, законы фотоэффекта хорошо объясняются с позиций корпускулярной природы света.

Корпускулярные и волновые свойства частиц. В 1924 г. де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа свойственна не только фотонам, но и любым другим материальным телам. Он считал, что движение любой частицы можно рассматривать как волновой процесс. Аналогично свету, для него должно быть справедливо соотношение: $\lambda = h/mv$, где m — масса частицы; v — ее скорость. Эти волны для материальных частиц получили название *волн де Бройля*. Предположение де Бройля подтверждено на опыте. В 1927 г. Девиссон и Джермер в США, а в СССР П. С. Тартаковский наблюдали дифракцию электронов, используя в качестве дифракционной решетки кристалл или пластинку хлорида натрия. В настоящее время дифракция электронов и нейтронов является важным инструментом экспериментального исследования.

Чтобы оценить порядок длины волны λ, связанной с движущейся микрочастицей, вычислим ее для электрона (масса его $9{,}11 \cdot 10^{-31}$ кг), движущегося со скоростью 2200 км/с или $2{,}2 \cdot 10^6$ м/с:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{34-}}{9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 2{,}2 \cdot 10^6} = 3{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0{,}33 \text{ нм}$$

Вычисленная длина волны равняется длине окружности первой боровской орбиты с $r_Б = 0{,}053$ нм.

По де Бройлю, волновые свойства электрона в атоме проявляются в том, что длина волны, характеризующая движение электрона, должна укладываться на длине орбиты целое число раз, т. е. $2\pi r = n\lambda$ (рис. 6). Решая это уравнение совместно с уравнением $\lambda = h/mv$, приходим к уравнению Бора (1).

В нашем изложении, по-видимому, более важно отметить, что длины волн электрона в атоме имеют один порядок с размерами атома, т. е. движение электрона в атоме можно описывать с позиции его волновых свойств.

Принцип неопределенности. Гейзенберг подошел к критике планетарной модели Бора с позиций коренного различия макро- и микрообъектов и наблюдения за ними.

Определить положение и скорость макрообъекта можно визуальным наблюдением. При этом носителем информации является отраженный от объекта свет. В обычной практике свет не влияет на

положение и скорость объекта, например, футбольного мяча или автомобиля, так как действие света на столь большие массы ничтожно. Но если мы попытаемся с помощью фотонов наблюдать за электроном, то в результате взаимодействия фотона с электроном движение электрона — скорость и направление — существенно изменяется. Таким образом, определив положение, мы не в состоянии будем определить скорость — электрон ее уже изменил.

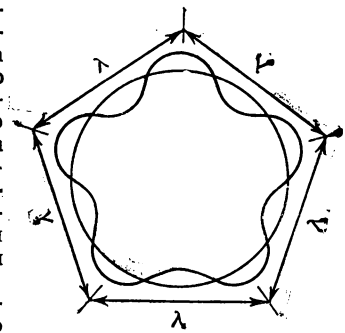


Рис. 6. Электронная волна.

Можно было бы попытаться наблюдать за электроном с помощью фотонов инфракрасной области спектра, которые имеют очень малую энергию. Тогда, в принципе, мы смогли бы определить скорость. Однако вследствие того, что чувствительность приборов тем меньше, чем больше длина волны света, мы не сможем точно определить положение электрона. И действительно, инфракрасное излучение имеет длины волн порядка нескольких десятков тысяч нанометров, а размер электрона—примерно в 10 000 раз меньше.

Гейзенберг вывел соотношение неопределенности

$$\Delta p \, \Delta x \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

где Δp — неопределенность (ошибка) в значении импульса объекта или его количества движения; Δx — неопределенность (ошибка) в положении электрона.

Так, если положение электрона будет определено с точностью 10^{-10} см, то неопределенность в скорости составит 58 000 км/с (это при скорости электрона в 2000 км/с).

Следует отметить, что принцип неопределенности нужно понимать не как нашу неспособность точно измерить определенные величины, а как реальное свойство движущихся объектов, траектория которых не представляет собой прямых или плавно искривленнвх линий, а имеет некий волновой характер и иможет быть описана уравнениями волнового движения.

Вероятностная модель атома. Важнейшим следствием применения принципа неопределенности к описанию физических процессов в атоме является невозможность оперировать точными координатами электрона в каждый данный момент. Неопределенность положения и скорости электрона столь велика, что необходимо вообще отказаться от анализа траектории его движения. Однако имеется возможность использовать подход вероятностного описания атома.

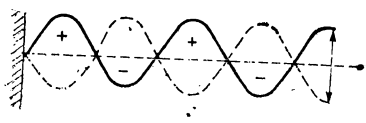


Рис. 7. Схема стоячей волны.

Вероятностные закономерности широко используются на практике. В этих случаях отказываются от рассмотрения поведения единичного объекта. Взамен этого изучают поведение большой совокупности объектов, которая и определяет условия поведения системы в целом. Примерами таких систем являются: общий поток пассажиров, когда изучается не путь следования каждого пассажира, а интенсивность потока в данном направлении; давление газа на стенки сосуда, когда характеристики движения одной молекулы могут быть весьма различными в каждый момент времени, а поведение большой совокупности молекул зависит лишь от температуры и числа частиц в единице объема.

Аналогично для характеристики поведения электрона в поле атомного ядра может оказаться существенным не положение электрона по отношению к трем координатам, а только вероятность нахождения электрона в определенном объеме атома.

Уравнение Шредингера. Де Бройль своими работами положил начало квантовой или волновой механике, описывающей движение микрочастиц. Основой и началом современной теории строения атома явилось *квантово-механическое описание атома Шредингером.* Он предложил метод выражения законов движения частиц, встречающихся в теории атомов и молекул.

Электронную волну можно сравнить со *стоячей волной*, которая возникает, например, на веревке, если один из ее концов закреплен, а другому сообщается движение вверх и вниз в одной плоскости (рис. 7). Для стоячей волны характерно вынужденное движение, при котором максимумы и минимумы амплитуды волны, чередуясь, располагаются в одной плоскости, но в противоположных направлениях. На половине пути между максимумом и минимумом амплитуда равна нулю. Эта точка называется *узлом.* Направление волны при переходе через узел меняется. Следовательно, изменяется и знак волны. Поскольку стоячая волна движется только в одной плоскости, то ее амплитуда является функцией только одной координаты.

Электронные волны могут распространяться в любых плоскостях, и поэтому их амплитуда является функцией трех координат $\psi(x, y, z)$. Эту функцию принято называть *волновой функцией.* Шредингер вывел уравнение, которое связывает энергию электронной системы с волновой функцией. Волновое уравнение Шредингера для

движения одной частицы, например электрона в атоме водорода, в общем виде выглядит следующим образом

$$-\frac{h}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi$$

где U — потенциальная энергия электрона; E — полная энергия электрона.

Не выясняя математического смысла уравнения Шредингера, отметим его особенности.

1. Уравнение имеет решения только при некоторых определенных значениях энергии электрона. Квантовый характер поведения электрона в атоме вытекает как следствие решения уравнения, использующего волновые характеристики движения электрона.

2. Решения уравнения показывают вероятности нахождения электрона в той или иной точке пространства вокруг ядра атома и никак не связывают эту вероятность с траекторией движения электрона. Решение уравнения для многоэлектронных систем сложно; в настоящее время его можно точно решить только для атома водорода (и водородоподобных, т. е. одноэлектронных частиц, например He^+, Li^{2+} и т. д.).

В уравнении Шредингера волновая функция ψ имеет ограниченный физический смысл, но, что важно, ψ^2 является мерой вероятности нахождения электрона в некотором объеме на расстоянии r от ядра. Функция $4\pi r^2\psi^2$ определяет вероятность нахождения электрона в некотором шаровом слое ($4\pi r^2$ — поверхность шара радиусом r) на расстоянии r от ядра. Максимум этой функции для электрона с наименьшей энергией находится в атоме водорода на расстоянии боровского радиуса от ядра.

Часто удобно рассматривать электрон как бы размазанным по атому в виде электронного облака. Функция ψ^2 является мерой электронной плотности в данном объеме. Представление электрона в виде электронного облака с плотностью в каждой точке, пропорциональной ψ^2, весьма распространено и полезно. В вероятностной модели атома исчезает смысл орбиты, на которой находится электрон. Взамен ее мы будем иметь дело с электронной плотностью, «размазанной» в пространстве атома. Фигуру, образованную «размазанным» электроном, в дальнейшем будем называть *орбиталью*. Под

орбиталью можно понимать пространство, заключающее 90% электронного облака. Орбиталь может быть получена в результате решения волнового уравнения Шредингера в виде волновой функции ψ. Поэтому орбиталь (волновая функция) при переходе через узел меняет знак.

Чрезвычайно важной характеристикой орбитали является вид ее симметрии. Орбитали с шаровой симметрией называются *s*-орбиталями, а в виде гантелей с осевой симметрией — *p*-орбиталями. Более сложный вид имеют *d*- и *f*-орбитали.

Из решения уравнения Шредингера следует, что на электронном уровне может быть одна *s*-, три *p*-, пять *d*- и семь *f*-орбиталей. Оси трех *p*-орбиталей расположены под углом 90° друг к другу.

Дискретные квантовые состояния электрона в атоме проявляются в различии форм орбиталей и отсутствии промежуточных форм между ними, в определенном расположении орбиталей в пространстве, когда некоторые направления предпочтительно заполняются электронами, тогда как другие пустуют.

Квантовые характеристики состояний электрона в атоме (квантовые числа). Формы орбиталей обусловливаются различием характера движения электрона. Отсутствие промежуточных форм, например между *s*- и *p*-орбиталями, свидетельствует о скачкообразном переходе электрона из одного состояния в другое или, другими словами, о различных квантовых состояниях электрона на различных орбиталях.

Существует система квантовых характеристик электрона (квантовые числа), которая определяет состояние электрона в атоме.

Главное квантовое число. Энергию электрона и размер электронного облака определяет величина *n*. Чем больше *n*, тем больше размер электронного облака и больше энергия электрона. Главное квантовое число может принимать любые целочисленные значения — 1, 2, 3, 4 и т. д.

Орбитальное квантовое число. Изучение атомных спектров показало, что отдельные спектральные линии также носят сложный характер. Они состоят из тонких, близко расположенных друг к другу, отдельных линий.

Помня, что любая линия в спектре возникает при определенных квантовых переходах электрона, можно допустить, что энергетические уровни представляют собой совокупность некоторых энергетических подуровней.

Энергия электрона зависит не только от его расстояния от ядра, но и от момента количества движения, определяемого произведением mvr. Орбитальный момент количества движения электрона также подчиняется законам квантования, т. е. он принимает не любые, а только вполне определенные значения. Орбитальный момент количества движения электрона определяется квантовым числом l, которое называется орбитальным квантовым числом. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Каждому из этих значений l соответствует определенный орбитальный момент количества движения электрона. В свою очередь, каждому орбитальному моменту количества движения соответствует определенная форма орбитали.

Таким образом, для первого энергетического уровня $(n=1)$ возможен только один подуровень с $l=0$. Для электронного уровня с $n=2$ возможны два подуровня: с $l=0$ и $l=1$. Для уровня с $n=3$ возможны три подуровня: с $l=0$, $l=1$ и $l=2$. Число возможных энергетических подуровней строго определенно и численно равно главному квантовому числу.

Квантовые подуровни с $l=0, 1, 2, 3 \ldots$ принято обозначать буквами и соответственно называть *s*-, *p*-, *d*-, *f*-состояниями, а электроны, находящиеся в этих состояниях, *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронами. Решение уравнения Шредингера показывает (рис. 8), что *s*-электроны $(l=0)$ занимают орбитали в форме шара, *p*-электроны $(l=1)$ — в форме гантели, *d*-электроны — в форме розетки или сложной гантели, а *f*-электроны образуют еще более сложные облака.

Энергетические состояния электрона обозначают цифровым и буквенным способами. Главное квантовое число обозначают цифрой, стоящей перед буквой, которая определяет побочное квантовое число. Например, электрон в атоме водорода может находиться в состоянии $2s$. Это означает, что он находится на втором энергетическом уровне в *s*-состоянии, т. е. форма его электронного облака — шар. Состояние электрона $3p$ показывает, что он находится на третьем энергетическом

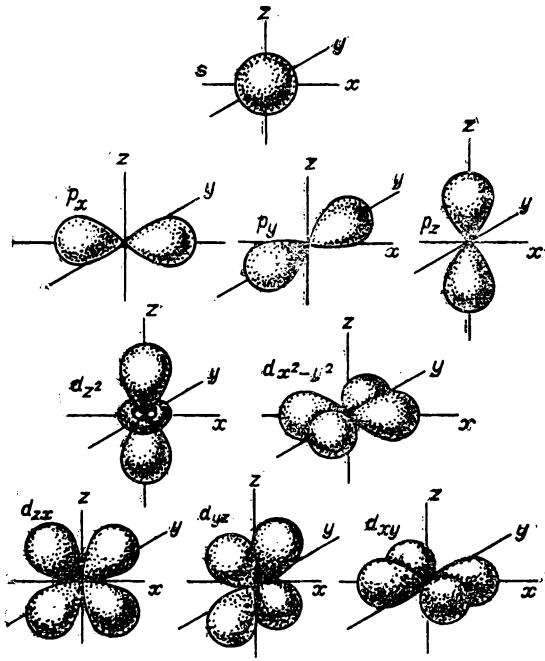


Рис. 8. Формы электронных орбиталей для различных состояний электронов в атомах.

уровне в *p*-состоянии, т. е. форма его электронного облака — гантель.

Магнитное квантовое число. Если изучать спектр атомов водорода, помещенных во внешнее магнитное поле, то можно заметить дальнейшее расщепление спектральных линий. Из этого следует, что в магнитном поле, в свою очередь, происходит расщепление энергетических подуровней. Из курса физики известно, что движение электрона (электрический ток!) по некоторому контуру создает магнитное поле, причем линия, соединяющая северное и южное направления этого поля, расположена перпендикулярно к плоскости контура. Орбитальный момент количества движения неразрывно связан с магнитным полем движущегося электрона, поэтому и магнитные характеристики движения электрона должны быть связаны с орбитальным квантовым числом l.

Энергия электрона зависит от расположения орбитали по отношению к внешнему магнитному полю. Она определяется взаимодействием магнитных полей и квантуется, т. е. изменяется скачками. Вследствие этого орбитали располагаются в пространстве только определенным образом. Так, *p*-орбитали, имеющие форму гантелей, располагаются перпендикулярно друг к другу по осям декартовых координат. В соответствии с направлением координат *p*-орбитали обозначаются p_x, p_y, p_z (см. рис. 8).

В квантовой механике число различных расположений орбиталей в пространстве определяется магнитным квантовым числом m_l. Для каждого данного значения побочного квантового числа l магнитное квантовое число принимает все целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая 0. Так, если $l = 0$, то и m_l может быть равно только 0, т. е. в каждом слое *s*-орбиталь занимает только одно положение и может быть только одна. Если $l = 1$, m_l принимает значения $+1$, 0, -1, т. е. в слое может быть три *p*-орбитали. Если $l = 2$, m_l принимает значения $+2$, $+1$, 0, -1, -2 и, следовательно, *d*-орбиталей может быть пять. В соответствии с пространственной конфигурацией их обозначают: d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{zx}, d_{zy} и d_{xy} (см. рис. 8). При $l = 3$ m_l принимает значения $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1, -2, -3. Следовательно, *f*-орбиталей семь.

Спиновое квантовое число. Кроме орбитального момента количества движения, электрон обладает собственным моментом количества движения в результате вращения вокруг своей оси. Это движение носит название «спина». Как и всякому другому движению, ему соответствует момент количества движения. Спин электрона грубо можно представить как его вращение вокруг собственной оси по часовой стрелке или против нее. Спиновый момент количества движения электрона квантуется и может принимать два значения, которые обозначают $+1/2$ и $-1/2$ или просто $+$ и $-$. Спиновое квантовое число s является четвертым квантовым числом.

Энергетические состояния электрона в атоме водорода. В атоме водорода имеется один электрон. В основном состоянии он характеризуется следующим набором квантовых чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = +1/2$ или $-1/2$. При возбуждении

электрона главное квантовое число может принимать значения 2, 3, 4 и т. д. В табл. 1 приведены все возможные электронные состояния, соответствующие главным квантовым числам от 1 до 5.

Таблица 1

Возможные состояния электрона в атоме водорода

Квантовые числа				Число состояний электрона	Квантовое состояние электрона	Общее число состояний электрона
главное n	побочное l	магнитное m_l	спиновое s			
1	0	0	$+-$	2	s	2
2	0	0	$+-$	2	s	8
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
3	0	0	$+-$	2	s	
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	18
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	
4	0	0	$+-$	2	s	
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	32
	3	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+-$	14	f	
5	0	0	$+-$	2	s	
	1	$+1, 0, -1$	$+-$	6	p	
	2	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+-$	10	d	
	3	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+-$	14	f	50
	4	$+4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4$	$+-$	18	g	

При точном решении уравнения Шредингера удается вычислить энергию электрона, соответствующую каждому электронному состоянию. Электронные состояния, отвечающие определенным значениям n, l и m_l, иногда обозначают ячейкой. Таких состояний два, и они отличаются лишь спиновыми квантовыми числами. Ячейка является символическим изображением определенной орбитали.

§ 9. Многоэлектронные атомы. Для атома водорода возможно точное решение уравнения Шредингера. На

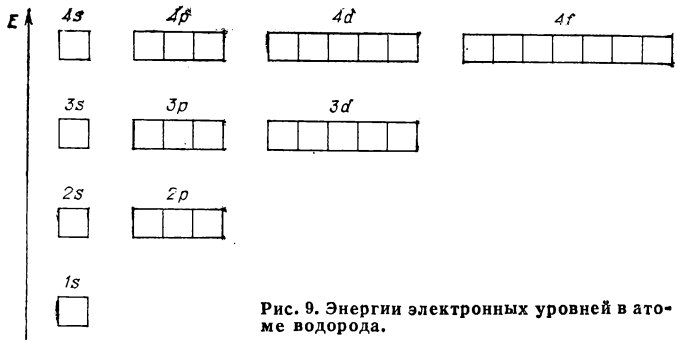


Рис. 9. Энергии электронных уровней в атоме водорода.

рис. 9 изображена схема состояний электрона в атоме водорода для главных квантовых чисел от 1 до 4. В пределах одного и того же главного квантового числа электронные состояния (*s*, *p* и *d*) атома водорода вырождены, т. е. они имеют одно и то же значение энергии.

Если бы электроны в атоме не взаимодействовали между собой, то такая картина состояний электронов сохранялась бы и в многоэлектронном атоме. В действительности электроны расталкиваются. Например, внешний электрон в атоме притягивается к ядру, но отталкивается внутренними электронами. Внутренние электроны как бы экранируют ядро, т. е. как бы уменьшают его заряд до некоторого «эффективного». Экранировка внутренних электронов сильно сказывается для d-электронов, в меньшей степени для *p*-электронов и меньше всего для *s*-электронов. В результате снимается вырождение электронов и они начинают отличаться по энергии. На рис. 10 приведена схема состояний электрона в многоэлектронном атоме.

Для многоэлектронных атомов приходится пользоваться приближенными решениями уравнения Шредингера. Существует правило, сформулированное В. М. Клечковским, которое отражает порядок электронных состояний (орбиталей) по энергии. Порядок расположения орбиталей по энергиям, изображенный на рис. 10, справедлив только для легких элементов. Начиная с цинка, вследствие все более высокого положительного заряда ядер, картина осложняется, о чем несколько подробнее будет сказано далее.

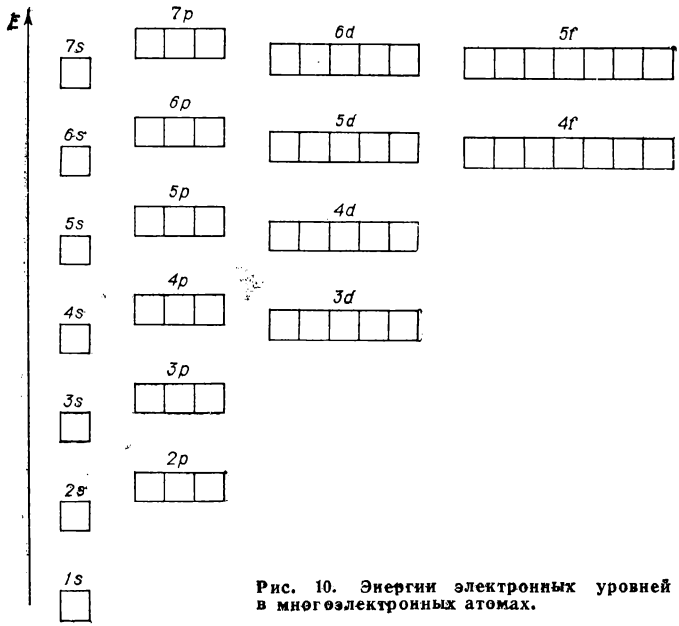


Рис. 10. Энергии электронных уровней в многоэлектронных атомах.

Химические свойства элементов и их соединений определяются электронным строением. Поэтому установление электронной структуры атомов необходимо для предсказания химических свойств элементов. Заполнение электронных оболочек атомов электронами главным образом определяется принципом Паули и правилом Хунда.

Число электронов на электронных уровнях и подуровнях. Принцип Паули. Принцип Паули заключается в следующем:

> *В атоме не может быть двух электронов в состояниях, характеризующихся четырьмя одинаковыми квантовыми числами.*

Для построения электронных структур многоэлектронных атомов следует исходить из того, что в атоме будут заполняться все орбитали в порядке увеличения энергии электрона на каждой из них (см. рис. 10). Принцип Паули дает возможность рассчитать емкость электронных уровней и подуровней, которая оказывается

равной числу соответствующих электронных состояний (см. табл. 1).

Если главное квантовое число $n = 1$, то орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m_l имеют только одно значение — 0. В этом случае электроны могут различаться только спиновыми квантовыми числами. Таким образом, для первого электронного слоя возможно два квантовых состояния, характеризующихся следующим набором квантовых чисел *: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = +1/2$ и $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $s = -1/2$. Сокращенная запись для первой комбинации: 1; 0; 0; $+1/2$, для второй комбинации 1; 0; 0; $-1/2$. Так как для первого электронного слоя возможно одно значение орбитального квантового числа, равное нулю, то оба электрона первого слоя будут *s*-электронами. Они находятся на *s*-орбитали шаровой симметрии. Элемент, у которого на 1*s*-орбитали один электрон, — водород, а элемент, у которого на 1*s*-орбитали два электрона, — гелий. Электронная структура водорода обозначается $1s^1$, а гелия $1s^2$ ** (произносится — «один-эс-один», «один-эс-два»). Таким образом, в атоме гелия первый электронный слой, содержащий два электрона, заполнен целиком.

Обратимся снова к табл. 1. Если $n = 2$, то l может принимать значения 0 и 1. Для $l = 0$ можно записать две комбинации квантовых чисел: 2; 0; 0; $+1/2$ и 2; 0; 0; $-1/2$. Следовательно, во втором электронном слое может находиться также два *s*-электрона ($l = 0$).

При $l = 1$ магнитное квантовое число принимает уже три значения: $+1$, 0, -1, и возможны следующие комбинации квантовых чисел:

2; 1; +1; +1/2	2; 1; +1; −1/2
2; 1; 0; +1/2	2; 1; 0; −1/2
2; 1; −1; +1/2	2; 1; −1; −1/2

Такая ситуация обусловливает возможность нахождения на втором электронном слое еще шести электронов. Это *p*-электроны, орбитали которых имеют форму

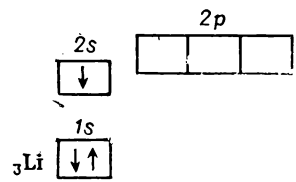
* Порядок расположения квантовых чисел всегда строго определенный: n, l, m_l, s.

** Первая цифра — главное квантовое число; цифра, написанная вверху справа от обозначения орбитали, указывает на число электронов орбитали данного типа.

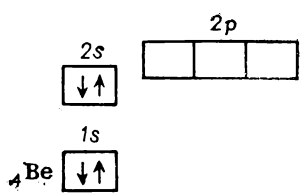
гантелей. Во втором электронном слое могут находиться восемь электронов — два s-электрона и шесть p-электронов. Полностью заполненный второй электронный слой можно записать в виде: $2s^22p^6$.

Рассуждая аналогично, легко понять из табл. 1, что в третьем слое может быть 18 электронов ($3s^23p^63d^{10}$), а в четвертом — 32 электрона ($4s^24p^64d^{10}4f^{14}$). Первый электронный слой ($n = 1$) называется K-слоем, второй ($n = 2$) — L-слоем, третий ($n = 3$) — M-слоем, четвертый ($n = 4$) — N-слоем, пятый ($n = 5$) — O-слоем, шестой ($n = 6$) — P-слоем и седьмой ($n = 7$) — Q-слоем.

В основном состоянии атома электроны заполняют орбитали с самым низким уровнем энергии (см. рис. 9). Емкость первого электронного слоя составляет два электрона. Третий электрон лития займет $2s$-подуровень; электронная структура лития — $1s^22s^1$:



Электронная структура бериллия — $1s^22s^2$; 2s-подуровень заполнен целиком:



Пятый электрон бора займет $2p$-подуровень, следовательно, электронная структура бора — $1s^22s^22p^1$:

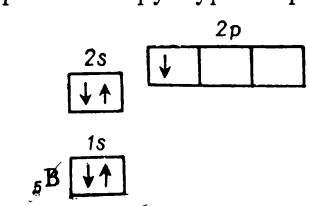


Таблица 2

Электронное строение атомов в основном состоянии

Порядковый номер элемента	Элемент	Главное квантовое число																			
		1	2			3			4				5				6				7
		Электронный слой																			
		K	L			M			N				O				P				Q
		Орбиталь																			
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f		s	p	d	f	s	p	d	s	
1	H	1																			
2	He	2																			
3	Li	2	1																		
4	Be	2	2																		
5	B	2	2	1																	
6	C	2	2	2																	
7	N	2	2	3																	
8	O	2	2	4																	
9	F	2	2	5																	
10	Ne	2	2	6																	
11	Na	2	2	6	1																
12	Mg	2	2	6	2																
13	Al	2	2	6	2	1															
14	Si	2	2	6	2	2															
15	P	2	2	6	2	3															
16	S	2	2	6	2	4															
17	Cl	2	2	6	2	5															
18	Ar	2	2	6	2	6															
19	K	2	2	6	2	6		1													
20	Ca	2	2	6	2	6		2													
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2													
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2													
23	V	2	2	6	2	6	3	2													
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1													
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2													
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2													
27	Co	2	2	6	2	6	7	2													
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2													
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1													
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2													
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2												
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3												
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4												

Продолжение

Порядковый номер элемента	Элемент	Главное квантовое число																		
		1	2		3			4			5				6				7	
		Электронный слой																		
		K	L		M			N			O				P				Q	
		Орбиталь																		
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s	
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5											
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69	Tm	2	2	6	2	6	10	5	6	10	13	2	6			2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				

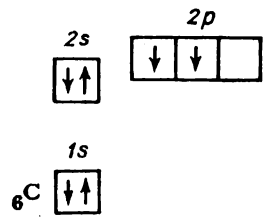
Продолжение

Порядковый номер элемента	Элемент	Главное квантовое число												
		1	2	3	4	5				6				7
		Электронный слой												
		K	*L*	*M*	*N*	*O*				*P*				*Q*
		Орбиталь												
						s	*p*	*d*	*x*	*s*	*p*	*d*	*s*	
72	Hf	2	8	18	32	2	6	2		2				
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2				
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2				
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2				
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2				
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7		2				
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1				
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1				
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2				
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1			
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2			
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3			
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4			
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5			
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6			
87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6			1
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6			2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1		2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2		2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1		2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1		2
93	Np	2	8	18	32	2	6	10	4	2	6	1		2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6			2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6			2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1		2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	8	2	6	1		2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6			2
99	Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6			2
100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6			2
101	Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6			2
102	(No)	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6			2
103	(Lr)	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1		2
104	Ku	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	2		2
105		2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	3		2

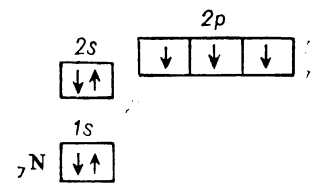
Заполнение орбиталей подуровня. Правило Хунда. Порядок заполнения орбиталей подуровня определяется правилом Хунда (табл. 2):

> *В пределах подуровня электроны заполняют максимальное число орбиталей.*

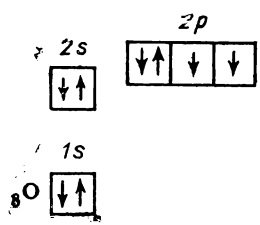
Электронная схема атома углерода — $1s^2 2s^2 2p^2$. В соответствии с правилом Хунда, второй *p*-электрон займет пустую орбиталь, а не ту, на которой уже имеется электрон:



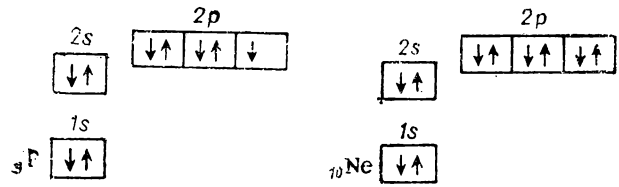
В атоме азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) все $2p$-орбитали оказываются занятыми:



Восьмой электрон кислорода помещается на уже занятую одним электроном *p*-орбиталь, образуя пару электронов с противоположными спинами:



Расположение электронов на орбиталях атомов фтора и неона следующее:



Если атом имеет несколько одиночных электронов, то спиновые моменты последних суммируются. Поэтому спины атомов бора, углерода, азота, кислорода, фтора и неона равны соответственно $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 1, $^1/_2$ и 0. С учетом этого обстоятельства правило Хунда можно сформулировать так:

> *Суммарный спин электронов в данном подуровне должен быть максимальным.*

Правило Клечковского. Иногда заполнение последующих электронных уровней начинается до того, как завершается заполнение предыдущих (рис. 11). Так, 4*s*-электроны появляются в атомах, когда не заполнены еще 3*d*-орбитали. Аналогичная картина наблюдается для 5*s*- и 4*d*-, 6*s*- и 5*d*-электронов. Правило заполнения орбиталей сформулировано советским ученым Клечковским. Оно заключается в том, что заполнение орбиталей происходит в последовательном увеличении суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l) = 1, 2, 3 \ldots$ При каждом значении суммы $(n + l)$ заполнение орбиталей идет от больших l и меньших n к меньшим l и бо́льшим n.

В табл. 3 представлено заполнение орбиталей с учетом правила Клечковского. Напомним, что должно обязательно сохраняться условие $l \leqslant n - 1$. Из табл. 3 вытекает, что заполнение электронами подуровней происходит в следующем порядке:

$$1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d$$

Правило Клечковского дает возможность определять электронные структуры как для известных элементов, так и для еще неизвестных трансурановых элементов.

Таблица 3

Заполнение электронами уровней и подуровней в атомах по правилу Клечковского

№	$n+l$	n	l	Электронное состояние	Число возможных электронов	Число электронов в слое
1	1	1	0	1*s*	2	2
2	2	2	0	2*s*	2	8
3	2	2	1	2*p*	6	
3	3	3	0	3*s*	2	8
4	3	3	1	3*p*	6	
4	4	4	0	4*s*	2	
5	3	3	2	3*d*	10	18
5	4	4	1	4*p*	6	
5	5	5	0	5*s*	2	
6	4	4	2	4*d*	10	18
6	5	5	1	5*p*	6	
6	6	6	0	6*s*	2	
7	4	4	3	4*f*	14	32
7	5	5	2	5*d*	10	
7	6	6	1	6*p*	6	
7	7	7	0	7*s*	2	
8	5	5	3	5*f*	14	32
8	6	6	2	6*d*	10	
8	7	7	1	7*p*	6	

Безусловно, основное значение правила Клечковского заключается в его предсказательном характере. Если в соответствии с правилом Клечковского девятнадцатый электрон атома калия находится на 4*s*-орбитали, то это означает, что энергия электрона на 4*s*-орбитали меньше, чем энергия его на 3*d*-орбитали. Однако соотношение энергий электронов на 4*s*- и 3*d*-орбиталях в дальнейшем изменяется. На рис. 11, где показано изменение энергий электронов на всех орбиталях в зависимости от заряда ядра, можно видеть, что, начиная со скандия, энергии электронов на 3*d*-подуровне оказываются меньше, чем на 4*s*-подуровне. Например, у атома титана сначала будут отрываться электроны с 4*s*-подуровня, а затем с 3*d*-подуровня.

Отклонения в строении электронных слоев некоторых атомов в основном состоянии — $_{24}$Cr, $_{29}$Cu, $_{42}$Mo, $_{46}$Pd, $_{47}$Ag, $_{64}$Gd, $_{79}$Au (см. табл. 2) — могут быть объяснены особой устойчивостью наполовину и полностью

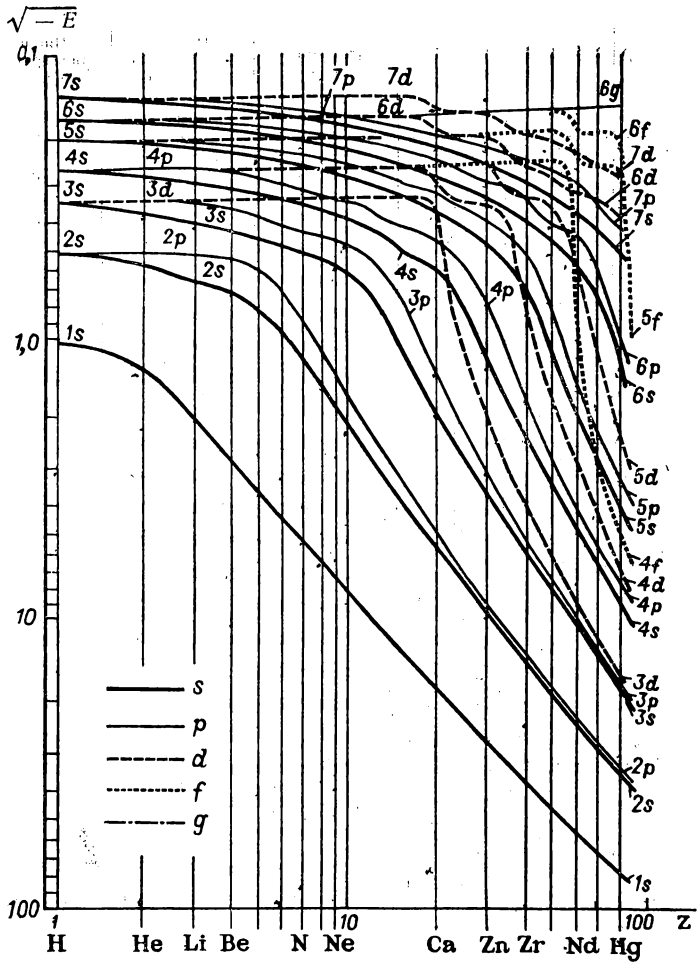


Рис. 11. Зависимость энергии электронов от порядкового номера элемента.
За единицу энергии принята энергия электрона атома водорода в основном (невозбужденном) состоянии.

заполненных орбиталей подуровня. Так, у d-орбиталей устойчивыми конфигурациями являются d^5 и d^{10}, а у f-орбиталей — f^7 и f^{14}.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 10. Электронное строение атомов. Из табл. 2 видно, что с увеличением порядкового номера электронное строение атомов химических элементов изменяется периодически. Периодичность связана с появлением через определенное число элементов *аналогичной электронной структуры*, а не *тождественной*. Так, электронной структурой атома лития является $_3$Li $1s^2 2s^1$. Через восемь элементов мы встречаемся с аналогичной электронной структурой атома натрия — $_{11}$Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Атом калия также имеет аналогичную электронную структуру $_{19}$K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Интервал между атомами натрия и калия тоже составляет восемь элементов.

Далее аналогичная структура появляется у атомов рубидия — $_{37}$Rb $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ и цезия — $_{55}$Cs $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$. Интервалы между атомами калия, рубидия и цезия составляют 18 элементов. Следующим элементом, электронная структура которого также аналогична, является франций — $_{87}$Fr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$. Интервал между атомами цезия и франция составляет 32 элемента.

Таким образом, электронную структуру всех рассмотренных элементов можно записать общей формулой $(n-1)s^2 p^6 ns^1$, которая не описывает электронное строение лишь атома лития, имеющего формулу $(n-1)s^2 ns^1$. Разница заключается в том, что, в отличие от всех других рассмотренных элементов, на предыдущем электронном слое атома лития находится два, а не восемь электронов. На внешнем же электронном уровне число и характер электронов одни и те же — один электрон на s-орбитали.

Рассмотрим атом кислорода. Электронное строние его — $_8$O $1s^2 2s^2 2p^4$. Аналогичную электронную структуру имеют атомы серы — $_{16}$S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, селена — $_{34}$Se $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$, теллура — $_{52}$Te $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$ и полония — $_{84}$Po $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

$4p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$. Их электронное строение можно записать общей формулой $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2p^4$. Исключение составляют кислород и сера с электронными структурами $(n-1)s^2ns^2p^4$ и $(n-1)s^2p^6ns^2p^4$ соответственно. Периодичность наблюдается через то же число элементов — 8, 18, 18, 32.

Рассмотрим элементы подгруппы марганца. Их электронная структура следующая: $_{25}$Mn $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$; $_{43}$Tc $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^2$; $_{75}$Re $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^56s^2$. Для всех элементов этой подгруппы можно записать общую формулу $(n-1)s^2p^6d^5ns^2$. Интервал между атомами Mn, Tc и Re составляет 18 и 32 элемента.

Таким образом, из электронного строения атомов становится ясной причина аналогии в химических свойствах элементов, принадлежащих одной и той же подгруппе периодической системы, и периодичность изменения свойств.

Периодичность электронного строения проявляется в том, что через определенное число элементов снова повторяются *s*-, *p*- и *d*-элементы с одинаковыми конфигурациями электронных подуровней. Периодичность электронных структур приводит к периодическому изменению ряда химических и физических свойств элементов, в частности: атомных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону.

§ 11. Атомные радиусы. Радиусы атомов и ионов являются очень важной характеристикой. С учетом этого геометрического параметра объяснено большое число экспериментальных фактов и свойств химических элементов и их соединений. Атомные радиусы химических элементов изменяются периодически в зависимости от порядкового номера элемента (рис. 12). Уменьшаясь от щелочного металла до галогена, атомный радиус следующего щелочного металла снова увеличивается и становится больше радиуса атома предыдущего щелочного металла. Так, атом натрия имеет радиус 0,186 нм, магния — 0,16 нм, хлора — 0,099 нм, а радиус атома калия вновь увеличивается и становится равным 0,231 нм.

Таким образом, общая закономерность в изменении радиусов проявляется в том, что в пределах заполнения электронами подуровня (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-) атомные радиусы, как правило, уменьшаются. Объяснить это можно

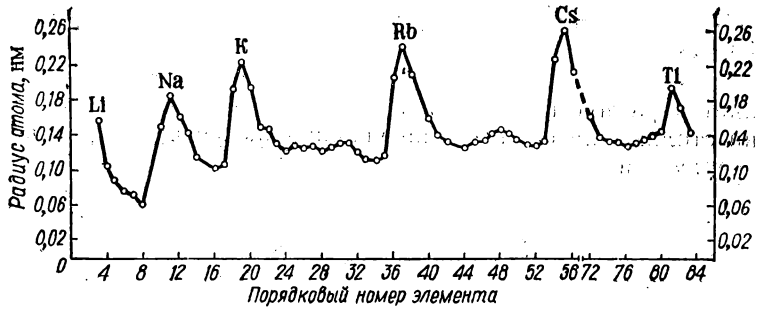


Рис. 12. Зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента.

тем, что с увеличением заряда сила притяжения ядра играет большую роль, чем взаимное отталкивание электронов.

Обычно атомные радиусы увеличиваются при движении по группам периодической системы сверху вниз. Это наблюдается, например, у щелочных и щелочноземельных металлов, у галогенов и т. д. Вследствие того, что между 4*s*-элементом кальцием и 4*p*-элементом галлием находится десять 3*d*-элементов, радиус атома галлия (0,122 нм) оказывается меньше радиуса атома алюминия (0,143 нм). Радиус же атома *d*-элемента скандия (0,16 нм) больше радиуса атома алюминия. Поэтому химические свойства галлия выпадают из ряда B—Al—Ga, а свойства скандия, наоборот, укладываются в ряд B—Al—Sc, несмотря на то, что B, Al и Ga — *p*-элементы, а Sc — *d*-элемент.

Второе исключение из общей закономерности увеличения атомных радиусов в группах наблюдается у элементов, следующих за лантаноидами. Уменьшение радиусов атомов лантаноидов с увеличением атомной массы носит название *лантаноидного сжатия*. Причина его та же самая — с увеличением заряда ядра растет притяжение электронов. Число же электронных слоев в пределах одного и того же периода не увеличивается. В результате лантаноидного сжатия атомный радиус гафния (0,157 нм) оказывается равным радиусу циркония (0,157 нм), что, как следствие, приводит к очень большому сходству в химических свойствах циркония и гафния, а также ниобия и тантала. Кроме лантаноидного

сжатия, существует и *актиноидное сжатие* для 5*f*-элементов.

При переходе по периоду слева направо на одну клетку радиусы атомов и ионов уменьшаются примерно на столько, на сколько они увеличиваются при переходе сверху вниз по группе:

Таким образом, радиусы соседних элементов, расположенных по диагонали, например Li и Mg, а также Be и Al, оказываются близкими. Это положение было подмечено еще Д. И. Менделеевым. Оно лежит в основе закономерности, называемой «диагональной». В соответствии с ней литий по некоторым свойствам больше напоминает магний, чем остальные щелочные металлы. Так же как магний, в отличие от щелочных металлов, литий дает малорастворимый фосфат и карбонат. Литий и магний сравнительно легко взаимодействуют с молекулярным азотом с образованием нитридов.

Причиной большого сходства бериллия с алюминием также являются близкие радиусы ионов Be^{2+} и Al^{3+}.

Первооткрыватели рения супруги Ноддаки на основании анализа марганцовых руд пришли к выводу, что содержание данного элемента в земной коре ничтожно мало. Полагали, что в природе рений и марганец должны находиться совместно, поскольку они стоят в одной подгруппе. Однако вскоре было установлено, что рений содержится не в марганцовых, а в молибденовых рудах. В этом также проявилась диагональная закономерность.

§ 12. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону. Энергией ионизации называется работа, необходимая для удаления электрона из одного моля одиночных атомов на бесконечно большое расстояние*, например

$$Na + ЭИ = Na^+ + e$$

где ЭИ — энергия ионизации.

* Бесконечно большими, по отношению к атому, являются расстояния, измеряемые долями сантиметра.

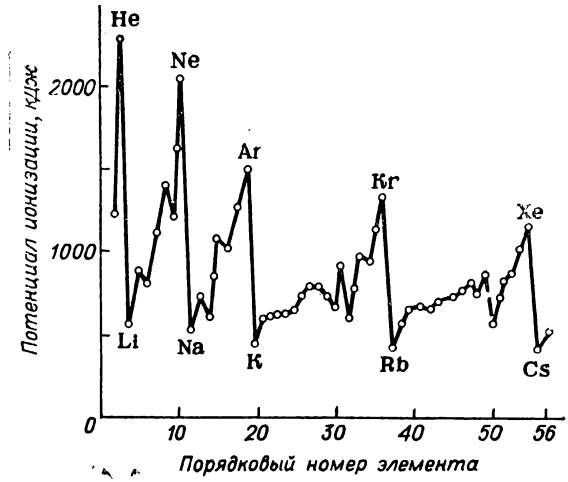


Рис. 13. Зависимость первых потенциалов ионизации атомов от порядкового номера элемента.

Одним из способов определения энергии ионизации является *метод электронного удара.* Он заключается в том, что атомы в газе облучаются электронами, получившими энергию под действием разности потенциалов. Минимальное значение разности потенциалов, которое обеспечивает энергию свободному электрону, достаточную для выбивания электрона из атома, называют *потенциалом ионизации.*

Таким образом, за энергию ионизации обычно принимают пропорциональное ей значение потенциала ионизации и выражают его в электронвольтах (эВ) или джоулях (Дж) на один моль атомов (1 эВ = 96 кДж). Различают первые, вторые, третьи и т. д. потенциалы ионизации, соответствующие удалению первого, второго, третьего и т. д. электронов атома. Потенциалы ионизации являются важной характеристикой атомов и могут быть непосредственно измерены. Они представляют собой сложную функцию некоторых свойств атомов: заряда ядра, атомного радиуса, экранирования заряда ядра внутренними электронами, глубины проникновения внешних электронов в расположенные ниже электронные облака. Периодичность изменения потенциалов ионизации в зависимости от порядкового номера эле-

мента отчетливо выражена на рис. 13. Уменьшение потенциалов ионизации в группах объясняется увеличением атомного радиуса. При переходе по периоду слева направо потенциалы ионизации закономерно возрастают. Одной из причин этого является уменьшение радиусов атомов.

В табл. 4 приведены значения потенциалов ионизации для элементов первого и второго периодов.

Таблица 4

Потенциалы ионизации химических элементов (в эВ)

Порядковый номер элемента	Символ элемента	Потенциалы ионизации							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	13,60							
2	He	24,58	54,40						
3	Li	5,39	75,62	122,4					
4	Be	9,32	18,21	153,8	217,6				
5	B	8,30	25,15	37,92	259,3	340,1			
6	C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,9	489,8		
7	N	14,54	29,61	47,43	77,45	97,8	551,9	666,8	
8	O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,8	138,0	739,1	871,1
9	F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,2	157,1	185,1	953,6
10	Ne	21,56	41,07	64,0	97,16	126,4	157,9		

Из табл. 4 и рис. 13 видно, что хотя общая картина изменения потенциалов вполне закономерна, имеются отклонения от плавного изменения потенциалов ионизации для атомов в пределах одного и того же периода. При переходе от лития к бериллию потенциал ионизации увеличивается, так как возрастает заряд ядра и его экранировка по отношению к дополнительному 2*s*-электрону невелика. Таким образом, притяжение к ядру дополнительного электрона сильнее, чем его отталкивание от других электронов. В атоме бора по сравнению с атомом бериллия заряд ядра также увеличивается на единицу, но дополнительный электрон размещается на *p*-орбитали. Для него экранировка ядра заметнее и в результате этого потенциал ионизации атома бора меньше, чем атома бериллия. В атоме углерода дополнительный электрон размещается на следующей пустой *p*-орбитали. Возрастание заряда ядра не полностью компенсируется

экранировкой и это приводит к увеличению потенциала ионизации. По этой же причине растет потенциал ионизации при переходе от атома углерода к атому азота. У атома кислорода дополнительный электрон появляется на *p*-орбитали, уже занятой одним электроном. Взаимное расталкивание двух электронов, находящихся на одной и той же орбитали, настолько сильно, что несмотря на возросший заряд ядра, потенциал ионизации атома кислорода меньше, чем атома азота. Таким образом, потенциал ионизации атома азота больше потенциала ионизации не только атома углерода, но и атома кислорода.

Аналогичная картина наблюдается и в третьем периоде.

Из табл. 4 видно, что потенциалы ионизации электронов с внешнего квантового уровня резко отличаются от потенциалов ионизации электронов с предыдущего квантового уровня. Этот факт еще в 1908 г. отмечал профессор Технологического института В. Я. Курбатов.

Сродством к электрону называется количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием отрицательно заряженного иона. Например

$$Cl + e = Cl^- + СЭ$$

где СЭ — сродство к электрону, эВ.

Количественной зависимости между первым потенциалом ионизации и сродством к электрону не обнаружено. Наибольшим сродством к электрону обладают *p*-элементы VII группы:

	Сродство к электрону, эВ		Сродство к электрону, эВ
F	3,62	Si	1,90
Cl	3,82	B	0,3
Br	3,54	Al	0,4
I	3,24	Be	0
O	1,48	Mg	0
S	2,07	Li	0,54
N	0,2	Na	0,74
P	0,8	H	0,7
C	1,13		

§ 13. Структура периодической системы Д. И. Менделеева. *Периодом* системы Д. И. Менделеева называется ряд элементов, начинающийся щелочным металлом

и заканчивающийся ближайшим благородным газом. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего электронного уровня.

Каждый период, кроме первого, начинается типичным металлом. При переходе от элемента к элементу в периоде слева направо происходит постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Типичными неметаллами являются галогены. Каждый период завершается благородным газом, который отделяет типичные неметаллы от типичных металлов.

В периодической системе элементов четвертый и пятый периоды имеют по 18 элементов. Эти периоды, в отличие от второго и третьего, содержат вставные декады элементов. Элементы вставных декад — $_{21}$Sc—$_{30}$Zn, $_{39}$Y—$_{48}$Cd, $_{57}$La, $_{72}$Hf—$_{80}$Hg, а также четыре элемента — $_{89}$Ac, $_{104}$Ku, 105 и 106 — четвертой вставной декады образуют побочные подгруппы и называются *переходными элементами*. Характерной особенностью их строения является неполное заселение электронами *d*-орбиталей.

Наличие в периодах вставных декад приводит к тому, что типичные металлы отделены от типичных неметаллов не шестью, а 16 элементами. Вследствие этого соседние элементы в больших периодах (четвертом и пятом) отличаются по химическим свойствам гораздо меньше, чем в малых периодах (втором и третьем). В шестом периоде вставная декада начинается с лантана (порядковый номер 57), а у церия (порядковый номер 58) следующий электрон размещается на 4*f*-орбитали. Полное заселение 4*f*-орбиталей заканчивается у лютеция. Только после заполнения 4*f*-орбиталей происходит заселение оставшихся 5*d*-орбиталей.

Аналогично построен незавершенный седьмой период. Для него известны только три элемента вставной декады: актиний, курчатовий и нильсборий.

Стоящие рядом *f*-элементы очень мало отличаются друг от друга по химическим свойствам. Это объясняется тем, что различие в электронных структурах *f*-элементов наблюдается, главным образом, в третьем снаружи электронном слое.

Увеличение сходства между соседними элементами при переходе от коротких периодов к длинным наблюдается не только для *d*- и *f*-, но и для *p*-элементов. Так,

если между C и N сходство крайне мало, то Pb и Bi по некоторым свойствам уже довольно близки.

Рядом стоящие элементы II и III периодов сильно отличаются по свойствам и поэтому Менделеев назвал их типическими элементами.

Принадлежность элементов к группе и деление их на подгруппы зависит от структуры двух внешних электронных слоев. В соответствии с максимально возможным числом электронов во внешнем слое элементы в периодической системе разделены на восемь групп.

Главные подгруппы составляют *s*- и *p*-элементы; они начинаются с типических элементов. Начальным элементом главной подгруппы VIII группы является гелий. В настоящее время водород часто относят к VII группе.

Элементы вставных декад образуют побочные подгруппы. В побочную подгруппу VIII группы входят триады: Fe—Co—Ni; Ru—Rh—Pd; Os—Ir—Pt.

В каждой группе элементы главных и побочных подгрупп отличаются по своим свойствам. Наиболее сильно это различие выражено в I, II, VII и VIII группах. Свойства элементов главных и побочных подгрупп середины периодической системы сближаются. Наибольшее сближение свойств наблюдается в III и IV группах.

Третья группа периодической системы самая многочисленная, так как в нее входят 4*f*- и 5*f*-элементы.

В настоящее время считается бесспорным, что в основе систематики химических элементов, выраженной Д. И. Менделеевым в виде системы и сформулированной в виде периодического закона, лежит электронное строение атомов. Химические свойства элементов определяются электронным строением атомов, а электронное строение является функцией заряда ядра. Поскольку масса атома в основном сосредоточена в ядре, то формулировка периодического закона его творцом и была связана с атомной массой.

§ 14. История открытия периодического закона. Периодический закон открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. Это открытие сделано 35-летним профессором химии в процессе работы над курсом лекций и написанием «Основ химии».

В самом начале перед Д. И. Менделеевым стояла цель систематизировать знания по химии элементов для более рационального преподавания курса неорганической химии. Существовавшая в то время систематика химических элементов не удовлетворяла

Д. И. Менделеева, и он предпринял попытку создать новую, более совершенную. В качестве основного принципа систематики Д. И. Менделеев взял атомный вес * химических элементов. В своем классическом труде «Основы химии» он писал: «По смыслу всех точных сведений о явлениях природы масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства, потому что все они определяются подобными же условиями или таковыми же силами, какие действуют, определяя вес тела, он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами, с другой».

Попытки выявления взаимосвязи какого-то свойства химических элементов с другими свойствами предпринимались неоднократно и до Д. И. Менделеева. Так, Деберейнер в период с 1817 по 1829 гг. открыл «закон триад», по которому некоторые элементы могут быть сгруппированы в тройки. Он отметил, что атомный вес среднего члена такой тройки близок к полусумме атомных весов крайних элементов. Например, полусумма атомных весов хлора и иода $(35{,}5 + 127)/2$ равна 81,25, что весьма близко к атомному весу брома. Аналогичная картина наблюдается для триады Ca, Sr, Ba и других.

В 1862 г. де Шанкуртуа попытался объединить все элементы на основе их атомных весов. Он расположил элементы на винтовой линии под углом 45° на поверхности цилиндра. Параллельно основанию цилиндра были проведены линии, отвечающие значениям атомных весов от 0 до 128. Направляющая окружность цилиндра была разделена на 16 частей (в соответствии с атомным весом кислорода, который был принят за 16). При таком расположении сходные элементы часто попадали на одну и ту же вертикальную прямую. Так, на одной линии оказались S, Se, Te, а также Li, Na, K. Однако было и много отклонений в сходстве элементов, находящихся на одной вертикальной линии.

В 1865 г. Ньюлендс заявил об открытии «закона октав». Согласно этому закону, свойства элементов повторяются примерно через каждые семь элементов на восьмой. В качестве основы классификации Ньюлендс взял не атомные веса, а эквивалентные. Часть его системы химических элементов приведена ниже (элемент — номер места):

H	—1	F	—8	Cl	—15	Co, Ni	—22		Br	—29	Pd	—36		I	—42	Pt, Ir	—50
Li	—2	Na	—9	K	—16		Cu	—23		Rb	—30	Ag	—37		Cs	—44		Tl	—53
Gl	—3	Mg	—10	Ca	—17		Zn	—25		Sr	—31	Cd	—38	Ba, V		—45		Pb	—54
Bo	—4	Al	—11	Cr	—19		Y	—24	Ce, La		—33	U	—40		Ta	—46		Th	—56
C	—5	Si	—12	Ti	—18		In	—26		Zr	—32	Sn	—38		W	—47		Hg	—52
N	—6	P	—13	Mn	—20		As	—27	Di, Mo		—34	Sb	—41		Nb	—48		Bi	—55
O	—7	S	—14	Fe	—21		Se	—28	Ro, Ru		—35	Te	—43		Au	—49		Os	—51

Ньюлендс пытался вместить все известные к тому времени элементы (62) в восемь групп. Поскольку мест было всего лишь 56, то ему пришлось на одно место размещать по два элемента. Кроме

---

* До 70-х годов этого столетия использовали термин «атомный вес», а не «атомная масса».

того, Ньюлендс старался заполнить все места, которые вытекали из его «закона октав», не предполагая, что могут быть еще не открытые элементы.

К концу 60-х годов XIX столетия насчитывалось более 50 попыток классификации химических элементов. Наиболее близок к открытию периодического закона был Л. Мейер. В 1864 г. им опубликована таблица для ряда хорошо охарактеризованных групп элементов, а в 1868 г. — полудлинная таблица, в которой впервые указаны периоды (табл. 5). В таблицу Л. Мейера не были включены известные в то время элементы — H, B, In, Y, Nb, Th, U. Периоды начинались сразу со второго. По-видимому, Л. Мейер сомневался в возможности комплектования периода одним элементом — водородом. 12 элементов размещены неправильно (отмечены пунктиром). Из сказанного следует, что в 1868 г. таблица была еще далека до завершения.

В 1869 г. Д. И. Менделеевым опубликована периодическая система химических элементов и сформулирован периодический закон. Эта система дошла до наших дней практически без изменений. В нее вносились лишь дополнения, связанные с вновь открытыми элементами.

Доработанный вариант своей таблицы элементов Л. Мейер опубликовал лишь после работы Д. И. Менделеева и ссылаясь на нее. В частности, Л. Мейер писал: «Благодаря более правильному определению атомных весов различных элементов сделалось возможным все достаточно известные элементы расположить в одну систему. Недавно Менделеев показал, что подобное расположение можно получить, просто расположив все атомные веса в ряд без какого-либо произвольного выбора в порядке их возрастания, затем разбив этот ряд на отрезки и присоединив последние друг к другу без изменения порядка. Следующая таблица в существенных чертах тождественна той, которую дает Менделеев». Далее Л. Мейер приводил свою таблицу.

Дело даже не в том, что Д. И. Менделеев опубликовал свою таблицу несколько раньше Л. Мейера. Для Л. Мейера таблица была удобной формой систематики элементов, за которой он не смог увидеть всеобщего закона Природы. В 1870 г. Л. Мейер писал, что целый ряд элементов по своим свойствам не укладывается в системы, если им приписать общепринятые в то время атомные веса. Указывая на это, Л. Мейер делал следующее заключение: «Было бы преждевременно принимать изменения до сих пор принятых атомных весов на такой ненадежной основе. Вообще в настоящее время на подобного рода аргументы нельзя ни слишком сильно полагаться, ни ожидать от них столь же определенного решения вопроса, как от определения теплоемкости или плотности пара». В этой цитате со всей очевидностью проявилось отношение Л. Мейера к периодическому закону. Д. И. Менделеев не только исправил атомные веса бериллия, индия, церия, лантана, иттербия, эрбия, тория, урана, но и с большой точностью предсказал свойства еще не открытых элементов — галлия, скандия, германия. В этом и заключается триумф периодического закона Д. И. Менделеева.

Периодическая система отображает объективно существующую взаимосвязь между химическими элементами. В ней нет ничего придуманного. Она является отражением самой Природы и поэтому названа Д. И. Менделеевым «естественной». Закон Д. И. Менделее-

Таблица 5

Полудлинная форма таблицы химических элементов Л. Мейера

Период	Нумерация														
	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	Li	Be						(Al)	(Al)				C	N	O	F
3	Na	Mg											Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Ti	(Mo)		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	—	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Zr	(V)			(Ru)	(Rh)	(Pd)		Ag	Cd	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	(Ta)	(W)			(Pt)	(Ir)	(Os)		Au	Hg	Pb	Bi		
7	(Tl)															

ва — важный ключ для понимания материального мира, особенно для естествоиспытателя, привыкшего и стремящегося к прогнозированию.

§ 15. Значение периодического закона. Фундаментом современной химии является периодический закон Д. И. Менделеева. Это относится к любой области химического мышления и исследования. Ярким примером служит неорганическая химия. Однако на этом мы не будем здесь останавливаться, так как изложение данной книги целиком основано на периодическом законе. Рассмотрим некоторые другие области химии.

Вопрос взаимосвязи аналитической химии с периодическим законом впервые поставлен Н. А. Меншуткиным через два года после открытия Д. И. Менделеева. Автор периодического закона настойчиво подчеркивал, что аналогия в свойствах элементов наблюдается не только в группах, но и в периодах, а также по диагонали. Диагональная закономерность сыграла большую роль при разработке методов анализа многих элементов. На основании периодической системы можно ожидать, что наименьшая разница в свойствах элементов, расположенных по горизонтали, будет в длинных периодах. Имеется большая аналогия в свойствах Zr—Nb—Mo, а также Hf—Ta—W. Диагональная закономерность дает основание ожидать сходства в свойствах Ti—Nb—W и Zr—Ta—U. Действительно, спектрофотометрическому определению ниобия по реакции с роданидом аммония мешают Mo, W и Ti, а определению с пероксидом водорода — Ti и W.

Аналогия в химических свойствах, вытекающая из положения элементов в периодической системе, может быть использована для разработки новых методов анализа. Так, известно, что для Mo(V) характерна реакция с SCN-ионами. На основании горизонтального сходства можно предположить, что Nb(V) тоже будет давать такую же реакцию. Действительно, в настоящее время SCN-ионы широко используют для фотометрического определения ниобия.

Большое значение в аналитической химии и смежных с химией областях науки в смысле аналогии свойств ионов имеет равенство их зарядов и радиусов. Еще в 20-х годах выдающийся советский геохимик А. Е. Ферсман убедительно показал, что вся периодическая систе-

ма может быть разбита на «поля» и «блоки», в которые входят элементы, обладающие аналогичными геохимическими и кристаллохимическими * свойствами. А. Е. Ферсман писал: «Каждое поле отвечает определенной геохимической ассоциации элементов, а так как каждое поле занимает определенное место в Менделеевской системе, то, следовательно, определенные ассоциации отвечают и тем законам периодичности, которые с ней связаны».

«Поля» и «блоки» Ферсмана служат руководящими принципами в исследованиях ученых и практической деятельности геологов. Законы совместного нахождения элементов и их поведения имеют исключительно большое значение в практической деятельности человека. Фундаментом этих законов является периодическая система Д. И. Менделеева. В настоящее время установлено, что периодический закон выходит за рамки нашей планеты и действителен применительно к космосу в целом.

В последние десятилетия достигнуты большие успехи в проблеме целенаправленного получения сплавов с заданными свойствами. Руководящим принципом металлохимиков также является периодическая система. Основные выводы, относящиеся к условиям образования сплавов (твердых растворов) того или иного типа, следующие:

1. Оптимальными условиями непрерывных твердых растворов между двумя элементами являются: нахождение элементов в одной группе периодической системы, одинаковый тип кристаллической решетки, небольшое различие в размерах атомных радиусов (не более 10%), близость значений потенциалов ионизации и электроотрицательностей.

2. Если радиусы атомов различаются на 10—20%, это приводит к большому различию в потенциалах ионизации и электроотрицательностях. Вследствие этого происходит образование твердых растворов лишь в ограниченных условиях.

---

* Геохимия — наука о химическом составе Земли, о законах распространения и распределения, а также о способах сочетания и путях миграции химических элементов на Земле. Кристаллохимия — наука о закономерностях, связывающих структуру кристалла с его физико-химическими свойствами.

3. При различии радиусов атомов более чем на 20% элементы, как правило, не взаимодействуют друг с другом и часто не смешиваются в расплавленном состоянии.

Большие достижения по синтезу и идентификации искусственных химических элементов были бы совершенно немыслимы без знания периодического закона. Это касается как получения технеция, прометия и астата, так и синтеза трансурановых (следующих за ураном) элементов. Успех в развитии физики и химии трансурановых элементов, в создании основ теории расщепления ядер во многом обусловлен законом Д. И. Менделеева.

Можно было бы продолжить перечисление плодотворного влияния периодического закона на развитие различных отраслей науки. Однако это потребовало бы специальных знаний учащихся. Сказанного должно быть достаточно, чтобы рассматривать периодический закон как один из фундаментальных законов Природы. По своему значению он может быть сравним с законом всемирного тяготения Ньютона, теорией эволюции Дарвина или принципом относительности Эйнштейна.

§ 16. «Оболочечная» модель ядра атома и устойчивость изотопов. Экспериментально установлено, что свойства атомных ядер, например, стабильность, распространенность в природе, энергия связи нуклона в ядре, число изотопов, изменяются периодически с увеличением числа протонов и нейтронов. На этом основании выдвинута гипотеза об оболочечном строении ядер атомов. Считается, что ядерные оболочки заполняются нуклонами (протонами и нейтронами) подобно тому, как заполняются электронами оболочки атома. Стабильными и распространенными являются те атомы, ядра которых имеют определенное число протонов или нейтронов, а именно: 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126. Эти числа получили название *магических*. Считается, что они связаны с емкостью оболочек.

Устойчивость ядер возрастает, когда с увеличением массового числа число протонов или нейтронов приближается к магическому числу и резко понижается при числе нуклонов, следующем непосредственно за магическим числом. По мере приближения к следующему магическому числу устойчивость и распространенность атомов снова увеличиваются. Обычно элемент с числом протонов в ядре, равным одному из магических чисел,

имеет больше изотопов, чем соседние с ним в периодической системе элементы.

Изотопы, ядра которых характеризуются магическим числом протонов и нейтронов, называются *дважды магическими*. Такие изотопы относятся к самым устойчивым и самым распространенным. Двойная (отдельно для протонов и нейтронов) периодичность, характерная для атомных ядер, говорит о том, что в ядрах нуклоны расположены по оболочкам, каждая из которых завершается определенным числом нуклонов.

На основании оболочечной теории ядер атомов в настоящее время ведется поиск в природе атомов с порядковым номером 114, 126 и более высоким.

Если оболочечная модель ядра получит дополнительные подтверждения и обоснования, то можно будет считать, что периодический закон является более универсальным, чем это представляется в настоящее время.

§ 17. Распространенность химических элементов на Земле. Наружными оболочками Земли являются: атмосфера, гидросфера и литосфера. *Атмосфера* — это самая верхняя оболочка, представляющая собой сложную смесь газов, среди которых преобладают азот и кислород. В табл. 6 приведены усредненные концентрации C газов, составляющих атмосферу от уровня моря до 25 км высотой, в расчете на сухой воздух.

Таблица 6

Состав атмосферы

Вещество	$C \cdot 10^4$, %	Число молекул на 1 см^3	Вещество	$C \cdot 10^4$, %	Число молекул на 1 см^3
N_2	780 840	$2 \cdot 10^{19}$	NH_3	0,01	$1{,}5 \cdot 10^{11}$
O_2	209 480	$5 \cdot 10^{18}$	O_3	0,01—0,07	$1{,}2 \cdot 10^{12}$
Ar	9 340		NO_2	0,001—0,02	$3 \cdot 10^{10}$
CO_2	314—318		NO	0,0002—0,002	
Ne	18,2		SO_2	0,0002—1,0	
He	5,24		H_2S	0,0002	
CH_4	1,0—2,0	$3{,}8 \cdot 10^{13}$	HNO_3		$1 \cdot 10^{10}$
Kr	1,1		HNO_2		$2 \cdot 10^{8}$
H_2	0,5		NO_3		$1 \cdot 10^{7}$
N_2O	0,25—0,5	$6 \cdot 10^{14}$	N_2O_5		$2 \cdot 10^{6}$
CO	0,1	$3 \cdot 10^{12}$	H_2CO (формальдегид)		$1{,}5 \cdot 10^{10}$
Xe	0,087				

Почти три четверти земной поверхности покрыто водой. Это главным образом воды океанов. Данная часть Земли называется *гидросферой*. Она, по существу, представляет собой водный раствор неорганического электролита сложного состава. Элементный состав гидросферы приведен ниже:

	Концентрация, мг/л		Концентрация, мг/л		Концентрация, мг/л
Cl	19 000	As	0,003	Tl	0,00001
Na	10 600	Sn	0,003	He	$5 \cdot 10^{-6}$
Mg	1 300	Pb	0,003	Au	$4 \cdot 10^{-6}$
$S(SO_4^{2-})$	900 (2600)	U	0,003	La	$3 \cdot 10^{-6}$
Ca	400	V	0,002	Ce	$4 \cdot 10^{-7}$
K	380	Mn	0,002	Pr	$2 \cdot 10^{-7}$
Br	65	Ti	0,001	Nd	$8 \cdot 10^{-7}$
$C(HCO_3^-)$	28 (140)	Th	0,0007	Sm	$1 \cdot 10^{-7}$
N_2	13	Co	0,0005	Eu	$4 \cdot 10^{-8}$
O_2	8	Ni	0,0005	Gd	$2 \cdot 10^{-7}$
Sr	8	Ga	0,0005	Dy	$2 \cdot 10^{-7}$
B	4,8	Cs	0,0005	Ho	$8 \cdot 10^{-8}$
Si	3	Sb	$<0,0005$	Er	$2 \cdot 10^{-7}$
F	1,3	Hg	0,0003	Tm	$4 \cdot 10^{-8}$
Ar	0,6	Y	0,0003	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$
$N(NO_3^-)$	0,5 (2)	Ne	0,0003	Lu	$4 \cdot 10^{-8}$
Li	0,2	Kr	0,0003	Ra	$3 \cdot 10^{-11}$
Rb	0,12	Ag	0,0003	Pa	$2 \cdot 10^{-12}$
$P(PO_4^{3-})$	0,07 (0,2)	Bi	0,0002	Rn	$9 \cdot 10^{-15}$
I	0,05	Cd	0,00011		
Ba	0,03	W	0,0001		
Al	0,01	Ge	0,0001		
Fe	0,01	Xe	0,0001		
Zn	0,01	Cr	0,00005		
Mo	0,01	Sc	0,00004		
Se	0,004	Be	0,00005		
Cu	0,003	Nb	0,00001		

Литосфера, или земная кора, является верхней каменной оболочкой нашей планеты в среднем около 30 км в глубину. Под земной корой располагается самая мощная из оболочек Земли — мантия. На ее долю приходится 80% объема и $^2/_3$ массы земного шара.

Земная кора состоит из магматических извержений, осадочных и горных пород. Химический состав земной коры очень сложный. Это обусловлено неравномерным распределением различных пород. Земная кора содержит в основном силикаты и алюмосиликаты кальция, магния и щелочных металлов, а также карбонатные

породы. Верхняя часть коры обогащена солями алюминия и щелочных металлов, а с глубиной постепенно возрастает содержание соединений магния и железа.

Мантия состоит главным образом из силикатов магния и железа и по составу соответствует каменным метеоритам, а ядро Земли по составу подобно железным метеоритам, т. е. содержит металлическое железо с примесью никеля.

Ниже приведены оксидный и элементный усредненные составы (в %) литосферы:

Оксидный		Элементный	
59,12	SiO_2	46,42	O
15,34	Al_2O_3	27,50	Si
6,88	Fe_2O_3	8,08	Al
5,08	CaO	5,08	Fe
3,49	MgO	3,61	Ca
3,84	Na_2O	2,83	Na
3,14	K_2O	2,58	K
1,15	H_2O	2,00	Mg
1,05	TiO_2	0,44	Ti
0,30	P_2O_5	0,12	P
		0,10	Mn
		0,10	Ba
Сумма 99,39		Сумма 98,86	

Нетрудно заметить, что литосфера Земли на три четверти построена из двух элементов — кислорода и кремния. Если к этому прибавить воду гидросферы и кислород воздуха, то доля последнего возрастает еще более. Из этого следует особое значение кислородных соединений различных элементов в химии.

В общем можно сказать, что в литосфере преимущественно содержатся элементы начала периодической системы примерно до 28 номера.

Изучение распространенности отдельных элементов и их изотопов на Земле позволяет сделать следующие заключения. Повышенной распространенностью обладают:

1. Элементы с четными порядковыми номерами. К их числу относятся: ${}_{8}O$, ${}_{14}Si$, ${}_{26}Fe$, ${}_{20}Ca$, ${}_{12}Mg$.

2. Железо и элементы, прилегающие к нему в периодической системе (железный максимум).

3. Элементы, изотопы которых имеют массовое число, кратное 4. Например, He, O, Ne, Si, S, Ar, Fe, Ni.

4. Изотопы с четным числом протонов или нейтронов в ядре. На их долю приходится около 60% числа всех стабильных изотопов.

5. Изотопы, число нуклонов которых кратно 4, дважды магические. Например: ^{4}He ($z = 2$, $N = 2$), ^{16}O ($z = 8$, $N = 8$), ^{40}Ca ($z = 20$, $N = 20$), ^{208}Pb ($z = 82$, $N = 126$).

Таким образом, распространенность элементов на Земле связана не с химическими свойствами элементов, а со свойствами их ядер, из которых наиболее важными являются четность и заполненность ядерных оболочек.

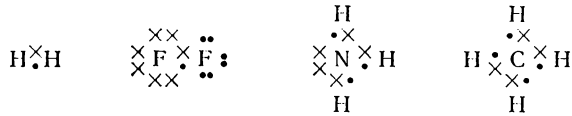
Изотопный состав образцов лунных пород и метеоритов оказался аналогичным изотопному составу элементов на Земле. Этот факт указывает на то, что процессы образования элементов на Земле и других планетах однотипны.

Глава II

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 18. Основные характеристики химической связи. Учение о химической связи составляет основу теоретической химии. Благодаря химической связи из атомов образуются более сложные частицы: молекулы, радикалы, кристаллы и др. Химическая связь возникает при взаимодействии двух (иногда более) атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

Из доквантовых представлений следует остановиться на теории образования химической связи Льюиса. В 1916 г. он развил представления, в которых химическая связь рассматривалась как результат образования общей электронной пары между двумя атомами. В общую электронную пару каждый атом вносит по одному электрону. Этот тип связи получил название *ковалентной*. Ниже показаны схемы образования химических связей в молекулах H_2, F_2, NH_3 и CH_4. Электроны, принадлежащие различным атомам, обозначены различными символами:



В результате образования химических связей каждый из атомов в молекуле имеет устойчивую двух- и восьмиэлектронную конфигурацию. Представления Льюиса охватывали широкий круг фактов, но не объясняли причины образования химической связи.

С развитием квантовомеханических представлений стала ясной причина образования химической связи за счет обобществления электронных пар. Если электроны в атоме рассматривать как электронные облака, то образование общих электронных пар можно представить

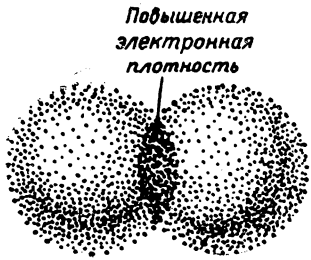


Рис. 14. Схема образования химических связей в результате перекрывания электронных облаков.

как результат перекрывания электронных облаков (рис. 14). Избыток электронной плотности на линии, соединяющей ядра, обеспечивает стягивание ядер друг к другу. Таким образом, силы, способствующие образованию химической связи, имеют электрическую природу.

Представления Льюиса об обобществленной электронной паре имеют большой смысл с точки зрения квантовой механики. Например, в молекуле водорода каждый атом обладает двумя электронами. В соответствии с принципом Паули, эти электроны должны различаться одним из квантовых чисел — спиновым. В противном случае у каждого атома водорода будут два электрона, не отличающихся ни одним из четырех квантовых чисел.

Таким образом, перекрывание электронных облаков или спаривание электронов может происходить только в том случае, если их спины противоположны. Метод описания химической связи, образование которой связано с общей электронной парой, называется методом валентных связей (МВС). При написании структурных формул электронные пары, обусловливающие связь, часто изображаются черточками (валентными штрихами):

$$:\ddot{F}:\ddot{F}: \quad \text{или} \quad :\ddot{F}—\ddot{F}:$$

В настоящее время наиболее точным критерием характера химической связи считают электронную плотность между двумя атомами. К сожалению, этот критерий пока еще трудно доступен для экспериментальной проверки. Важное значение имеет энергетическая характеристика химической связи. При образовании химической связи общая энергия системы, составленной из молекул, меньше энергии составных частей (атомов).

Валентность — это свойство атома химического элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. С этой точки зрения, валент-

ность атома проще всего определять по числу атомов водорода, образующих с ним химические связи, или числом атомов водорода, замещаемых атомом этого элемента. Валентность является одной из наиболее важных характеристик элемента. Она служит показателем способности атомов образовывать химические связи.

В доквантовомеханический период развития химии валентность определяли, как частное от деления атомной массы элемента на эквивалентную массу элемента. Поскольку для некоторых элементов существует несколько эквивалентных масс, значит для таких элементов имеется несколько значений валентности. Данное определение валентности не утратило своего значения и в настоящее время. Иногда понятие валентности отождествляют с понятием степени окисления (см. стр. 25). Однако во многих случаях это оказывается неправильным.

С развитием квантовомеханических представлений об атоме валентность стали определять числом неспаренных электронов, участвующих в образовании химических связей. Кроме неспаренных электронов, валентность атомов также зависит от числа пустых и полностью заполненных орбиталей валентного электронного слоя.

Энергия связи — это энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов*. Энергию связи обычно выражают в джоулях на моль (Дж/моль). Это одна из важнейших характеристик химической связи. Более устойчива та система, которая содержит меньше энергии. Известно, например, что атомы водорода стремятся объединиться в молекулу, т. е. перейти в более устойчивую систему, поскольку система, состоящая из молекул H_2, содержит меньше энергии, чем система из такого же числа атомов H, но не объединенных в молекулы.

На рис. 15 показана энергетическая кривая, характерная для взаимодействия атомов водорода. Сближение атомов сопровождается выделением энергии, которое будет тем больше, чем больше перекроются

---

* Следует иметь в виду, что в некоторых случаях энергия, выделяющаяся при образовании молекулы из двух одиночных атомов, соответствует не одной, а нескольким связям.

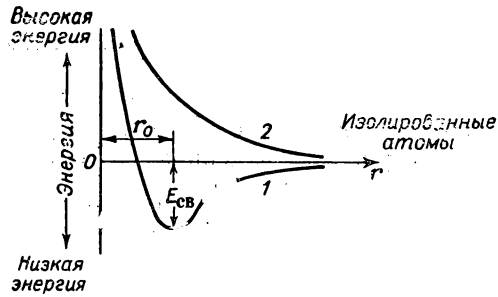


Рис. 15. Зависимость энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ядрами:
1 — притяжение; *2* — отталкивание.

электронные облака. Однако в обычных условиях, вследствие кулоновского расталкивания, невозможно достичь слияния ядер двух атомов. Значит, на каком-то расстоянии вместо притяжения атомов будет происходить их расталкивание. Таким образом, расстояние между атомами r_0, которому отвечает минимум на энергетической кривой, будет соответствовать длине химической связи, а энергия $E_{св}$ — энергии связи.

Непременным условием образования молекулы из двух атомов водорода является различие квантовых спиновых чисел их электронов. Если спины одинаковы, то образование молекулы невозможно, так как это противоречит принципу Паули. При сближении двух атомов водорода, электроны которых имеют одинаковое спиновое квантовое число, будет происходить не притяжение, а отталкивание атомов (см. рис. 15). Энергия связи для различных атомов изменяется в пределах 170—420 кДж/моль.

Электронные структуры возбужденных атомов. Поскольку валентность атома зависит от числа неспаренных электронов, полезно рассмотреть структуры атомов в возбужденном состоянии. Процесс перехода электрона на более высокий энергетический подуровень или уровень (т. е. процесс возбуждения) требует затраты энергии. При образовании химической связи происходит выделение энергии. Химическая связь будет устойчивой, если увеличение энергии атома в результате возбуждения будет меньше энергии образую-

щейся химической связи. Иными словами, необходимо, чтобы затрата энергии на возбуждение атомов была скомпенсирована выделением энергии образования связи.

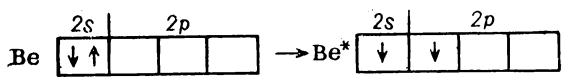
Ниже приведены данные о числе неспаренных электронов в основном и возбужденном состояниях различных атомов:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Основное состояние . .	1	0	1	2	3	2	1	0
Возбужденное состояние при $n=2$	1	2	3	4	3	2	1	0

Как видно, число неспаренных электронов в основном состоянии атомов не находится в согласии со значениями валентностей, отвечающими положению элементов в периодической системе.

Атом лития в основном состоянии имеет один неспаренный электрон, который может участвовать в образовании одной связывающей электронной пары с другим атомом. Литий выступает в качестве одновалентного элемента, и это совпадает с номером группы, в которой находится литий.

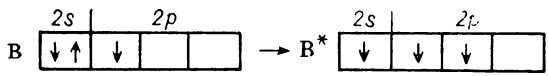
Бериллий в основном состоянии не имеет неспаренных электронов. Однако в соединениях он проявляет валентность, равную 2. Это объясняется тем, что, вступая в химическое соединение, атом бериллия переходит в возбужденное состояние *:



Энергия возбуждения атома бериллия из состояния $2s^2$ в состояние $2s^12p^1$ равна 259 кДж/моль. При образовании одной химической связи происходит выделение энергии от 160 до 400 кДж. Таким образом, хотя на возбуждение атома бериллия затрачивается энергия, при образовании двух химических связей выделяется энергии гораздо больше, чем затрачивается. В результате система будет содержать меньше энергии, т. е. она станет устойчивее.

* Символ элемента со звездочкой, например Be*, означает атом в возбужденном состоянии. Для простоты здесь и далее атомные орбитали различных типов будут изображены на одном уровне.

Возбуждение атома бора



также не требует большого количества энергии, так как происходит перемещение электрона с одного подуровня на другой в пределах одного и того же квантового уровня. В возбужденном состоянии атом бора может образовать две дополнительные химические связи. В результате при образовании химических связей энергии выделяется гораздо больше, чем затрачивается на возбуждение атома бора.

Углерод в основном состоянии имеет два неспаренных электрона. Хорошо известно, что в соединениях он главным образом четырехвалентен. Четыре валентности он проявляет в возбужденном состоянии:

Возбуждение атома углерода $2s^22p^2 \rightarrow 2s^12p^3$ требует затраты 400 кДж/моль. Энергия, которая выделяется, например, при образовании каждой связи С—Н в углеводородах, составляет около 360 кДж. Следовательно, на две связи выделится 720 кДж, что на 320 кДж больше, чем затрачивается на возбуждение.

Возбуждение азота, кислорода и фтора в пределах второго квантового уровня не может привести к увеличению числа неспаренных электронов. Возбуждение электронов в этих атомах, связанное с их перемещением на следующий квантовый уровень, требует значительно большей энергии, чем та, которая выделяется при образовании дополнительных связей. Поэтому соединения четырехвалентного кислорода должны быть крайне неустойчивы.

Элементы третьего периода — хлор, сера и фосфор — могут проявлять валентность, соответствующую номеру группы периодической системы. Это происходит потому, что энергия возбуждения электрона из состояния 3*s* или 3*p* в состояние 3*d* или 4*s* гораздо меньше, чем энер-

гия возбуждения из состояния $2s$ или $2p$ в состояние $3s$. Таким образом, хлор может быть семивалентным в состоянии $Cl^*—3s^13p^33d^3$, сера — шестивалентной в состоянии $S^* — 3s^13p^33d^2$ и фосфор — пятивалентным в состоянии $P^*—3s^13p^33d^1$.

Параметры химической связи. Химическая связь, кроме энергии связи, характеризуется длиной, кратностью и полярностью. Для молекулы, состоящей более чем из двух атомов, существенными являются значения углов между связями и полярность молекулы в целом.

Кратность связи определяется числом электронных пар, связывающих два атома. Например, в этане $H_3C—CH_3$ связь между атомами углерода одинарная, в этилене $H_2C=CH_2$ — двойная, в ацетилене $HC\equiv CH$ — тройная. С увеличением кратности связи энергия связи возрастает. Так, энергия связи C—C, C=C и C≡C составляет соответственно 263, 422 и 535 кДж/моль.

Длиной связи называется расстояние между ядрами связанных атомов. Длины связей в различных соединениях имеют значения десятых долей нанометра. При увеличении кратности длины связей уменьшаются: длины связей $\diagdown\!\diagup N—N\diagdown\!\diagup$, —N=N— и N≡N составляют соответственно 0,145, 0,125 и 0,109 нм, а длины связей C—C, C=C и C≡C равны соответственно 0,154, 0,134 и 0,120 нм.

Полярность связи обусловливается смещением связывающей электронной пары к одному из атомов, в результате чего образуется диполь*, который измеряется дипольным моментом, т. е. произведением заряда на расстояние между зарядами. Дипольный момент выражают в кулон-метрах (Кл·м). Если отрицательный заряд, равный заряду электрона ($1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл), и такой же положительный заряд находятся на расстоянии 0,1 нм, то дипольный момент равен $1{,}6\cdot10^{-19}\cdot10^{-10} = 1{,}6\cdot10^{-29}$ Кл·м.

Известно, что дипольный момент молекулы HCl равен $3{,}44\cdot10^{-30}$ Кл·м, а межъядерное расстояние составляет

* *Диполь* — это совокупность двух разноименных, но равных по абсолютной величине электрических зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

0,127 нм. Если бы заряд на атоме хлора был —1, а на атоме водорода +1, то дипольный момент молекулы HCl составлял бы $1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-10} = 2{,}03 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Отсюда можно рассчитать, что на атоме водорода имеется положительный заряд, а на атоме хлора — отрицательный, равный $3{,}44 \cdot 10^{-30} : 2{,}03 \cdot 10^{-29} = 0{,}17$ от заряда электрона. Подобный же расчет для молекулы KCl, находящейся в парообразном состоянии, приводит к значению зарядов на атомах калия и хлора по 0,83 единицы заряда.

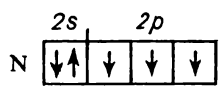
§ 19. Механизмы образования химической связи. В методе валентных связей различают *обменный* и *донорно-акцепторный* механизмы образования химической связи.

Обменный механизм. К обменному механизму образования химической связи относятся случаи, когда в образовании электронной пары от каждого атома участвует по одному электрону.

В молекулах H_2 и Li_2 связи образуются неспаренными *s*-электронами атомов (рис. 16, *а*), в молекулах F_2 и Cl_2 — неспаренными *p*-электронами (рис. 16, *б*). В молекулах HF и HCl связи образуются *s*-электронами водорода и *p*-электронами галогенов (рис. 16, *в*).

Особенностью образования соединений по обменному механизму является *насыщаемость*, которая показывает, что атом образует не любое, а ограниченное число связей. Оно зависит, в частности, от числа неспаренных валентных электронов.

Из электронографических схем



можно видеть, что атом азота имеет 3 неспаренных электрона, а атом водорода — один. Принцип насыщаемости указывает на то, что устойчивым соединением должно быть NH_3, а не NH_2 и NH. Действительно, при образовании каждой химической связи между атомом азота

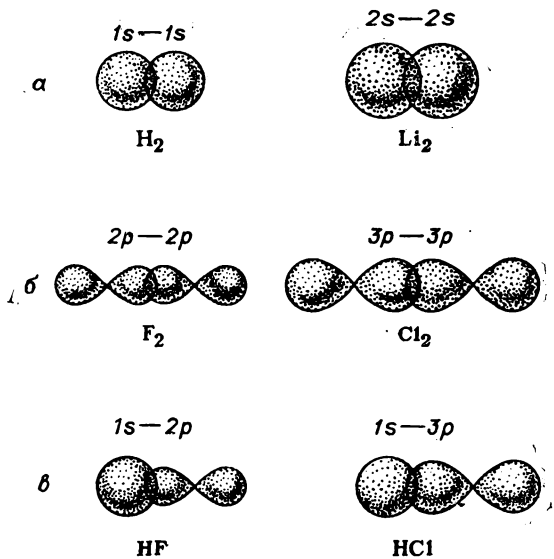


Рис. 16. Схемы образования химических связей путем перекрывания:
а — двух *s*-электронных облаков; *б* — двух *p*-электронных облаков; *в* — *s*- и *p*-электронных облаков.

и водорода выделяется определенное количество энергии. Молекула будет тем устойчивее, чем больше энергии выделится при ее образовании из атомов. Поэтому из перечисленных соединений азота с водородом наиболее стабильной должна быть молекула NH_3, так как при ее образовании спарены все электроны атома азота. Однако существуют молекулы, содержащие нечетное число электронов, например NO, NO_2, ClO_2. Все они характеризуются повышенной реакционной способностью.

На отдельных стадиях химических реакций могут образовываться и валентно-ненасыщенные группы, которые называются *радикалами*, например, H, NH_2, O, CH_3. Реакционная способность радикалов очень высока и поэтому время их существования, как правило, мало.

Донорно-акцепторный механизм. Известно, что валентно-насыщенные соединения — аммиак NH_3 и трифторид бора BF_3 — реагируют друг с другом по реакции

$$NH_3 + BF_3 = H_3N \cdot BF_3 + 171 \text{ кДж/моль}$$

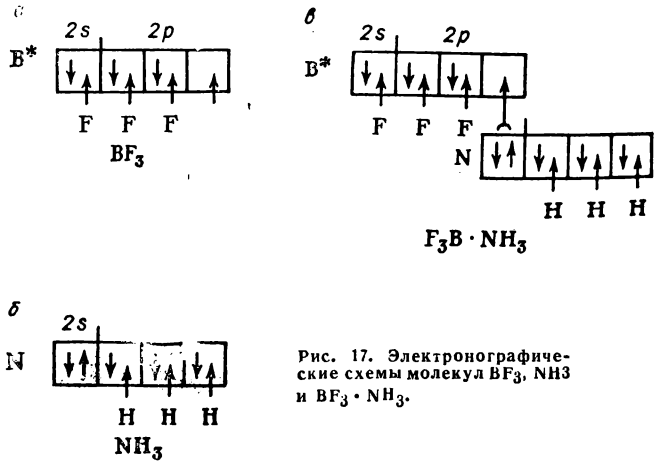


Рис. 17. Электронографические схемы молекул BF_3, NH3 и $BF_3 \cdot NH_3$.

Рассмотрим механизм этой реакции. На рис. 17, *а* показаны орбитали бора, заселенные своими электронами и электронами фтора (последние изображены пересекающими границы ячеек). Необходимо отметить, что из четырех орбиталей бора три заселены, а одна остается вакантной. В молекуле аммиака (рис. 17, *б*) заселены все четыре орбитали азота, из них три — по обменному механизму электронами азота и водорода, а одна содержит электронную пару, оба электрона которой принадлежат азоту. Такая электронная пара называется *неподеленной электронной парой.*

Образование соединения $H_3N \cdot BF_3$ происходит в результате того, что неподеленная электронная пара аммиака занимает вакантную орбиталь фторида бора (рис. 17, *в*). При этом уменьшается потенциальная энергия системы и выделяется эквивалентное количество энергии. Подобный механизм образования называется *донорно-акцепторным*, а *донором* — такой атóм, который отдает свою электронную пару для образования связи (в данном случае атом азота); атом, который, предоставляя вакантную орбиталь, принимает электронную пару, называется *акцептором* (в данном случае атом бора). Донорно-акцепторная связь является разновидностью ковалентной связи.

В соединении $H_3N \cdot BF_3$ азот и бор — четырехвалентны. Атом азота повышает свою валентность от трех до

четырех в результате использования неподеленной электронной пары для образования дополнительной химической связи. Валентность атома бора возрастает из-за наличия у него пустой орбитали на валентном электронном уровне. Таким образом, валентность элементов определяется не только числом неспаренных электронов, но и присутствием неподеленных электронных пар и свободных орбиталей на валентном электронном уровне.

Более простым случаем образования химической связи по донорно-акцепторному механизму является реакция аммиака с ионом водорода:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

Роль акцептора электронной пары играет пустая орбиталь иона водорода. В ионе аммония NH_4^+ атом азота четырехвалентен.

Электроотрицательность. В общем случае образовавшаяся электронная пара (двухэлектронное облако) смещается к тому или другому из соединившихся атомов. Способность атомов в молекуле смещать общую электронную пару характеризуется *электроотрицательностью.*

Существует несколько способов расчета электроотрицательностей атомов. В одном из них электроотрицательностью атомов считают сумму его энергии ионизации и сродства к электрону. Допустим, что электрон атома А переходит к атому В с образованием молекулы A^+B^-. При таком переходе на отрыв электрона от атома А будет затрачена энергия ионизации $ЭИ_A$. Однако в результате присоединения электрона к атому В выделится энергия, равная энергии сродства к электрону $СЭ_B$. Общая энергия в системе АВ изменится на величину $СЭ_B - ЭИ_A$. Если электрон, наоборот, перейдет от атома В к атому А, то общая энергия системы изменится на величину $СЭ_A - ЭИ_B$. На самом деле электрон перейдет в направлении, которое обеспечивает большое выделение энергии. Если

$$СЭ_B - ЭИ_A > СЭ_A - ЭИ_B$$

то это означает, что электрон переходит от атома А к атому В. Преобразуем неравенство в следующее:

$$СЭ_B + ЭИ_B > СЭ_A + ЭИ_A$$

Сумма энергии сродства к электрону и энергии ионизации называется *электроотрицательностью данного атома* (ЭО). Если электрон переходит (смещается) от атома А к атому В, это значит, что электроотрицательность атома В больше, чем электроотрицательность атома А.

Электроотрицательность атома лития принята за единицу и по отношению к нему вычислена электроотрицательность других атомов (табл. 7). Из табл. 7 видно, что относительная электроотрицательность растет

Таблица 7

Относительная электроотрицательность атомов

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 2,1									
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0			
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0			
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3		Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,6	Co 1,7	Ni 1,8
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8			
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,5	Nb 1,7			Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7		Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6			
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4				Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,1
	Hg 1,8		Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2			
Fr 0,7	Ra 0,9								

при переходе по периодам слева направо и проявляет тенденцию к уменьшению с ростом порядкового номера у элементов одной и той же подгруппы.

В молекуле, образованной двумя атомами с различной электроотрицательностью, происходит смещение электронной пары к атому, имеющему бо́льшую электроотрицательность. Вследствие этого атом с бо́льшей электроотрицательностью приобретает отрицательный заряд, а с меньшей — положительный. В молекуле возникают положительный и отрицательный полюсы. Химическая связь, в которой электронная пара смещена к одному из партнеров, называется *полярной связью.*

Атом хлора, имеющий электроотрицательность 3,0, и атом водорода с электроотрицательностью 2,1 образуют молекулу хлороводорода, электронная пара в которой смещена к атому хлора. Вследствие этого на атоме хлора появляется отрицательный эффективный заряд, а на атоме водорода — положительный. Из сравнения электроотрицательностей атомов натрия и водорода вытекает, что в гидриде натрия атом водорода заряжен отрицательно.

В молекулах, образованных одинаковыми атомами, электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, и связи становятся неполярными. Неполярные связи осуществляются в молекулах H_2, N_2, Cl_2, O_2 и т. д. Такие молекулы называются *неполярными.*

При очень большом различии электроотрицательностей атомов, образующих молекулу, электронная пара почти целиком смещается к более электроотрицательному атому. Такая связь приближается к ионной. Однако молекул, состоящих из «чистых» ионов, не существует. Эффективный заряд хлора в молекуле NaCl равен —0,83, а эффективный заряд натрия составляет +0,83. Молекулы NaCl существуют только в парообразном состоянии.

§ 20. Гомолитический и гетеролитический разрыв химических связей. Чтобы разорвать химическую связь нужно затратить столько энергии, сколько выделилось при ее образовании. Принципиально мыслимы два типа разрыва связей: гомолитический и гетеролитический. При *гомолитическом* разрыве ковалентной связи электронная пара, осуществляющая связь, разрывается и

с каждым атомом остается от пары по одному электрону. Например

$$H\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{|}}H = 2H^{\bullet} \quad \text{или} \quad H\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{|}}Cl = H^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Разрыв химической связи, при котором электронная пара целиком переходит к одному из атомов, в результате чего образуются два иона противоположного знака, называется *гетеролитическим.* Примером может служить диссоциация на ионы молекулы HCl:

$$H|:Cl = H^{+} + Cl^{-}$$

§ 21. Кратные связи. Сигма-связь. Химическая связь между атомами обусловливается перекрыванием электронных облаков. Если перекрывание происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то такая связь называется сигма-связью (σ-связь). Она может быть образована двумя *s*-электронами, *s*- и *p*-электронами и двумя *p*-электронами (рис. 18). Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется одинарной. Одинарная связь — всегда σ-связь. Орбитали типа *s* («эс»-орбиталь) могут образовывать только σ-связи.

Пи-связь. Связь двух атомов может осуществляться более чем одной парой электронов. Такая связь называется *кратной.* Примером образования кратной связи может служить молекула азота. На рис. 19 показано расположение в пространстве полузаполненных *p*-орбиталей в двух атомах азота. В молекуле азота p_x-орбитали образуют одну σ-связь. При образовании связи p_z-орбиталями возникают две области перекрыва-

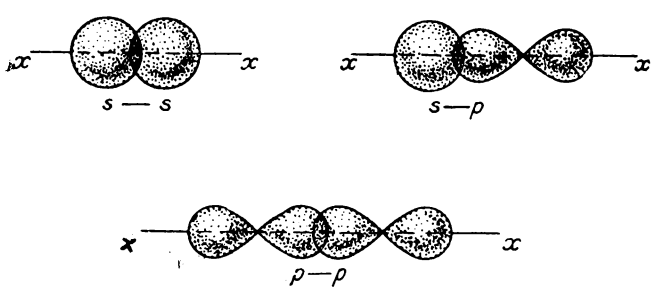
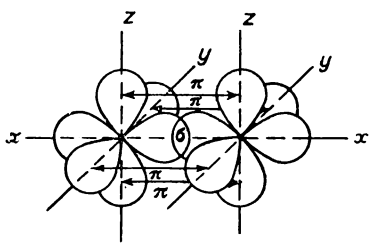


Рис. 18. σ-Связи, образованные *ss*-, *sp*- и *pp*-электронами.



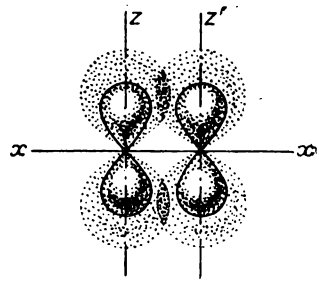


Рис. 19. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле N_2.

Рис. 20. π-Связь, образованная двумя *p*-электронами.

ния — выше и ниже оси *x*. Такая связь называется пи-связью (π-связь) (рис. 20). Вторую π-связь в молекуле азота образуют p_y-орбитали атомов. При образовании π-связей электронные облака перекрываются меньше, чем в случае σ-связей. Вследствие этого π-связи, как правило, менее прочны, чем σ-связи, образованные теми же атомными орбиталями.

Орбитали типа *p* могут образовывать как σ-, так и π-связи. В кратных связях одна из них обязательно является σ-связью. В молекуле азота из трех связей одна — σ-связь и две — π-связи:

$$N\overset{\pi}{\underset{\pi}{\equiv}}N$$

§ 22. Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей. Важной характеристикой молекулы, состоящей более чем из двух атомов, является ее геометрическая конфигурация. Она определяется взаимным расположением атомных орбиталей, участвующих в образовании химических связей.

Доквантовая структурная теория приписывала молекуле воды линейное строение, в то время как экспериментальные данные показали, что угол между связями в молекуле воды составляет 104,5°. Значение этого угла можно объяснить на основании квантовомеханических представлений. Электронная схема (валентного слоя) атома кислорода $2s^22p^4$. Две неспаренные *p*-орбитали расположены под углом 90° друг к другу. Максимум перекрывания электронных облаков *s*-орбиталей атомов

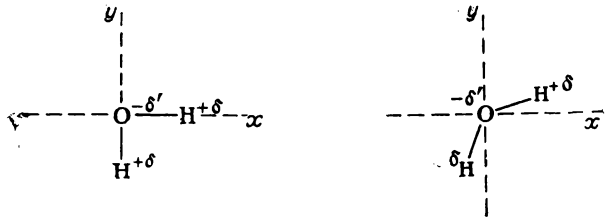


Рис. 21. Направленность связей в молекуле H_2O.

водорода с *p*-орбиталями атома кислорода будет в том случае, если связи расположены под углом 90°. В молекуле воды связь O—H полярна. На атоме водорода эффективный положительный заряд $+\delta$, а на атоме кислорода $-\delta'$. Поэтому увеличение угла между связями до 104,5° объясняется расталкиванием эффективных положительных зарядов атомов водорода, а также электронных облаков (рис. 21).

Электроотрицательность серы значительно меньше, чем электроотрицательность кислорода. Поэтому полярность связи H—S в H_2S меньше полярности связи H—O в H_2O, а длина связи H—S (0,133 нм) больше, чем H—O (0,056 нм), и угол между связями приближается к прямому. Для H_2S он составляет 92°. Аналогичная картина наблюдается для H_2Se, угол между связями в котором равен 91°.

По этим же причинам молекула аммиака имеет пирамидальное строение и угол между валентными связями H—N—H больше прямого (107,3°). При переходе от аммиака к PH_3, AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно 93,3, 91,8 и 91,3°, т. е. весьма близки к прямому.

Гибридизация атомных орбиталей. Возбужденный атом бериллия имеет конфигурацию $2s^12p^1$, возбужденный атом бора — $2s^12p^2$ и возбужденный атом углерода — $2s^12p^3$. Поэтому можно считать, что в образовании химических связей могут участвовать не одинаковые, а различные атомные орбитали. Например, в таких соединениях, как $BeCl_2$, BCl_3, CCl_4, должны быть неравноценные по прочности и направлению связи, причем σ-связи из *p*-орбиталей должны быть более прочными, чем σ-связи из *s*-орбиталей, так как для *p*-орби-

талей имеются более благоприятные условия для перекрывания. Однако опыт показывает, что в молекулах, содержащих центральные атомы с различными валентными орбиталями (*s*, *p*, *d*), все связи равноценны. Объяснение этому дали Слейтер и Полинг. Они пришли к выводу, что различные орбитали, не сильно отличающиеся энергиями *, образуют соответствующее число *гибридных орбиталей*. Число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Гибридные орбитали одинаковы по форме электронного облака и по энергии. По сравнению с атомными орбиталями они более вытянуты в направлении образования химических связей и поэтому обусловливают лучшее перекрывание электронных облаков.

Гибридизация атомных орбиталей требует затраты энергии, поэтому гибридные орбитали в изолированном атоме неустойчивы и стремятся превратиться в чистые атомные орбитали. При образовании химических связей гибридные орбитали стабилизируются. Вследствие более прочных связей, образованных гибридными орбиталями, из системы выделяется больше энергии и поэтому система становится более стабильной.

sp-Гибридизация происходит, например, при образовании галогенидов Be, Cd и Hg(II). В валентном состоянии все галогениды содержат на соответствующем энергетическом уровне *s*- и *p*-неспаренные электроны. При образовании молекулы одна *s*- и одна *p*-орбиталь образуют две гибридные *sp*-орбитали, расположенные под углом 180° (рис. 22, *а* — на рисунке отдельные гибридные орбитали обозначены различно).

Экспериментальные данные показывают, что галогениды Be, Zn, Cd и Hg(II) линейны и обе связи имеют одинаковую длину.

sp^2-Гибридизация. В результате гибридизации одной *s*-орбитали и двух *p*-орбиталей образуются три гибридные sp^2-орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 22, *б*). Такой тип гибридизации наблюдается, например, в BCl_3.

sp^3-Гибридизация характерна, в частности, для соединений углерода. В результате гибридизации одной

---

* Большое различие энергии орбиталей препятствует гибридизации.

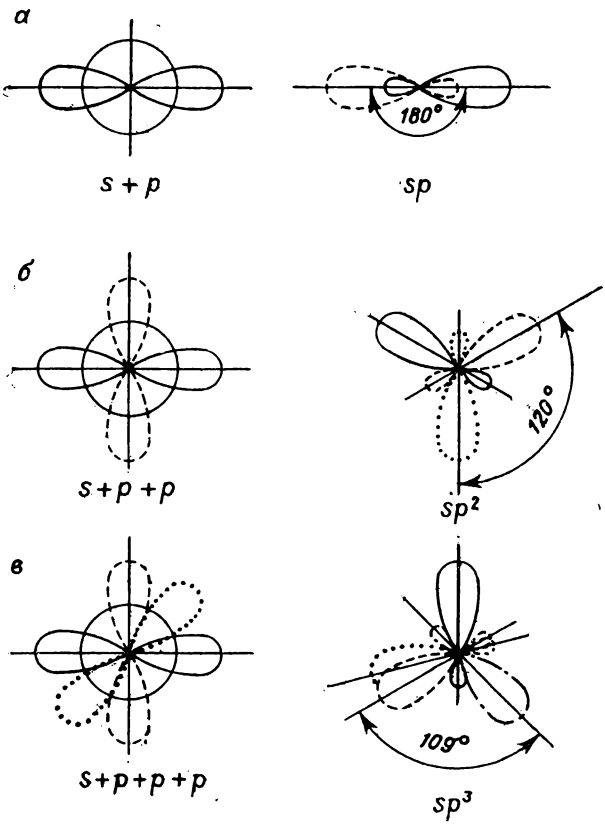


Рис. 22. Гибридизация орбиталей:
а—одной *s* и одной *p*; *б*—одной *s* и двух *p*; *в*—одной *s* и трех *p*.

s-орбитали и трех *p*-орбиталей образуются четыре гибридные sp^3-орбитали, направленные к вершинам тетраэдра с углом между орбиталями 109° (рис. 22, *в*). Гибридизация проявляется в полной равноценности химических связей атома углерода с другими атомами, например, в соединениях CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ и др.

Направленность связей в молекулах NH_3 и H_2O также может быть объяснена с точки зрения гибридизации электронных орбиталей. В гибридизации могут участвовать орбитали, заполненные наполовину и полностью. Таким образом в атоме азота наряду с тремя 2*p*-орбиталями в гибридизации может принимать участие и 2 *s*-орбиталь. В результате гибридизации можно ожидать, что четыре гибридные орбитали будут направлены к вершинам тетраэдра.

Три гибридные орбитали будут заполнены наполовину, а четвертая полностью. Угол между направлением орбиталей должен быть близким к тетраэдрическому (около 109°), что хорошо соответствует опытным данным (107, 5°).

Молекула аммиака образуется за счет перекрывания трех sp^3-орбиталей с 1*s*-орбиталью атома водорода (рис. 23, *а*).

Образование иона аммония происходит в результате обобществления свободной пары электронов — между одной из полностью занятых sp^3-орбиталей и свободной 1*s*-орбиталью иона водорода. Доказано, что ион NH_4^+ имеет строго тетраэдрическую конфигурацию.

Наличие в молекулах полностью занятых гибридных орбиталей, например в молекуле аммиака, сильно сказывается на ее общей полярности. Это необходимо учитывать при вычислении полярности молекул из полярностей отдельных связей.

Конфигурацию молекулы воды также можно представить, исходя из sp^3-гибридизации орбиталей атома кислорода. В этом случае полностью заполненными окажутся две sp^3-орбитали. Вследствие sp^3-гибридизации угол между валентными связями в молекуле воды также близок к тетраэдрическому (104,5°) (рис. 23, *б*).

В гибридизацию могут включаться не только *s*- и *p*-, но и *d*- и *f*-орбитали. В табл. 8 приведены различные формы молекул и ионов, образованные чистыми и гибридными орбиталями. Из данных табл. 8 можно сделать следующие выводы: если известно, что молекула или ион AB_2 обладают линейной структурой, то атом А имеет sp-гибридные орбитали; если в молекуле или ионе AB_3 угол между атомами составляет 120°, то атом А имеет sp^2-гибридные орбитали; если молекула или ион построены в виде тетраэдров, то центральный атом имеет sp^3-гибридные орбитали и т. д.

В заключение следует сказать, что представление о гибридизации дает возможность понять также особенности строения молекул, которые не могут быть объяснены другим способом.

Влияние гибридизации орбиталей на прочность связи. Как видно из рис. 22, *а*,

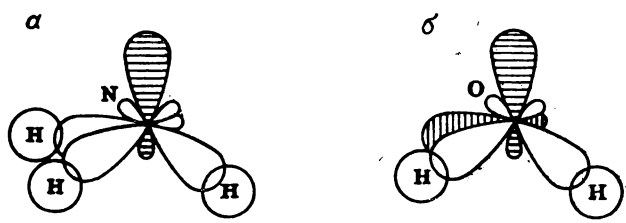


Рис. 23. Схемы образования молекул аммиака (*а*) и воды (*б*).

Таблица 8

Пространственные конфигурации молекул и ионов

Тип молекулы или иона	Валентные орбитали центрального атома	Пространственная конфигурация	Примеры молекул и ионов
AB_2	p^2 (чистые)	Угловая	H_2S
	sp (гибридные)	Линейная	$BeCl_2$, CO_2
AB_3	p^3 (чистые)	Пирамидальная	PH_3
	sp^2 (гибридные)	Треугольная	BF_3, CO_3^{2-}
AB_4	sp^3 (гибридные)	Тетраэдрическая	CH_4, BF_4^-
	dsp^2 (гибридные)	Квадратная	$[PdCl_4]^{2-}$
			$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d (гибридные)	Бипирамидальная	PCl_5
AB_6	sp^3d^2 (гибридные)	Октаэдрическая	SF_6, PF_6^-
AB_6	d^2sp^3 (гибридные)	»	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
AB_8	sp^3d^4 (гибридные)	Кубическая	PbF_8^{4-}

гибридизация *s*- и *p*-орбиталей приводит к смещению электронного облака в направлении образования связи с другими атомами. В результате области перекрывания *sp*-гибридных орбиталей оказываются больше, чем чистых *s*- и *p*-орбиталей, и прочность связей увеличивается.

Наименее прочными являются связи, образованные *s*-электронами. Примерами молекул с такими связями являются молекулы щелочных металлов Li_2, Na_2 и т. д. Две одинаковые *s*-орбитали не могут перекрываться очень сильно ввиду сферического (ненаправленного) распределения заряда. Исключение составляет связь в молекуле водорода. Ввиду малого радиуса *s*-орбиталь атома водорода характеризуется высокой электронной плотностью.

Направленный характер *p*-орбиталей способствует гораздо лучшему перекрыванию. Экспериментально установлено, что для гибридных орбиталей, образованных из *s*- и *p*-атомных орбиталей, наибольшее перекрывание достигается при гибридизации типа *sp*. В табл. 9 приведены данные для длин и энергий связей С—Н в различных соединениях.

Таблица 9

Характеристики связей С—Н при различном типе гибридизации

Гибридизация	Молекула	Длина связи С—Н, нм	Энергия связи, кДж/моль
sp	Ацетилен	0,1060	Около 505
sp^2	Этилен	0,1069	» 443
sp^3	Метан	0,1090	» 430
p	Радикал СН	0,1120	334

Из табл. 9 видно, что прочности связей увеличиваются в ряду орбиталей p, sp^3, sp^2, sp. Значительному возрастанию прочности связей способствует включение в гибридизацию d-орбиталей.

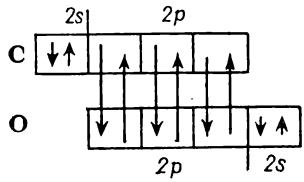
§ 23. Основные характеристики молекул. Полярность молекул*. Если молекула образована двумя атомами с различными значениями электроотрицательности, то она полярна (например, HF, HBr). Молекулы, образованные одинаковыми атомами, неполярны (H_2, F_2, I_2 и др.).

В случае одинарной связи полярность молекулы тем больше, чем больше различие в электроотрицательностях атомов, образующих связь. Если же атомы связаны кратной связью, то на основании значений электроотрицательностей не всегда можно однозначно оценить не только полярность связи, но и направление диполя. Так, разность электроотрицательностей углерода и кислорода составляет единицу. Можно было бы предположить, что дипольный момент молекулы CO близок к дипольному моменту молекулы HCl, так как разность электроотрицательностей атомов водорода и хлора также составляет единицу. Однако $\mu_{HCl} = 3{,}44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а $\mu_{CO} = 0{,}344 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Неожиданным, на первый взгляд, является и то, что отрицательный конец диполя в молекуле CO направлен в сторону менее электроотрицательного атома углерода.

В молекуле CO неспаренные электроны атомов углерода и кислорода образуют две связи. Общие электронные

* Полярность молекул характеризуют дипольным моментом μ, который равен произведению элементарного электрического заряда e на длину диполя l (расстояние между зарядами): $\mu = el$.

пары, образующие эти связи смещены к атому кислорода:



Благодаря наличию пустой орбитали у атома углерода и неподеленных электронных пар у атома кислорода, по донорно-акцепторному механизму образуется третья связь. Это приводит к смещению электронной плотности от атома кислорода к атому углерода. Данное смещение настолько сильное, что избыточная электронная плотность оказывается не на атоме кислорода, а на атоме углерода.

Молекулы, состоящие более чем из двух атомов, в которых могут быть полярные связи, не обязательно должны быть полярны. Линейная молекула диоксида углерода O=C=O или треугольная молекула фторида бора BF_3 неполярны, несмотря на наличие полярных связей, так как вследствие симметричности расположения связей центры тяжести положительных и отрицательных зарядов молекул находятся в центре молекул. Гибридизация связей (например, sp, sp^2, sp^3, sp^3d^2) приводит к тому, что молекулы и ионы оказываются неполярными. Если же связи образованы двумя или тремя чистыми p-орбиталями (H_2S, $AsCl_3$), то молекулы полярны.

Встречаются случаи, когда гибридизация орбиталей увеличивает полярность молекул. Например, полярность молекулы аммиака значительно возрастает вследствие заполнения неподеленной парой электронов одной из четырех sp^3-гибридных орбиталей. В результате этого сильно смещается центр тяжести отрицательных зарядов и увеличивается полярность молекулы (рис. 24).

Вывод о важной роли вклада неподеленной электронной пары в дипольный момент молекулы наглядно вытекает из результатов определения диполя молекулы NF_3. Установлено, что $\mu_{NF_3} = 0{,}77 \cdot 10^{-30}$ Кл · м и отрицательный конец диполя направлен в сторону атома

азота (см. рис. 24). Поскольку электроотрицательность атома фтора значительно выше электроотрицательности атома азота, то причиной такого направления диполя может быть только вклад неподеленной электронной пары в общую полярность молекулы.

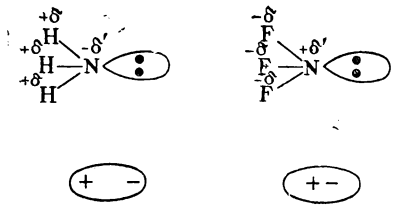


Рис. 24. Схема распределения зарядов в молекулах NH_3 (*а*) и HF_3 (*б*) и направление их диполей.

Поляризуемость и поляризующее действие ионов и молекул. В электрическом поле ион или молекула деформируются, т. е. в них происходит относительное смещение ядер и электронов. Такая деформируемость ионов и молекул называется *поляризуемостью.* Поскольку наименее прочно в атоме связаны электроны внешнего слоя, то они испытывают смещение в первую очередь.

При одинаковом радиусе и заряде наибольшей поляризуемостью обладают те ионы, которые имеют внешнюю заполненную 18-электронную оболочку. Меньшей поляризуемостью обладают ионы с незаконченной 18-электронной оболочкой и еще меньшей — ионы с благородногазовой 8-электронной структурой.

При одинаковой структуре электронных оболочек поляризуемость иона уменьшается по мере увеличения положительного заряда, например, в ряду:

$$F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

Для ионов электронных аналогов поляризуемость увеличивается с ростом числа электронных слоев, например

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

или

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Поляризуемость молекул определяется поляризуемостью входящих в них атомов, геометрической конфигурацией, количеством и кратностью связей и др. Вывод об относительной поляризуемости возможен лишь для аналогично построенных молекул, различающихся одним атомом. В этом случае о различии в поляризуемости

молекул можно судить по различию в поляризуемости атомов.

Электрическое поле может быть создано как заряженным электродом, так и ионом *. Таким образом, ион сам может оказывать поляризующее действие (поляризацию) на другие ионы или молекулы. Поляризующее действие иона возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса. При одинаковых заряде и радиусе поляризующее действие усиливается при переходе от катионов с благородногазовой электронной оболочкой к ионам с незаконченной 18-электронной оболочкой. Наибольшим поляризующим действием обладают ионы с законченной 18-электронной структурой.

Поляризующее действие анионов, как правило, значительно меньше, чем поляризующее действие катионов. Это объясняется большими размерами анионов, по сравнению с катионами.

Молекулы обладают поляризующим действием в том случае, если они полярны; поляризующее действие тем выше, чем больше дипольный момент молекулы.

Магнитные свойства веществ. Все вещества делятся на *парамагнитные и диамагнитные.* Вещество называется парамагнитным, если его атомы (или молекулы) обладают магнитным моментом, и диамагнитным, если его атомы не обладают постоянным магнитным моментом. Немногие твердые тела, например, железо, кобальт, никель обладают способностью намагничиваться в определенных условиях и оставаться намагниченными после устранения внешнего магнитного поля. Такие вещества называются *ферромагнетиками.*

Парамагнитные вещества обладают свойством втягиваться в магнитное поле, а диамагнитные вещества выталкиваются им.

Магнитные свойства веществ определяются магнитными свойствами ионов, атомов и молекул. В свою очередь, магнитные свойства атомов зависят от собственных магнитных моментов ядерных нуклонов и электронов. Магнитные моменты протонов и нейтронов пример-

---

* Электрическое поле иона очень сильное. Напряженность электрического поля на расстоянии 1 нм от иона с зарядом в один электрон оценивается в 1 млрд. В/м. Такое же поле создается в двойном слое вблизи электрода.

но в тысячу раз меньше соответствующих моментов электронов. Поэтому магнитные моменты атомов определяются главным образом суммарным моментом электронов в атоме.

Постоянные магнитные моменты, обусловленные электронами, возникают, с одной стороны, в результате их вращения вокруг собственной оси (*спиновый момент*) и, с другой стороны, в результате орбитального движения вокруг ядра (*орбитальный момент*). Нахождение на одной и той же орбитали двух электронов (их спины должны быть обязательно противоположными) приводит к взаимной компенсации магнитных полей. Если магнитные моменты всех электронов в атоме взаимно компенсируют друг друга (т. е. все электроны спарены), то суммарный момент равен нулю и атом диамагнитен. Если в атоме не все электроны спарены, то суммарный момент отличается от нуля и атом парамагнитен.

Это в полной мере относится и к молекулам. Если в молекуле имеются неспаренные электроны, то она обладает парамагнитными свойствами, а если неспаренных электронов нет, то молекула диамагнитна. Орбитальный магнитный момент вносит небольшой вклад в общий магнитный момент, создаваемый электронами.

Суммарный спиновой магнитный момент неспаренных электронов, выраженный в магнетонах Бора, можно вычислить по формуле: $\mu_{эл} = \sqrt{t(t+2)}$, где t — число неспаренных электронов ($t = 1$, $\mu_{эл} = 1{,}73$; $t = 2$, $\mu_{эл} = 2{,}82$; $t = 3$, $\mu_{эл} = 3{,}87$; $t = 4$, $\mu_{эл} = 4{,}90$).

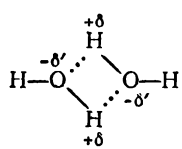
Рассмотренный ранее метод валентных связей, как правило, дает верную информацию о наличии или отсутствии неспаренных электронов, создающих магнитные моменты молекул или ионов. Так, большинство соединений элементов главных подгрупп диамагнитно. Парамагнитны молекулы, содержащие нечетное число электронов: NO, NO_2, ClO_2, а также многие соединения *d*- и *f*-элементов.

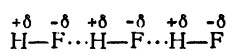
В ряде случаев метод валентных связей не в состоянии объяснить наличие парамагнетизма, например в молекуле O_2. Объяснение этому факту дает другой метод описания химической связи — метод молекулярных орбиталей.

§ 24. Водородная связь. Водородная связь является особым видом химической связи. Известно, что соединения водорода с сильно электроотрицательными неметаллами, такими, как F, O, N, имеют аномально высокие температуры кипения (в °С):

H_2O	100	HF	19
H_2S	−60	HCl	−84
H_2Se	−41	HBr	−67
H_2Te	−2	HI	−35

Если в ряду H_2Te—H_2Se—H_2S температура кипения закономерно уменьшается, то при переходе от H_2S к H_2O она резко увеличивается. Такая же картина наблюдается и в ряду галогенводородных кислот. Это свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между молекулами H_2O и молекулами HF. Такое взаимодействие должно затруднять отрыв молекул друг от друга, т. е. уменьшать их летучесть, а следовательно, повышать температуру кипения соответствующих веществ. Вследствие большой разницы в электроотрицательностях атомов химические связи H—F, H—O, H—N сильно поляризованы. Поэтому атом водорода имеет положительный эффективный заряд $+\sigma$, а на атомах F, O и N находится избыток электронной плотности, и они заряжены отрицательно. Вследствие кулоновского взаимодействия происходит притяжение положительно заряженного атома водорода одной молекулы к электроотрицательному атому другой молекулы. Благодаря этому молекулы притягиваются друг к другу (пунктирные линии — водородные связи):

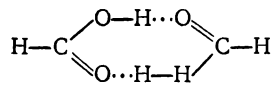




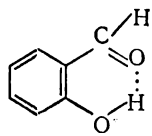
Водородной называется такая связь, которая образуется посредством атома водорода, входящего в состав одной из двух связанных частиц (молекул или ионов).

Энергия водородной связи [21—29 кДж/моль] приблизительно в 10 раз меньше энергии обычной химической связи. И тем не менее, водородная связь обуслов-

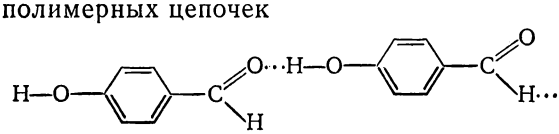
ливает существование в парáх димерных молекул $(H_2O)_2$, $(HF)_2$ и муравьиной кислоты:



Водородная связь может быть не только межмолекулярной, но и внутримолекулярной. Например, в салициловом альдегиде



происходит образование внутримолекулярной водородной связи между оксигруппой и карбонильным атомом кислорода. Об этом свидетельствует тот факт, что его температура плавления (1,6 °С) намного ниже, чем изомерного соединения — *п*-оксибензальдегида (116 °С). Столь высокая температура последнего вызвана образованием полимерных цепочек



образованных водородными связями.

Водородные связи играют важную роль не только в химии, но и в биологии. В частности, они обусловливают образование двойной спирали нуклеиновых кислот, обеспечивающей передачу информации в живом организме.

§ 25. Описание химической связи в методе молекулярных орбиталей (МО). Метод валентных связей (МВС) широко используется химиками. В рамках этого метода большая и сложная молекула рассматривается как состоящая из отдельных двухцентровых и двухэлектронных связей. Принимается, что электроны, обусловливающие химическую связь, локализованы (расположены) между двумя атомами. К большинству молекул метод валентных связей может быть применен с успехом. Однако имеется ряд молекул, к которым этот метод неприменим или его выводы находятся в противоречии с опытом.

Установлено, что в ряде случаев определяющую роль в образовании химической связи играют не электронные пары, а отдельные

электроны. На возможность образования химической связи при помощи одного электрона указывает существование иона H_2^+. При образовании этого иона из атома водорода и иона водорода выделяется энергия 255 кДж. Таким образом, химическая связь в ионе H_2^+ довольно прочная. Если попробовать описать химическую связь в молекуле кислорода по методу валентных связей, то придем к заключению, что, во-первых, она должна быть двойной (σ и π), во-вторых, в молекуле кислорода все электроны должны быть спарены, т. е. молекула O_2 должна быть диамагнитна. Экспериментальные данные показывают, что по энергии связь в молекуле кислорода действительно двойная, но молекула является не диамагнитной, а парамагнитной. В ней имеются два неспаренных электрона. Метод валентных связей бессилен объяснить этот факт.

Наилучшим способом квантовомеханической трактовки химической связи в настоящее время считается метод молекулярных орбиталей (МО). Однако он гораздо сложнее метода ВС и не столь нагляден, как последний.

Метод МО рассматривает все электроны молекулы находящимися на молекулярных орбиталях. В нем исходят из волновых функций отдельных электронов. В молекуле электрон находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией ψ.

Типы молекулярных орбиталей. Когда электрон одного атома при сближении попадает в сферу действия другого атома, характер движения, а следовательно, и волновая функция электрона изменяются. В образовавшейся молекуле волновые функции, или орбитали электронов, неизвестны. Существует несколько способов определения вида молекулярных орбиталей по известным атомным орбиталям. Чаще всего молекулярные орбитали получают линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО). В простейшем графическом виде молекулярную орбиталь, как линейную комбинацию атомных орбиталей, можно получить, складывая или вычитая волновые функции, приведенные на рис. 25.

Атомные орбитали могут образовывать молекулярные орбитали, если значения энергии соответствующих атомных орбиталей близки

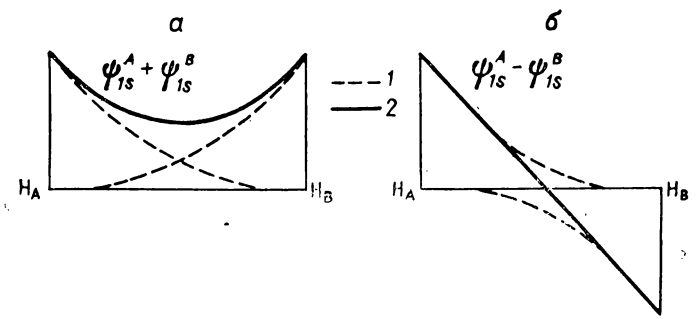


Рис. 25. Перекрывание волновых функций атомов водорода при сложении (*а*) и вычитании (*б*) этих функций:
1 — атомная волновая функция; *2* — молекулярная волновая функция.

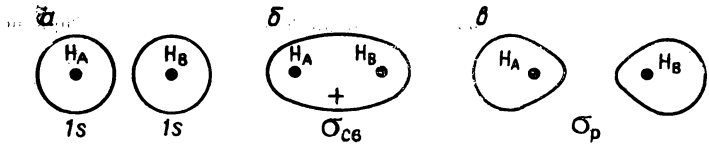


Рис. 26. Образование связывающих $\sigma_{св}$ (*б*) и разрыхляющих $\sigma_р$ (*в*) орбиталей из атомных 1*s*-орбиталей (*а*).

и атомные орбитали имеют одинаковую симметрию относительно оси связи. Рассмотрим примеры образования некоторых молекулярных орбиталей. Волновые функции, или орбитали, водорода 1*s* могут дать две линейные комбинации — одну при сложении (рис. 25, *а*), другую при вычитании (рис. 25, *б*). Когда волновые функции складываются, то в области перекрывания плотность электронного облака, пропорциональная ψ^2, становится больше, между ядрами атомов создается избыточный отрицательный заряд и ядра атомов притягиваются к нему. Атомные орбитали двух атомов водорода приведены на рис. 26, *а*. Молекулярная орбиталь молекулы водорода, полученная сложением волновых функций атомов водорода, называется *связывающей* (рис. 26, *б*). Если волновые функции вычитаются, то в области между ядрами атомов плотность электронного облака становится равной нулю, электронное облако «выталкивается» из области, находящейся между атомами. Образующаяся молекулярная орбиталь (рис. 26, *в*) не может связывать атомы и называется *разрыхляющей* молекулярной орбиталью.

Поскольку *s*-орбитали водорода образуют только σ-связь, то полученные молекулярные орбитали обозначаются $\sigma_{св}$ (сигма-связывающая, рис. 26, *б*) и $\sigma_р$ (сигма-разрыхляющая, рис. 26, *в*). Молекулярные орбитали, образованные 1*s*-атомными орбиталями, обозначаются $\sigma_{св}1s$ и $\sigma_р1s$.

На связывающей молекулярной орбитали потенциальная (и полная) энергия электронов оказывается меньше, чем на атомных орбиталях, а на разрыхляющей — больше (рис. 27) *. По абсолютному значению возрастание энергии электронов на разрыхляющих орбиталях несколько больше уменьшения энергии на связывающих орбиталях. Электрон, находящийся на связывающей орбитали, обеспечивает связь между атомами, стабилизируя молекулу, а электрон на разрыхляющей орбитали дестабилизирует молекулу, т. е. ослабляет связь между атомами.

Молекулярные орбитали образуются и из 2*p*-орбиталей одинаковой симметрии. Связывающую и разрыхляющую σ-орбитали, образованные из 2*p*-орбиталей, расположенных по оси *x* (рис. 28, *а*), обозначают соответственно $\sigma_{св}2p_x$ и $\sigma_р2p_x$, связывающую и разрыхляющую π-орбитали (рис. 28, *б*) — $\pi_{св}2p_z$ и $\pi_р2p_z$. Аналогично образуются $\pi_{св}2p_y$- и $\pi_р2p_y$-орбитали. На рис. 29 в верхней части приведена диаграмма соотношений энергий молекулярных орбиталей, образованных

* В методе молекулярных орбиталей и атомные, и молекулярные орбитали изображаются черточками; число черточек соответствует числу орбиталей.

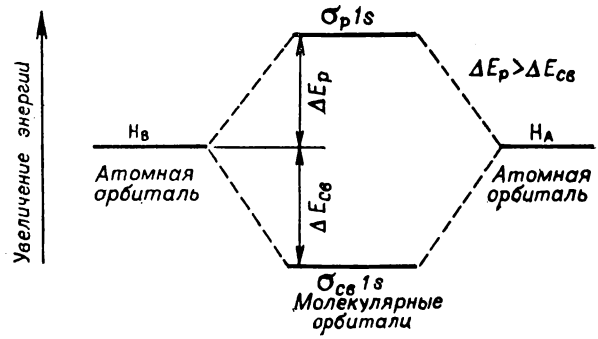


Рис. 27. Изменение энергии атомных орбиталей при образовании связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.

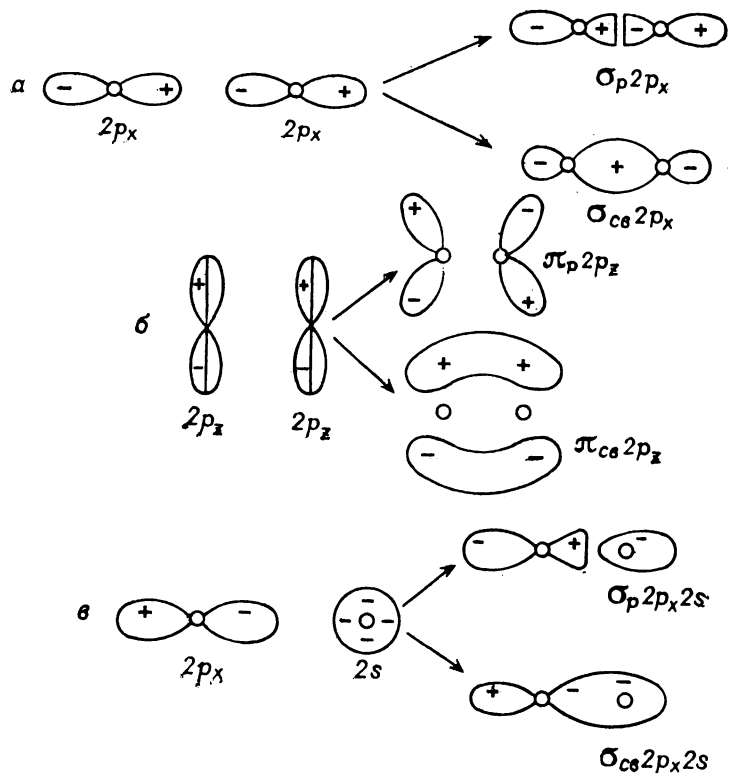


Рис. 28. Различные случаи образования связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей:
а — $\sigma_р$ и $\sigma_{св}$ из *p*-атомных орбиталей; *б* — $\pi_р$ и $\pi_{св}$ из *p*-атомных орбиталей; *в* — $\sigma_р$ и $\sigma_{св}$ из *p*- и *s*-атомных орбиталей.

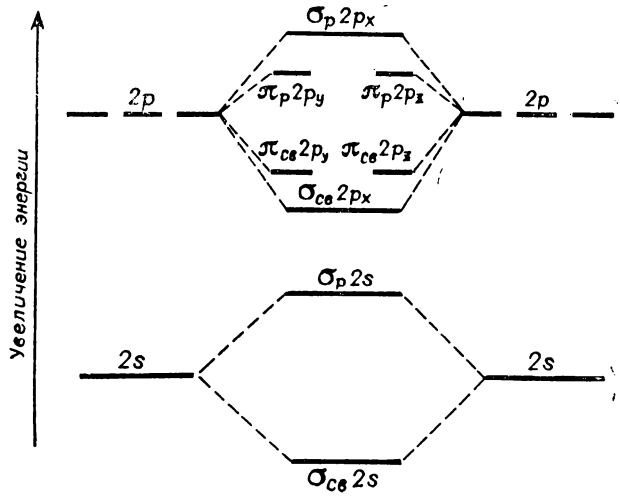


Рис. 29. Схема молекулярных орбиталей для молекул, образованных элементами второго периода.

из атомных 2*p*-орбиталей. Молекулярные орбитали могут быть образованы из орбиталей разного характера, но обязательно одинаковой симметрии относительно оси связи. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали, образованные из *s*- и p_x-орбиталей, показаны на рис. 28, *в*. Из рис. 27 и 29 видно, что число молекулярных орбиталей равняется сумме участвующих в образовании химических связей атомных орбиталей.

Система молекулярных орбиталей. Из атомных орбиталей образуется система молекулярных орбиталей. На рис. 27 показан набор молекулярных орбиталей, образующихся из 1*s*-орбиталей; на рис. 29 — набор молекулярных орбиталей, образующихся из атомных орбиталей второго электронного слоя 2*s* и 2*p*. Нужно отметить, что $\sigma_{св}2s$-орбиталь и $\sigma_{св}2p_x$-орбиталь расположены в одном и том же пространстве (см. рис. 26, *б* и 28, *а*). Вследствие расталкивания электронов энергия $\sigma_{св}2p_x$-орбитали в некоторых молекулах оказывается выше энергий $\pi_{св}2p_y$- и $\pi_{св}2p_z$-орбиталей (рис. 30).

Заполнение молекулярных орбиталей. Заполнение молекулярных орбиталей электронами происходит в порядке увеличения энергии орбиталей. В случае, если молекулярные орбитали имеют одинаковую энергию ($\pi_{св}$- или $\pi_р$-орбитали), то заполнение происходит по правилу Хунда, так, чтобы спиновый момент молекулы был наибольшим. Каждая молекулярная орбиталь, как и атомная, может вместить два электрона. Как было сказано, магнитные свойства атомов или молекул зависят от наличия неспаренных электронов: если в молекуле есть неспаренные электроны, то она парамагнитна, если нет — диамагнитна.

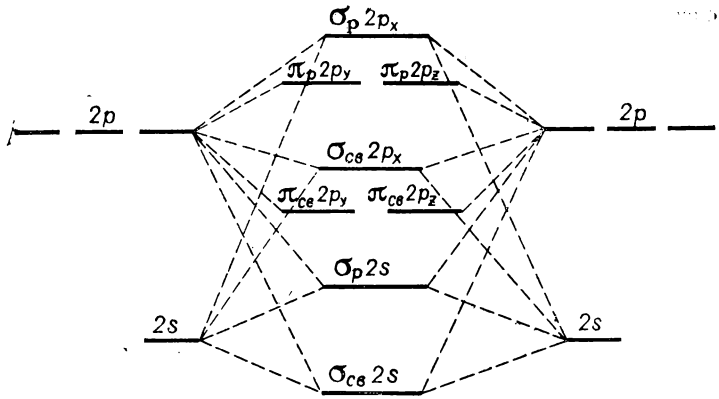
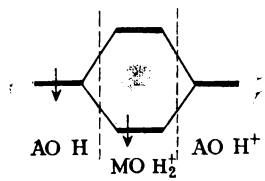


Рис. 30. Схема молекулярных орбиталей, учитывающая взаимодействие $\sigma_{св}2s$- и $\sigma_{св}2p_x$-орбиталей.

Рассмотрим ион H_2^+:

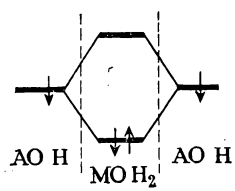


Из схемы видно, что единственный электрон размещается на $\sigma_{св}$-молекулярной орбитали. Образуется устойчивое соединение: энергия связи 255 кДж/моль, длина связи 0,106 нм. Молекулярный ион H_2^+ парамагнитен. Если принять, что кратность связи, как и в методе валентных связей, определяется числом электронных пар, то кратность связи в H_2^+ равна $^1/_2$. Записать процесс образования H_2^+ можно следующим образом:

$$H[1s^1] + H^+[1s^0] \longrightarrow H_2^+[(\sigma_{св}1s)^1]$$

Эта запись означает, что на $\sigma_{св}$-молекулярной орбитали, образованной из 1*s*-атомных орбиталей, находится один электрон.

Молекула обычного водорода



содержит уже два электрона с противоположными спинами на $\sigma_{св}1s$-орбитали:

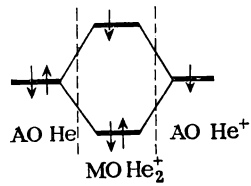
$$2H\,[1s] \longrightarrow H_2\,[(\sigma_{св}1s)^2]$$

Энергия связи 435 кДж/моль в H_2 больше, чем в H_2^+, а длина связи (0,074 нм) — меньше. В молекуле H_2 — одинарная связь, молекула диамагнитна.

Молекулярный ион He_2^+

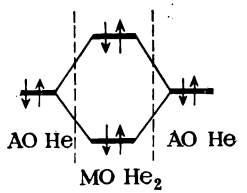
$$He\,[1s^2] + He^+\,[1s^1] \longrightarrow He_2^+\,[(\sigma_{св}1s)^2\,(\sigma_p1s)^1]$$

имеет уже один электрон на σ_p1s-орбитали:



Энергия связи в He_2^+ (238 кДж/моль) по сравнению с H_2 понижена, а длина связи (0,108 нм) увеличена. Кратность связи равна $^1/_2$ (кратность связи равна половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях).

Гипотетическая молекула He_2



имела бы два электрона на $\sigma_{св}1s$-орбитали и два электрона на σ_p1s-орбитали. Поскольку один электрон на разрыхляющей орбитали уничтожает связывающее действие одного электрона на связывающей орбитали, то молекула He_2 существовать не может. К такому же выводу приводит и метод валентных связей.

В табл. 10 показан порядок заполнения молекулярных орбиталей электронами при образовании молекул элементами второго периода. В соответствии со схемами, молекулы B_2 и O_2 — парамагнитны, а молекула Be_2 существовать не может.

Таблица 10

Порядок заполнения молекулярных орбиталей электронами

	Li_2	$(Be)_2$	B_2	N_2	O_2	(Ne_2)	CO	NO	NO^+
$\sigma_p 2p_x$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_p 2p_y$, $\pi_p 2p_z$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓
$\sigma_{св} 2p_x$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_{св} 2p_y$, $\pi_{св} 2p_z$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_p 2s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_{св} 2s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Кратность связи	1	0	1	3	2	0	3	$2\frac{1}{2}$	3
Энергия связи, кДж/моль	105		288	941	566		1070	677	1045

Образование молекул из атомов элементов второго периода может быть записано следующим образом (K — внутренние электронные слои):

$$Li_2 : 2Li\,[K2s^1] \longrightarrow Li_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2]$$

$$Be_2 : 2Be[K2s^2] \longrightarrow Be_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2]$$

$$B_2 : 2B\,[K2s^2 2p^1] \longrightarrow B_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p_y)^1\,(\pi_{св}2p_z)^1]$$

$$C_2 : 2C\,[K2s^2 2p^2] \longrightarrow C_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p)^4]$$

$$N_2 : 2N\,[K2s^2 2p^3] \longrightarrow N_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p)^4\,(\sigma_{св}2p_x)^2]$$

$$O_2 : 20\,[K2s^2 2p^4] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p)^4\,(\sigma_{св}2p_x)^2\,(\pi_p 2p_y)^1\,(\pi_p 2p_z)^1]$$

$$F_2 : 2F\,[K2s^2 2p^5] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow F_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p)^4\,(\sigma_{св}2p_x)^2\,(\pi_p 2p)^4]$$

$$(Ne_2) : 2Ne\,[K2s2p^6] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ne_2\,[KK\,(\sigma_{св}2s)^2\,(\sigma_p 2s)^2\,(\pi_{св}2p)^4\,(\sigma_{св}2p_x)^2\,(\pi_p 2p)^4\,(\sigma 2p_x)^2]$$

Физические свойства молекул и метод МО. Существование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей подтверждается физическими свойствами молекул. Метод молекулярных орбиталей позволяет предвидеть, что если при образовании молекулы из атомов электроны в молекуле попадают на связывающие орбитали, то потенциалы ионизации молекул должны быть больше, чем потенциалы ионизации атомов, а если электроны попадают на разрыхляющие орбитали, то наоборот. Из табл. 11 видно,

Таблица 11

Потенциалы ионизации и энергии диссоциации (в кДж/моль) некоторых атомов, молекул и ионов

	Атомы					Молекулы						
	H	N	O	F	C	H_2	N_2	O_2	F_2	C_2	CO	NO
Потенциал ионизации	1310	1390	1310	1670	1080	1485	1500	1170	1523	1150	1351	912

	Ионы								
	H_2^+	N_2^+	N_2^-	O_2^+	F_2^+	$CO^+=C^++O$	$CO^+=C+O^+$	$NO^+=N+O^+$	$NO^+=N^++O$
Энергия диссоциации	255	830	587	631	304	796	1020	1041	1105

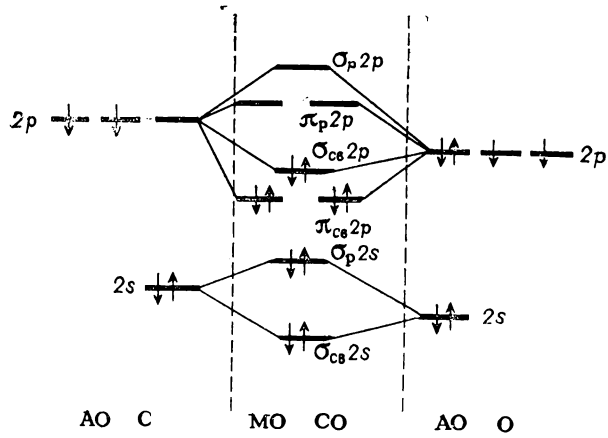


Рис. 31. Диаграмма молекулярных орбиталей для молекулы CO.

что потенциалы ионизации молекул водорода и азота (связывающие орбитали) больше, чем потенциалы ионизации атомов водорода и азота, а потенциалы ионизации молекул кислорода и фтора (разрыхляющие орбитали) меньше, чем у соответствующих атомов. При ионизации молекул прочность связи уменьшается, если электрон удаляется со связывающей орбитали (H_2 и N_2), и увеличивается — если с разрыхляющей (O_2 и F_2).

Двухатомные молекулы с различными атомами. Молекулярные орбитали для молекул с различными атомами (NO, CO) строятся аналогично, если значения потенциалов ионизации исходных атомов не очень сильно различаются. На рис. 31 по-

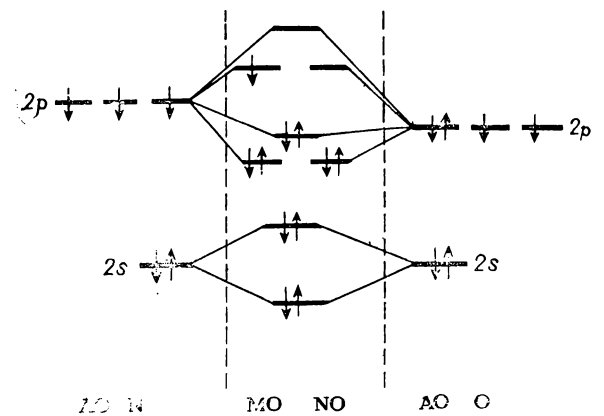


Рис. 32. Диаграмма молекулярных орбиталей для молекулы NO.

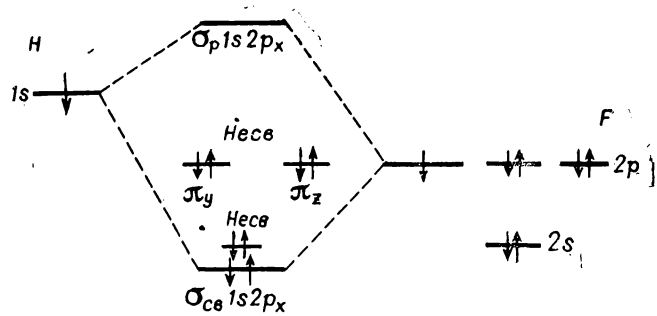


Рис. 33. Диаграмма молекулярных орбиталей для молекулы HF.

казана диаграмма образования молекулярных орбиталей и их заполнение электронами для молекулы CO. Энергии атомных орбиталей кислорода лежат ниже соответствующих орбиталей углерода, они расположены ближе к ядру, так как кислород имеет больший, чем углерод, потенциал ионизации. Имеющиеся в исходных атомах на внешних слоях 10 электронов заполняют связывающую $\sigma_{св}2s$- и разрыхляющую $\sigma_p 2s$-орбитали и связывающие $\pi_{св}2p$- и $\sigma_{св}2p_x$-орбитали. Молекула CO оказывается изоэлектронной с молекулой N_2. Энергия связи атомов в молекуле CO (1105 кДж/моль) даже больше, чем в молекуле азота (940 кДж/моль). Длина связи C—O составляет 0,113 нм.

Молекула NO (рис. 32) $N[K2s^22p^3] + O[K2s^22p^4] = NO[KK(\sigma_{св}2s)^2(\sigma_p 2s)^2(\pi_{св}2p)^4(\sigma_{св}2p_x)^2(\pi_p 2p)^1]$ имеет уже один электрон на разрыхляющей орбитали. Вследствие этого энергия связи NO (680 кДж/моль) меньше, чем у N_2 или CO. Удаление электрона из молекулы NO (ионизация с образованием NO^+) увеличивает энергию связи атомов до 1050—1080 кДж/моль.

Рассмотрим образование молекулярных орбиталей в молекуле фтороводорода HF (рис. 33). Поскольку потенциал ионизации фтора (17,4 эВ или 1670 кДж/моль) больше, чем водорода (13,6 эВ или 1310 кДж/моль), то 2*p*-орбитали фтора имеют меньшую энергию, чем 1*s*-орбиталь водорода. Вследствие большого различия энергий 1*s*-орбиталь атома водорода и 2*s*-орбиталь атома фтора не взаимодействуют. Таким образом, 2*s*-орбиталь фтора становится без изменения энергии молекулярной орбиталью в HF. Такие орбитали называются *несвязывающими*. Орбитали $2p_y$ и $2p_z$ фтора также не могут взаимодействовать с 1*s*-орбиталью водорода вследствие различия симметрии относительно оси связи. Они тоже становятся несвязывающими молекулярными орбиталями. Связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали образуются из 1*s*-орбитали водорода и $2p_x$-орбитали фтора. Атомы водорода и фтора связаны двухэлектронной связью с энергией 560 кДж/моль.

§ 26. Межмолекулярное взаимодействие. Ранее (§ 18, 19) рассматривались связи, обусловливающие образование молекул из атомов. Однако между молекулами

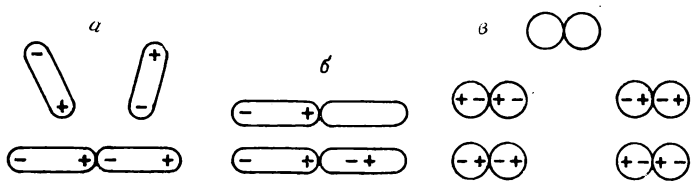


Рис. 34. Схемы сил межмолекулярного взаимодействия:
а — ориентационные; *б* — индукционные; *в* — дисперсионные.

также существует взаимодействие. Оно является причиной конденсации газов и превращения их в жидкие и твердые тела. Первую формулировку силам межмолекулярного взаимодействия дал в 1871 г. Ван-дер-Ваальс. Поэтому они получили название *вандерваальсовых сил.* Силы межмолекулярного взаимодействия можно подразделить на *ориентационные*, *индукционные* и *дисперсионные.*

Полярные молекулы, вследствие электростатического взаимодействия разноименных концов диполей, ориентируются в пространстве так, что отрицательные концы диполей одних молекул повернуты к положительным концам диполей других молекул (рис. 34, *а*). Энергия такого взаимодействия определяется электростатическим притяжением двух диполей. Чем больше диполь, тем сильнее межмолекулярное притяжение.

Полярная молекула может повысить полярность соседней молекулы. Иными словами, под влиянием диполя одной молекулы может увеличиваться диполь другой молекулы, а неполярная молекула может стать полярной (рис. 34, *б*). Дипольный момент, появляющийся в результате поляризации другой молекулой или ионом, называется *индуцированным дипольным моментом*, а само явление — *индукцией.* Таким образом, на ориентационное взаимодействие всегда должно накладываться индукционное взаимодействие молекул.

В случае неполярных молекул, например H_2, N_2, или атомов благородных газов ориентационное и индукционное взаимодействия отсутствуют. Однако известно, что водород, азот и благородные газы сжижаются. Для объяснения этих фактов Лондон ввел понятие дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия. Эти силы действуют между любыми атомами и молекулами

независимо от их строения. Они вызываются мгновенными дипольными моментами, согласованно возникающими в большой группе атомов (рис. 34, *в*). В каждый данный момент времени направление диполей может быть иным. Однако их согласованное возникновение обеспечивает слабые силы взаимодействия, приводящие к образованию жидких и твердых тел.

§ 27. Металлическая связь. Характерной особенностью кристаллических структур металлов является то, что электроны могут свободно перемещаться в объеме металла. Следствием свободного перемещения электронов является непрозрачность металлов, металлический блеск и высокая электрическая проводимость. При образовании связей между атомами металлов (металлической связи) электроны оказываются принадлежащими всем атомам кристалла, т. е. они находятся не на атомных, а на «молекулярных» орбиталях.

Металлическая связь — это такая связь, в которой электроны каждого отдельного атома принадлежат всем атомам, находящимся в контакте. Это обеспечивает лучшее перекрывание электронных облаков, по сравнению с электронным перекрыванием в молекулах, состоящих только из двух атомов.

При образовании металлической связи из N атомов получается N «молекулярных» орбиталей. Если разность энергий самой «нижней» и самой «верхней» орбиталей равна ΔE (несколько вольт), то разность энергий отдельных «молекулярных» орбиталей будет $\Delta E/N$ (N имеет порядок числа Авогадро — $6{,}02 \cdot 10^{23}$). Таким образом, разность энергий «молекулярных» орбиталей мала (около 10^{-23} В), поэтому электроны легко могут переходить с одной «молекулярной» орбитали на другую и, следовательно, двигаться в объеме металла.

Вместо одного электронного уровня в атоме в конденсированном металле возникает энергетическая зона, состоящая из очень близко расположенных «молекулярных» орбиталей.

При большом числе взаимодействующих атомов имеются электронные орбитали, энергии которых примерно равны энергии электронных орбиталей в изолированных атомах. Это означает, что в металле существуют атомы, не отдавшие свой электрон в общее пользование, т. е. неионизированные атомы.

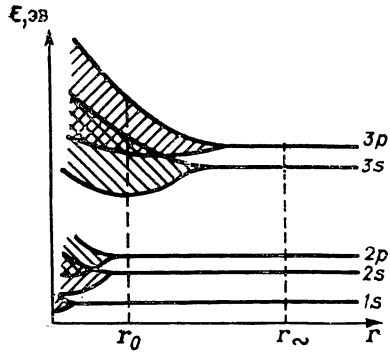


Рис. 35. Схема возникновения и перекрывания энергетических зон в кристалле натрия в зависимости от межатомного расстояния.

Понятие об энергетической электронной зоне является основным принципом в теоретических подходах к рассмотрению твердого тела. Подобно тому как в изолированном атоме имеются разрешенные и запрещенные уровни энергии, на которых располагаются электроны, так и в кристалле для электронов существуют разрешенные и запрещенные по энергии зоны.

Расщепление электронных энергетических уровней на зоны происходит при сближении изолированных атомов с образованием кристалла. Энергетические зоны для разного типа орбиталей возникают при сближении на различные расстояния. Кроме того, на определенных расстояниях эти зоны начинают перекрываться. Схема возникновения и перекрывания энергетических зон в кристалле натрия в зависимости от межатомного расстояния показана на рис. 35. По мере сближения атомов дискретные электронные уровни начинают превращаться в энергетические зоны. В первую очередь это происходит с внешними орбиталями, так как они дальше отстоят от ядра. При дальнейшем сближении атомов происходит перекрывание энергетических зон. Значение r_0 характеризует межатомное расстояние в сформировавшемся кристалле натрия. Отметим, что внутренние энергетические уровни $1s$, $2s$, $2p$ начинают расщепляться в зоны лишь на расстояниях меньших, чем r_0.

Зонная теория твердого тела позволяет наглядно объяснять такие свойства металлов, как теплопроводность и электрическая проводимость. Эти свойства металлов определяются способностью электронов перемещаться в кристалле относительно свободно. Например, если на электрон действует сила, соответствующая приложенному напряжению, то он начинает двигаться и его кинетическая энергия возрастает. Это позволяет электрону перейти на более высокий энергетический уро-

вень. Поскольку разница в энергии уровней очень маленькая, то электрон начинает двигаться уже при очень низких напряженностях электрического поля.

Электронная конфигурация атома натрия — Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Допустим, что кристалл составляет один моль натрия. В этом случае электронная зона, образованная $3s$-электронами, содержит N уровней и N электронов. На N уровнях максимально может расположиться $2N$ электронов. Таким образом, $3s$-зона оказывается заполненной электронами лишь наполовину. Поэтому в электрическом поле электроны могут легко передвигаться, занимая вакантные уровни в той же самой зоне. Если бы $3s$-зона не перекрывалась с $3p$-зоной, то и в этом случае натрий хорошо проводил бы электрический ток. Перекрывание $3s$- и $3p$-зон тем более способствует высокой электрической проводимости.

В заключение этого раздела следует указать, что для металлов зона, в которой находятся валентные электроны, обычно заполнена частично или она перекрывается с ближайшей вакантной зоной. В ряде случаев (как в случае натрия) могут осуществляться оба эти варианта.

§ 28. Полупроводники и изоляторы. Известно, что каждый атом кремния тетраэдрически окружен другими атомами. Его кристаллическая структура напоминает структуру алмаза. Каждый атом кремния связан четырьмя равноценными связями с такими же атомами. Химические связи осуществляются гибридными орбиталями sp^3-типа.

В кристалле кремния, в отличие от металлов, расщепление электронных энергетических уровней в зоны имеет свою особенность (рис. 36). При образовании кристаллической решетки из атомов с некоторого расстояния r' ($r' > r_0$) происходит гибридизация орбиталей в тип sp^3, что приводит к образованию единой sp^3-гибридной валентной зоны. В одном моле кремния в этой зоне максимально может быть $8N$ электронов. Все они вовлечены в образование химических связей между соседними атомами.

Другой характерной особенностью зонной структуры кремния является то, что вакантная $4s$-зона не перекрывается с валентной зоной при межатомных расстояниях $r = r_0$, а отделена от нее зоной запрещенных энергий

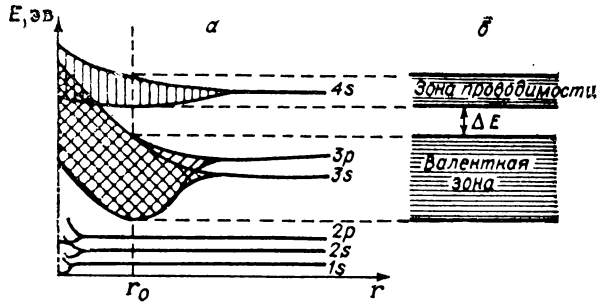


Рис. 36. Возникновение энергетических зон в кремнии (*а*) и зонная структура кремния (*б*).

(запрещенной зоной) ΔE. Электроны, находящиеся в валентной зоне, не могут участвовать в электрической проводимости, так как все они вовлечены в образование химических связей. Для того чтобы кремний начал проводить электрический ток, необходимо перевести электроны в зону 4*s*, т. е. сообщить им энергию, равную ΔE. Зона 4*s* называется в данном случае *зоной проводимости.* Зона между верхним краем валентной зоны и нижним краем зоны проводимости, называется *запрещенной зоной.*

Запрещенная зона является важнейшей характеристикой кристаллического вещества. В соответствии с ее шириной все кристаллические вещества делят на *металлы, полупроводники* и *изоляторы.* В металлах ширина запрещенной зоны равна нулю. Если ширина запрещенной зоны большая (выше 4 эВ), то такие вещества называют изоляторами. В изоляторах не удается перевести электрон в зону проводимости ни путем нагревания, ни применением электрических полей. Вещества, характеризующиеся значениями ширины запрещенной зоны, равными примерно 0,1—4,0 эВ, являются полупроводниками. Их электрическая проводимость при комнатной температуре невелика, а при температурах, близких к 0 К, они ведут себя как изоляторы. При повышении температуры обычно часть электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны, в результате чего начинает возрастать электрическая проводимость. Таким образом, зависимость электрической проводимости от температуры прин-

принципиально отличается для металлов и полупроводников. Для металлов с ростом температуры электрическая проводимость снижается, а у полупроводников, наоборот, повышается.

В 1819 г. Дюлонг и Пти выявили правило:

> *Атомная теплоемкость большинства простых веществ в твердом состоянии находится в пределах 20—30 Дж/(моль·°С)* [*в среднем около 25 Дж/(моль·°С)*].

Атомная теплоемкость равна произведению удельной теплоемкости простого вещества (в твердом состоянии) на атомную массу соответствующего элемента. Поскольку эта величина примерно постоянная, то, измеряя удельную теплоемкость, можно вычислить ориентировочное значение атомной массы. Преимущество этого метода определения атомных масс заключается в том, что он применим к твердым веществам.

Следует отметить, что это правило относится как к металлам, у которых есть свободные электроны, так и к неметаллам, у которых свободных электронов нет. Таким образом, можно сделать вывод, что теплоемкость многих простых веществ не зависит от наличия свободных электронов. Однако этот вывод находится в противоречии с теорией. В таком случае следует другой вывод — число электронов, вносящих вклад в теплоемкость, значительно меньше, чем число валентных электронов. Этот вывод представляется вероятным, но требует объяснения.

В соответствии с классической кинетической теорией при абсолютном нуле все электроны в металле должны занять самый низкий энергетический уровень, т. е. иметь энергию, равную нулю. Согласно представлениям о «молекулярных» орбиталях, в применении к металлу даже при абсолютном нуле только два электрона смогут занять самую низкую по энергии орбиталь. Остальные электроны должны располагаться на орбиталях с большей энергией. И следовательно, энергия таких электронов будет всегда выше нуля. При возрастании температуры электроны, расположенные на верхних орбиталях, приобретая энергию, смогут перейти на следующие по энергии орбитали. Электроны, расположенные на более

низких орбиталях, не способны (до определенного предела) приобретать энергию, так как ближайшие орбитали над ними заняты электронами. Таким образом, приобретать энергию смогут только электроны, находящиеся на самых верхних уровнях зоны «молекулярных» орбиталей. Это составляет лишь незначительную долю от общего числа валентных электронов. Таким образом, вклад в общую теплоемкость будет вносить только малая часть электронов, примерно одинаковая для различных простых веществ — металлов и неметаллов.

Глава III

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 29. Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций. Первоначально все процессы, сопровождающиеся присоединением кислорода (например, ржавление металлов на воздухе), называли процессами окисления. Процесс отнятия кислорода от соединений его с металлами называли восстановлением ($CuO + H_2 \xrightarrow{t} Cu + H_2O$). Однако по мере накопления фактов, понятия об окислении и восстановлении стали расширяться. Окислением стали называть не только присоединение кислорода, но и отщепление водорода от молекул (например, $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$). К процессам восстановления стали относить такие процессы, которые сопровождаются присоединением водорода, а не только удалением кислорода. Например, взаимодействие водорода с парами серы, приводящее к образованию сероводорода: $H_2 + S = H_2S$.

Впоследствии к процессам окисления и восстановления стали относить реакции без участия кислорода и водорода, например горение алюминия в броме: $2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$. Далее к реакциям окисления стали относить и такие, которые протекают в водных растворах и сопровождаются повышением степени окисления элементов. Так, при пропускании хлора через раствор хлорида железа(II) происходит реакция: $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$, при которой степень окисления железа повышается от +2 до +3. Обратное превращение $FeCl_3$ в $FeCl_2$ стали называть восстановлением.

По мере расширения представлений о строении атомов создавалась основа для научного истолкования самых разнообразных реакций окисления и восстановления как с участием кислорода и водорода, так и без них. В настоящее время среди разнообразных химических реакций можно выделить два типа, существенно

отличающихся друг от друга. К первому типу реакций относятся те, в ходе которых степень окисления элементов, входящих в соединения, не изменяется. Образование новых молекул в таких реакциях происходит лишь в результате перегруппировки атомов или ионов. К ним относятся:

а) огромное число реакций обмена типа: $AB + CD = AD + BC$ (например, $BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KCl$);

б) некоторые реакции соединения (например, $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$);

в) некоторые реакции разложения (например, $CaCO_3 = CaO + CO_2$).

Легко установить, что в ходе указанных реакций степень окисления элементов не изменяется.

К другому типу химических реакций относятся такие, в ходе которых степень окисления у атомов или ионов изменяется. Например, реакция:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

В этой реакции участвуют атомы цинка, ионы водорода и хлора, причем в ходе реакции степень окисления цинка повышается от 0 до +2, а ионов водорода понижается от +1 до 0.

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.

Окислением называется процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления.

Вещество, в состав которого входит элемент, способный отдавать электроны, называется *восстановителем.* В процессе отдачи электронов восстановитель окисляется.

Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления, называется восстановлением.

Вещество, в состав которого входит элемент, способный присоединять электроны, называется *окислителем.* В процессе присоединения электронов окислитель восстанавливается.

Известно, что атомы металлов имеют на внешнем энергетическом уровне мало электронов (от одного до трех) и склонны отдавать их при химических реакциях,

т. е. окисляться, а неметаллы (на внешнем уровне от четырех до семи электронов) склонны присоединять электроны и восстанавливаться. Следовательно, атомы металлов — восстановители (отдавая электроны, сами окисляются), а атомы неметаллов — окислители (присоединяя электроны, сами восстанавливаются)*.

Приведем примеры окислительно-восстановительных реакций.

1. Горение магния на воздухе (или в кислороде):

$$\overset{0}{2Mg} + \overset{0}{O_2} = \overset{+2\ -2}{2MgO}$$

Атом магния отдает два электрона атому кислорода. У последнего степень окисления понижается от нуля до —2, а степень окисления магния повышается от нуля до +2. Следовательно, магний окисляется, а кислород восстанавливается; магний — восстановитель, а кислород — окислитель.

2. Горение меди в хлоре:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{+2\ -1}{CuCl_2}$$

Атом меди отдает два электрона двухатомной молекуле хлора. Степень окисления хлора понижается от нуля до —1, а степень окисления меди повышается от нуля до +2. Хлор восстанавливается и выступает в роли окислителя. Медь окисляется и является восстановителем.

3. Окисление хлорида железа(II) в водном растворе хлором:

$$\overset{+2\ -1}{2FeCl_2} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{+3\ -1}{2FeCl_3}$$

Двухзарядный ион железа отдает один электрон атому хлора. При этом степень окисления повышается от +2 до +3, а степень окисления хлора понижается от нуля до —1. Хлорид железа(II) окисляется, превращаясь в $FeCl_3$, и является восстановителем. Хлор при этом восстанавливается и выступает в роли окислителя.

Способность металлов, а также их гидратированных ионов окисляться (восстанавливаться) в водной среде

---

* Атомы неметаллов могут выступать и в роли восстановителей, о чем подробно будет сказано далее.

в ходе химических реакций можно установить по ряду напряжений.

§ 30. Ряд напряжений. При погружении металлической пластинки в воду (или раствор соли данного металла) под действием полярных молекул воды ионы металла частично отрываются от поверхности пластинки. В результате этого на поверхности металла остается некоторое количество избыточных электронов. Гидратированные (окруженные молекулами воды) ионы металла размещаются вблизи поверхности металлической пластинки. Возникает двойной электрический слой. Образующаяся при этом разность потенциалов между металлом и раствором называется электродным потенциалом металла (рис. 37). В зависимости от химической природы металлов (строения их атомов, склонности их ионов к гидратации) различные металлы посылают в растворы разные количества ионов и, следовательно, на их поверхности остается неодинаковое число электронов. Так, у меди, ртути, серебра, золота и некоторых других металлов способность посылать ионы в растворы выражена очень слабо.

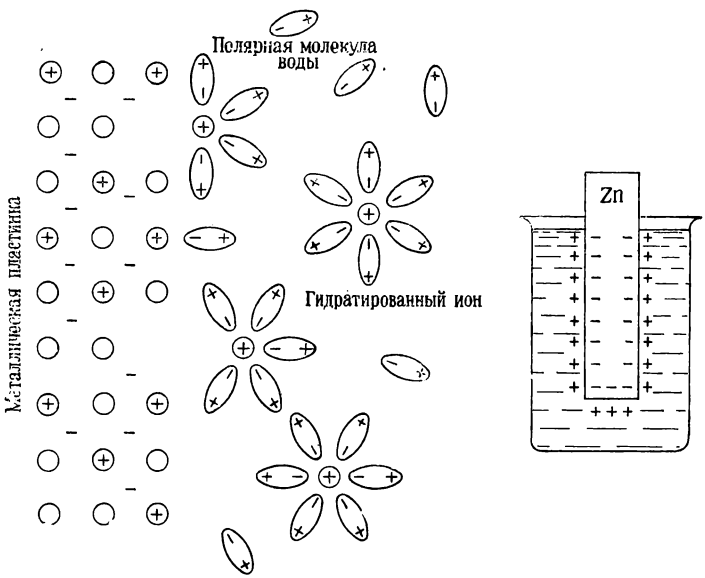


Рис. 37. Возникновение разности потенциалов между металлом и раствором.

Значение электродного потенциала количественно характеризует способность металла отдавать электроны, т. е. его восстановительные свойства. На протекании окислительно-восстановительных реакций основано действие гальванических элементов. Знание электродных потенциалов металлов позволяет изготовлять гальванические элементы с заранее заданной электродвижущей силой (э. д. с.).

Обычно определяют относительные электродные потенциалы, так как методов прямого измерения электродных потенциалов металлов не существует. С этой целью измеряют э. д. с. гальванического элемента, составленного из стандартного (нормального) водородного электрода, потенциал которого принимают за нуль, и электрода исследуемого металла. Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем мелкораздробленной платины, насыщенную водородом при давлении 0,1 МПа и погруженную в 1 н. раствор серной кислоты. Насыщенная водородом платиновая пластинка ведет себя как водородный электрод. У поверхности такого водородного электрода устанавливается равновесие между молекулами водорода, его атомами и ионами:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом называется *стандартным электродным потенциалом* металла и обозначается $E°$. На рис. 38 приведена схема установки для определения стандартного электродного потенциала меди. С помощью вольтметра измеряют э. д. с. элемента, которая в данном случае равна 0,34 В. Значит стандартный электродный потенциал меди относительно стандартного водородного электрода равен 0,34 В. Знаком электродного потенциала условно считают знак заряда соответствующего электрода по сравнению со стандартным водородным электродом. Положительный потенциал имеют электроды, которые по отношению к стандартному водородному электроду заряжены положительно. Так, в рассмотренной схеме ионы меди переходят из раствора на медный электрод. Следовательно, потенциал меди имеет положительный знак.

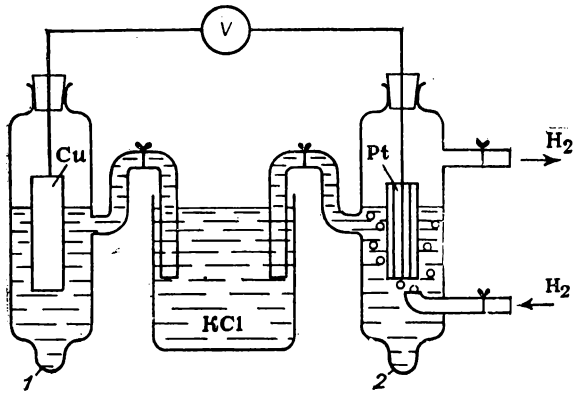


Рис. 38. Схема установки для определения стандартного электродного потенциала меди:
1 — сосуд с раствором соли двухвалентной меди; *2* — сосуд с 1 н. раствором H_2SO_4.

Стандартные электродные потенциалы, относящиеся к водным растворам, приведены в табл. 12.

Как видно из табл. 12, способность атомов к отдаче электронов (окисление) понижается, а к присоединению электронов (восстановление) повышается с ростом алгебраического значения стандартных электродных потенциалов E. Так, атомы железа ($E = -0{,}441$ В) окисляются труднее цинка ($E = -0{,}763$ В), а ионы меди ($E = 0{,}34$ В) значительно легче восстанавливаются, чем ионы свинца ($E = -0{,}126$ В). Приведенные данные по электродным потенциалам атомов и ионов позволяют предвидеть возможность осуществления окислительно-восстановительных реакций между заданными веществами.

При пользовании нормальными электродными потенциалами необходимо учесть следующее.

1. Металл, расположенный в табл. 12 до водорода, вытесняет его при реакции из водных растворов, концентрация ионов водорода в которых равна 1 моль/л.

2. Ионы металла, расположенного в табл. 12 после водорода, при реакции с водородом восстанавливаются, т. е. принимают электроны.

3. На основании табл. 12 возможно предусмотреть направление окислительно-восстановительных реакций между отдельными элементами и их ионами. В этом

Таблица 12

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Электрод	Электродный процесс	Потенциал, В
	Металлы	
Zi^+/Zi	$Zi^+ + e \rightleftarrows Zi$	−3,02
K^+/K	$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,92
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2,84
Na^+/Na	$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	−2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2,38
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,66
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,05
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,763
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0,74
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,441
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	−0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0,23
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0,126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightleftarrows Fe$	−0,036
$2H^+/H_2$	$H^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	0,34
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg$	0,70
Hg^+/Hg	$Hg^+ + e \rightleftarrows Hg$	0,798
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	0,799
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$	1,20
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftarrows Au$	1,50
Au^+/Au	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	1,70
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,77
	Неметаллы	
Te/Te^{2-}	$Te + 2e \rightleftarrows Te^{2-}$	−1,14
Se/Se^{2-}	$Se + 2e \rightleftarrows Se^{2-}$	−0,78
S/S^{2-}	$S + 2e \rightleftarrows S^{2-}$	−0,51
$I_2/2I^-$	$\frac{1}{2} I_2 + e \rightleftarrows I^-$	0,536
$Br_2/2Br^-$	$\frac{1}{2} Br_2 + e \rightleftarrows Br^-$	1,06
$Cl_2/2Cl^-$	$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-$	1,358
$F_2/2F^-$	$\frac{1}{2} F_2 + e \rightleftarrows F^-$	2,85
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52

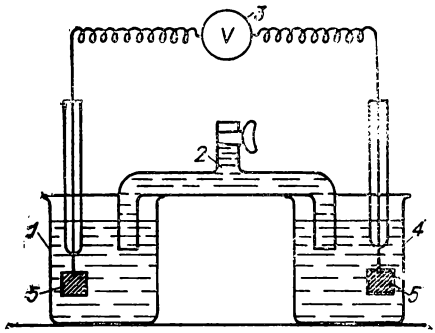


Рис. 39. Схема прибора, иллюстрирующего возникновение электрического тока в результате окислительно-восстановительной реакции:

1, 4—стаканы с растворами KI и $FeCl_3$ соответственно; *2*—электролитический ключ; *3*—вольтметр; *5*—платиновый электрод.

можно убедиться на опыте (рис. 39). В стакан *1* налит раствор иодида калия KI, а в стакан *4* — раствор хлорида железа(III) $FeCl_3$. Растворы соединены между собой электролитическим ключом *2* (П-образная трубка, заполненная раствором KCl), обеспечивающим ионную проводимость. В растворы опущены платиновые электроды *5*. Если замкнуть цепь, включив в нее чувствительный вольтметр *3*, то он покажет наличие электрического тока в цепи. Электроны перемещаются из раствора иодида калия в раствор хлорида железа(III), т. е. от ионов иода к ионам железа (окислителя). Следовательно, возникновение электрического тока в данном гальваническом элементе обусловлено двумя полуреакциями: в сосуде *1* происходит окисление

$$2I^- - 2e = I_2$$

в сосуде *4* — восстановление

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

Поскольку эти процессы протекают одновременно, то, предварительно умножив члены последнего уравнения на 2 (для уравнивания числа отданных и присоединенных электронов) и суммируя почленно приведенные уравнения, получим ионное уравнение реакции:

$$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$$

Молекулярное уравнение этой реакции будет иметь вид:

$$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

Образование иода в сосуде *1* можно обнаружить, добавив каплю раствора крахмала (посинение), а появ-

ление ионов Fe^{2+} — с помощью красной кровяной соли (появление синего осадка).

Возможность рассмотренной окислительно-восстановительной реакции можно было предвидеть, приняв во внимание значения электродных потенциалов Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 В) и $I_2/2I^-$ (0,536 В).

§ 31. Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в зависимости от строения их атомов. Способность химических элементов присоединять или отдавать электроны связана со строением атомов и положением их в периодической системе элементов Д. И. Менделеева:

1. Атомы металлов в химических реакциях способны лишь отдавать электроны и быть восстановителями. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы (см. табл. 12).

2. Атомы неметаллов (за исключением фтора) в зависимости от свойств партнеров, с которыми они взаимодействуют, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сера, взаимодействуя с железом, выступает в роли окислителя ($\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} = \overset{+2\,-2}{FeS}$), а при горении на воздухе сама окисляется, являясь восстановителем ($\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4\,-2}{SO_2}$). Однако у химически активных неметаллов проявляются преимущественно окислительные свойства. Их часто используют на практике в качестве окислителей (кислород, фтор, хлор).

3. Атомы водорода в зависимости от свойств партнера также могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, в реакции $\overset{0}{Cl_2} + \overset{0}{H_2} = \overset{+1\,-1}{2HCl}$ водород — восстановитель, поскольку в молекуле HCl электронная пара сильно смещена в сторону ядра атома хлора. При нагревании натрия в струе водорода образуется гидрид натрия ($\overset{0}{2Na} + \overset{0}{H_2} = \overset{+1\,-1}{2NaH}$). Электронная пара, обусловливающая химическую связь, сильно смещена в сторону ядра водорода. Степень окисления водорода в этом соединении равна —1. Таким образом, водород в этой реакции является окислителем. Однако для водорода более характерна тенденция к отдаче электронов. В различных

химических процессах, осуществляемых в лаборатории и в промышленности, водород используют как восстановитель.

4. Одноатомные молекулы благородных газов (He, Ne, Ar) почти не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, что находится в согласии со строением их атомов (внешний энергетический уровень заполнен восемью электронами).

5. У ионов металлов и неметаллов в высших степенях окисления восстановительные свойства отсутствуют. Такие частицы могут в окислительно-восстановительных реакциях проявлять только окислительные свойства (присоединять электроны). В связи с этим вещества, в состав которых входят частицы (ионы) в высшей степени окисления, используют в качестве окислителей. Сюда относятся: перманганат калия $KMnO_4$, азотная кислота HNO_3, бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и др.

6. Положительные ионы промежуточных степеней окисления в зависимости от свойств партнера могут выступать как в роли восстановителей, так и в роли окислителей:

$$\overset{+2}{2Fe}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{+3}{2Fe}\overset{-1}{Cl_3} \qquad (Fe^{2+} \text{ — восстановитель})$$

$$\overset{+2}{Fe}O + \overset{+2}{C}O = \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2 \qquad (Fe^{2+} \text{ — окислитель})$$

7. Вещества, в состав которых входят анионы неметаллов (например, Cl^-, Br^-, S^{2-}, I^-), могут выступать только в роли восстановителей.

В пределах каждого периода с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность его атомов понижается, а окислительная — увеличивается. Так, во втором периоде литий — только восстановитель, а фтор — только окислитель. Это результат постепенного заполнения электронами внешнего энергетического уровня (у атома лития — один электрон, у атома фтора — семь электронов из восьми возможных на данном уровне).

В пределах каждой главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента восстановительная способность их атомов возрастает, а окислительная — убывает. Так, в главной подгруппе VI группы кислород — сильный окислитель, а теллур — очень слабый

окислитель, в некоторых реакциях он выступает даже как восстановитель. Аналогичное явление наблюдается также и в отношении их химических соединений. Одной из причин, обусловливающих эти закономерности, является значение радиусов атомов элементов.

§ 32. Важнейшие окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций. К числу сильных окислителей, широко используемых на практике, относятся галогены (F_2, Cl_2, Br_2, I_2), оксид марганца $\overset{+4}{Mn}O_2$, перманганат калия $K\overset{+7}{Mn}O_4$, оксид хрома (хромовый ангидрид) $\overset{+6}{Cr}O_3$, хромат калия $K_2\overset{+6}{Cr}O_4$, бихромат калия $K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7$, азотная кислота $H\overset{+5}{N}O_3$ и ее соли, кислород O_2, озон O_3, пероксид водорода $H_2\overset{-1}{O_2}$, концентрированная серная кислота $H_2\overset{+6}{S}O_4$, оксид меди $\overset{+2}{Cu}O$, оксид серебра $\overset{+1}{Ag_2}O$, оксид свинца $\overset{+4}{Pb}O_2$, гипохлориты (например, $Na\overset{+1}{Cl}O$) и другие соединения.

Щелочные и щелочноземельные металлы являются сильнейшими восстановителями. К числу других восстановителей относятся: водород, углерод, оксид углерода $\overset{+2}{C}O$, сероводород $H_2\overset{-2}{S}$, оксид серы $\overset{+4}{S}O_2$, сернистая кислота $H_2\overset{+4}{S}O_3$ и ее соли, галогенводороды (кроме фтороводорода), хлорид олова $\overset{+2}{Sn}Cl_2$, сульфат железа $FeSO_4$.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: *межмолекулярные*, *внутримолекулярные и реакции самоокисления-самовосстановления.*

К межмолекулярным относятся такие реакции, в которых молекулы, атомы или ионы элементов, входящих в состав одного вещества (окислителя), взаимодействуют с молекулами, атомами или ионами, входящими в состав другого вещества (восстановителя). Например:

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 4\overset{-1}{H}Cl = \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

Во внутримолекулярных реакциях изменяются степени окисления элементов одного и того же вещества таким образом, что один из них окисляется, а другой восстанавливается. К таким реакциям относятся, например,

разложение бертолетовой соли и оксида ртути(II):

$$2\overset{+5\ -2}{K}\overset{+5\ -2}{Cl}O_3 = 2\overset{-1}{K}\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}$$

$$2\overset{+2\ -2}{HgO} = 2\overset{0}{Hg} + \overset{0}{O_2}$$

В реакциях самоокисления-самовосстановления атомы одного и того же вещества так взаимодействуют друг с другом, что одни отдают электроны (окисляются), а другие их присоединяют (восстанавливаются). Например, растворение хлора в воде:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O = \overset{+1}{H}\overset{+1}{Cl}O + \overset{-1}{H}\overset{-1}{Cl}$$

или

$$\overset{0}{Cl} + \overset{0}{Cl} + H_2O = \overset{+1}{H}\overset{+1}{Cl}O + \overset{-1}{H}\overset{-1}{Cl}$$

§ 33. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Все химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы и энергии. В ходе окислительно-восстановительных реакций сумма электрических зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов веществ, образующихся в результате реакции, хотя и изменяются степени окисления отдельных элементов, которые входят в состав реагирующих веществ. Полные уравнения окислительно-восстановительных реакций можно составить, используя метод электронного баланса или метод полуреакций.

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Сущность метода электронного баланса можно уяснить на следующих примерах.

При сливании растворов иодида калия и хлорида железа(III) реакция протекает по схеме:

$$\underline{K}\underline{I} + \underline{Fe}Cl_3 \longrightarrow \underline{I_2} + \underline{Fe}Cl_2 + KCl$$

У подчеркнутых элементов в ходе реакции изменились степени окисления. Эта окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов: окисления ионов иода и восстановления ионов железа(III). Выра-

зим перемещение электронов от ионов иода к трехзарядным ионам железа электронными уравнениями:

$$\begin{array}{l|ll} 1 & 2I^- - 2e = I_2 & \text{(окисление)} \\ 2 & Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+} & \text{(восстановление)} \end{array}$$

Слева от написанных уравнений следует поставить коэффициенты, с помощью которых уравнивают число электронов, отданных ионами иода и присоединенных ионами железа. Так как молекула иода образуется в результате отдачи двух электронов, а трехзарядный ион железа присоединяет лишь один электрон, то слева поставлены коэффициенты 1 и 2. Это означает, что два иона иода окисляются двумя ионами железа. Теперь составим полное уравнение реакции:

$$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

Окисление алюминия кислородом протекает по схеме:

$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Выразим окисление алюминия и восстановление кислорода электронными уравнениями:

$$\begin{array}{l|ll} 4 & Al - 3e = Al^{3+} & \text{(окисление)} \\ 3 & O_2 + 4e = 2O^{2-} & \text{(восстановление)} \end{array}$$

Для того чтобы число электронов, отданных атомами алюминия, равнялось числу электронов, присоединенных молекулами кислорода, слева поставлены коэффициенты 4 и 3. Следовательно, четыре атома алюминия взаимодействуют с тремя молекулами кислорода. Составим полное уравнение реакции окисления алюминия:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

При составлении полных уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, *методом полуреакций* (*или электронно-ионным методом*) коэффициенты подбирают с помощью электронно-ионных уравнений. Они отличаются от электронных уравнений тем, что в них записывают ионы, реально существующие в водном растворе.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую при пропускании сероводорода через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. При этом малиновая окраска исчезает и раствор

мутнеет, вследствие образования свободной серы. Первая полуреакция выражается схемой:

$$H_2S = S + 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

Здесь сероводород — восстановитель, так как отдает два электрона и окисляется.

Одновременно с выделением серы раствор перманганата калия обесцвечивается, что связано с превращением иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (почти бесцветный и лишь при большой концентрации — розовый). Это — вторая полуреакция:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (2)$$

Таким образом, уравнения (1) и (2) выражают полуреакции в ионной форме, причем перманганат-ион MnO_4^- присоединяет пять электронов, а молекула сероводорода отдает лишь два электрона. Для составления суммарного уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравняв число отданных и принятых электронов:

$$\begin{array}{r|l} 5 & H_2S - 2e = S + 2H^+ \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \end{array}$$

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5S + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Исключив $10H^+$ из левой и правой частей уравнения, получим ионно-молекулярное уравнение:

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Чтобы перейти от данного уравнения к молекулярному, следует к каждому аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону — анион:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Уравнение рассмотренной окислительно-восстановительной реакции может быть составлено и методом электронного баланса. Напишем схему реакции:

$$\overset{-2}{H_2S} + \overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{0}{S} + K_2SO_4 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + H_2O$$

Далее составим электронные уравнения с учетом изменения степеней окисления и баланса отданных и при-

соединенных электронов:

$$\begin{array}{l|ll} 5 & S^{2-} - 2e = \overset{0}{S} & \text{(окисление)} \\ 2 & Mn^{7+} + 5e = Mn^{2+} & \text{(восстановление)} \end{array}$$

Полное уравнение реакции имеет вид:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Заслуживает внимания окислительно-восстановительная реакция, протекающая при растворении меди в разбавленной азотной кислоте. Используем сначала метод электронного баланса для составления полного уравнения этой реакции:

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O + H_2O$$

Составим электронные уравнения, показывающие изменение степеней окисления меди и азота:

$$\begin{array}{l|ll} 3 & Cu - 2e = Cu^{2+} & \text{(окисление)} \\ 2 & N^{5+} + 3e = F^{2+} & \text{(восстановление)} \end{array}$$

$$3Cu + 2N^{5+} = 3Cu^{2+} + 2N^{2+}$$

Расставлять коэффициенты в молекулярном уравнении окислительно-восстановительного процесса удобно начинать с правой части

$$3Cu + HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

Видно, что из восьми атомов азота только два восстанавливаются, остальные шесть остаются со степенью окисления +5 и идут на солеобразование. Тогда полное уравнение реакции будет:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Теперь составим полное уравнение приведенной выше реакции с помощью метода полуреакций. Молекулы (атомы) меди превращаются в ионы меди Cu^{2+} (окрашивающие раствор в голубой цвет):

$$Cu - 2e = Cu^{2+} \qquad \text{(окисление)}$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O \qquad \text{(восстановление)}$$

Уравняем число отданных и принятых электронов

$$\begin{array}{l|l} 3 & Cu - 2e = Cu^{2+} \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O \end{array}$$

Напишем суммарные электронно-ионное и молекулярное уравнения реакций:

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Рассмотрим еще несколько окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах (в кислой, щелочной и нейтральной средах) и сопровождающихся окислением одних ионов и восстановлением других. Воспользуемся методом полуреакций для составления полных уравнений.

1. Раствор дихромата калия оранжевого цвета, подкисленный серной кислотой, после добавления раствора иодида калия зеленеет, выпадает иод:

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

Первая полуреакция: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Вторая полуреакция $2I^- - 2e = I_2$

Для составления уравнения окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами в растворе надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравняв число отданных и принятых электронов:

$$\begin{array}{r|l} 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 3 & 2I^- - 2e = I_2 \\ \hline & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O \end{array}$$

Чтобы перейти от данного уравнения к молекулярному, следует к каждому аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону — анион:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

2. К щелочному раствору сульфата хрома(III) приливают пероксид водорода. При этом зеленый цвет раствора изменяется на желтый, что обусловлено превращением ионов хрома(III) в хромат-ионы. Реакция протекает по схеме:

$$Cr_2(SO_4)_3 + KOH + H_2O_2 \longrightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Первая полуреакция: $2Cr^{3+} + 16OH^- - 6e = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$

Вторая полуреакция: $H_2O_2 + 2e = 2OH^-$

После уравнивания числа отданных и принятых электронов получим:

$$2Cr^{3+} + 16OH^- - 6e = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$
$$3H_2O_2 + 6e = 6OH^-$$

Сложим почленно уравнения полуреакций:

$$2Cr^{3+} + 16OH^- + 3H_2O_2 = 2CrO_4^{2-} + 6OH^- + 8H_2O$$
$$2Cr^{3+} + 10OH^- + 3H_2O_2 = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Приписав к каждому аниону соответствующий катион, а к каждому катиону — анион, получим молекулярное уравнение:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 10KOH + 3H_2O_2 = 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 8H_2O$$

3. Нейтральный раствор перманганата калия после приливания сульфита калия обесцвечивается, выпадает бурый осадок оксида марганца(IV) и раствор приобретает щелочную реакцию:

$$KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \longrightarrow MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + KOH$$

Первая полуреакция: $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$

Вторая полуреакция: $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$

После уравнивания числа отданных и принятых электронов имеем:

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e = 2MnO_2 + 8OH^-$$
$$3SO_3^{2-} + 3H_2O - 6e = 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

Сложив почленно эти уравнения, составляем общее ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + 7H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 6H_2O + 2OH^-$$

Сократив левую и правую части уравнения на $6H_2O$, получим:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Молекулярное уравнение реакции:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

На основе рассмотренных примеров подбора коэффициентов для полных молекулярных окислительно-

восстановительных реакций можно дать сравнительную оценку методам электронного баланса и полуреакций. При использовании метода электронного баланса окислительно-восстановительные процессы выражаются электронными уравнениями, допускающими значительные упрощения, но не отражающими реальной картины. Преимущество метода полуреакций состоит в том, что при составлении электронно-ионных уравнений учитываются реально существующие ионы, а также характер среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекают рассматриваемые реакции.

Окислительно-восстановительные реакции имеют большое значение в жизни и технике. В организмах животных и растений протекают весьма сложные окислительно-восстановительные реакции, в ходе которых выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности. Такие реакции можно наблюдать при сгорании различных видов топлива, в процессах коррозии металлов, при электролизе. Они лежат в основе получения металлов из руд. Их широко используют в промышленности при получении многих ценных продуктов: аммиака, щелочей, азотной, соляной, серной кислот и т. д. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую в гальванических элементах и аккумуляторах.

Глава IV

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 34. Понятия термохимии. Закон Гесса. Чрезвычайно важным вопросом является установление меры, выражающей стремление веществ к взаимодействию.

В 1867 г. Бертло выдвинул принцип, в соответствии с которым за меру стремления реагентов к взаимодействию принимался тепловой эффект реакции. Этот критерий весьма заманчив, так как он легко поддается экспериментальной оценке. Кроме того, он и весьма правдоподобен. Действительно, чем больше выделится теплоты при реакции, тем, казалось бы, охотнее вещества должны вступать во взаимодействие и тем прочнее образующиеся продукты.

Принцип Бертло находится в согласии с тем, что экзотермические вещества (вещества, образующиеся с выделением энергии), как правило, устойчивы, прочны и малореакционноспособны. Наоборот, эндотермические вещества, при образовании которых энергия поглощается, неустойчивы и обладают значительной реакционной способностью. Несмотря на всю заманчивость принципа Бертло, необходимо отказаться от него, как от меры стремления реагентов к взаимодействию. Известно много химических реакций, которые в одних условиях протекают с выделением теплоты, а в других — идут самопроизвольно в обратном направлении, т. е. с поглощением энергии. Так, при 600 °С водород с кислородом реагируют со взрывом и с выделением большого количества теплоты. При 4000 °С, наоборот, водяные пары разлагаются на водород и кислород, при этом теплота поглощается.

Таким образом, обратимость многих химических процессов и существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций свидетельствуют о том, что тепловой эффект не может во всех случаях быть мерой химического сродства.

Несмотря на это, тепловой эффект реакции имеет важное значение в химии и химической технологии. Раздел химии, в котором рассматриваются тепловые эффекты химических процессов, называется *термохимией.*

Тепловой эффект реакции Q определяется количеством выделенной или поглощенной теплоты. Для экзотермических реакций тепловой эффект считают *положительным*, для эндотермических — *отрицательным.* Все химические реакции протекают при постоянном давлении или при постоянном объеме. Первые из них называются *изобарными*, вторые — *изохорными.* Тепловые эффекты обычно относят к одному молю вещества и выражают в джоулях. Запись химической реакции с указанием теплового эффекта называют *термохимическим уравнением.* Термохимическое уравнение в общем виде может быть представлено следующим образом:

экзотермической реакции — $A + B = C + Q$

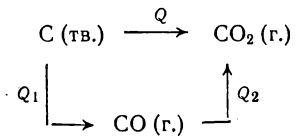
эндотермической реакции — $D + L = M - Q$

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагентов. Поэтому в термохимических уравнениях около символов реагентов указывают обычно их агрегатное состояние [А (г.) — газообразное, В (тв.) — твердое и С (ж.) — жидкое состояния].

На основании широких и систематических исследований химических реакций, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, Гесс пришел к заключению (*закон Гесса*):

Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Иными словами, тепловой эффект любой реакции не зависит от того, образовалось ли соединение сразу из исходных веществ или оно получилось в результате ряда последовательных реакций. Поясним это на примере. Превращение графита в диоксид углерода может идти следующими путями:



Все три реакции — экзотермические:

$$C\,(тв.) + {}^1/_2O_2 = CO\,(г.) + Q_1$$
$$CO\,(г.) + {}^1/_2O_2 = CO_2\,(г.) + Q_2$$
$$C\,(тв.) + O_2 = CO_2\,(г.) + Q$$

Если условия состояния исходных и конечных веществ одни и те же, т. е. если одинаковы начальные и конечные давление и температура, то независимо от того, сгорает ли графит сразу до CO_2 или вначале происходит его превращение в CO, а затем CO окисляется в CO_2, количество выделившейся теплоты будет одинаковым. В виде уравнения это можно выразить следующим образом:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Для указанных реакций измерению легко поддаются тепловые эффекты Q и Q_2. Значение Q_1 экспериментальным путем определить трудно, так как при сгорании углерода в условиях ограниченного доступа кислорода, как правило, получается смесь CO и CO_2. На основании закона Гесса тепловой эффект реакции сгорания углерода до оксида углерода может быть легко вычислен. Он является разностью тепловых эффектов Q и Q_2.

Закон Гесса справедлив для любых химических процессов, происходящих с изменением энергии. Кроме теплот химических реакций, с его помощью можно рассчитывать энергии химических связей, кристаллических решеток, теплоту растворения и др. Закон Гесса открыт в период становления закона сохранения энергии. В нем впервые выявилось фундаментальное свойство внутренней энергии системы, как функции состояния, т. е. независимость внутренней энергии системы от пути перехода из начального состояния в конечное.

§ 35. Внутренняя энергия и энтальпия. В соответствии с законом сохранения энергии для любого процесса должно соблюдаться равенство *

$$Q = (U_2 - U_1) + A = \Delta U + A$$

* Символ Δ означает разность. Для химических реакций ее находят путем вычитания из величин, относящихся к конечному состоянию (к продуктам реакции), величин, относящихся к начальному состоянию (к исходным реагентам).

где Q — теплота; U_2 и U_1 — внутренние энергии конечных и начальных состояний системы соответственно; A — работа.

Это означает, что если в какой-либо системе (в химии — вещество или совокупность веществ) подводят теплоту, то она расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы. Внутренняя энергия включает различные виды энергии: поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов внутри молекулы, движения электронов в атомах. Работа — это работа против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, силы поверхностного натяжения и др.).

Для химической реакции при постоянном давлении работа равна произведению давления P на изменение объема в системе

$$A = P(V_2 - V_1)$$

где V_2 и V_1 — объемы продуктов реакции и начальных продуктов соответственно.

В этом случае теплота, подведенная к системе в изобарном процессе, выражается следующим образом:

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Если обозначить $U + PV$ через H, это выражение примет следующий вид:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величина H называется *энтальпией* (теплосодержанием). Она является важной характеристикой веществ. Таким образом, изменение энтальпии продуктов реакции по сравнению с энтальпией исходных веществ в изобарном процессе численно равно подведенному или выделившемуся количеству теплоты.

§ 36. Энергия Гиббса и энтропия. В механике большое значение имеет принцип стремления к минимуму потенциальной энергии. В зависимости от расстояния до земной поверхности каждое тело можно охарактеризовать запасом потенциальной энергии. Тело самопроизвольно стремится приблизиться к Земле и при этом его потенциальная энергия уменьшается. Таким образом, потенциальная энергия является мерой стремления тела к Земле. Убыль потенциальной энергии не зависит от пути тела, а зависит только от начальной и конечной высоты.

Для химических процессов тоже существует мера движущей силы химических реакций. Этой мерой является *энергия Гиббса* G,

называемая также *изобарно-изотермическим потенциалом* или просто *изобарным потенциалом.* В самопроизвольных процессах энергия Гиббса также убывает, приближаясь к минимуму. Изменение энергии Гиббса не зависит от пути процесса и должно быть в самопроизвольных процессах менее нуля. Следовательно, необходимым условием принципиальной осуществимости процесса является неравенство $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание такого процесса невозможно, как невозможно самопроизвольное перемещение тела снизу вверх.

Тепловой эффект реакции, положенный в основу принципа Бертло, и энергия Гиббса связаны уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где T — абсолютная температура; S — энтропия.

Энтропия является количественной мерой беспорядка. Охарактеризовать это понятие можно следующими примерами.

Разложение паров воды при высоких температурах по реакции

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

приводит к тому, что из двух молекул образуются три. Таким образом, в этой системе увеличился беспорядок, т. е. повысилась энтропия. Значение ΔS этой реакции — положительно.

Образование аммиака из водорода и азота

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

происходит с понижением энтропии (ΔS — отрицательно), так как из четырех исходных молекул образуются всего лишь две. При этой реакции в системе уменьшается беспорядок.

Изменение энтальпии в химических реакциях происходит в пределах 40—400 кДж/моль, энтропия же изменяется всего на 4—120 Дж/(моль·К).

Направление протекания химического процесса определяется двумя факторами: изменением энтальпии и изменением энтропии. С одной стороны, любая система стремится к возрастанию энтропии, а, с другой — она же стремится к уменьшению энтальпии. Возможность протекания процесса зависит от того, какой вклад составляющих — энтальпийной и энтропийной — в энергию Гиббса окажется больше.

Рассмотрим изменение энтальпии ΔH и ее влияние на знак ΔG. Из уравнения, связывающего эти величины, видно, что реакции, происходящие с выделением энергии (ΔH этих реакций отрицательно), вероятны, а реакции, в которых поглощается энергия (ΔH положительно), — маловероятны. Более того, при температурах, близких к нулю по шкале Кельвина (в этом случае произведение $T\Delta S$ близко к нулю), на знак и значение ΔG влияет только ΔH. Таким образом, при очень низких температурах вероятность протекания реакции определяется исключительно знаком и значением ΔH, т. е. при низких температурах справедлив принцип Бертло.

При температурах, близких к комнатной, произведение $T\Delta S$ для большинства реакций оказывается значительно меньше, чем ΔH. Поэтому знак и значение ΔG при низких температурах определяется знаком и значением ΔH. В обычных лабораторных условиях экзотермические реакции, как правило, возможны. Эндотермические же

реакции, напротив, маловероятны, так как для них ΔH положительно и при малом вкладе $T\Delta S$ энергия Гиббса ΔG также положительна.

При высоких температурах ($T > 1000$ К) произведение $T\Delta S$ становится по абсолютному значению больше ΔH, и знак ΔG зависит от знака $T\Delta S$, а так как температура по шкале Кельвина всегда положительна, то знак ΔG зависит от знака ΔS. Если изменение энтропии положительно, то с увеличением температуры член $T\Delta S$ в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ становится все более отрицательным. Поэтому с ростом температуры такая реакция делается все более вероятной (если принять, что ΔH не изменяется). В действительности, ΔH изменяется с изменением температуры, однако незначительно. Аналогично, если ΔC отрицательно, то член $T\Delta S$ становится положительным, и вероятность реакции уменьшается. Таким образом, при очень высоких температурах должны быть вероятными реакции, приводящие к увеличению энтропии, т. е. такие реакции, число частиц (молекул или атомов) в продуктах которых больше, чем в исходных реагентах.

По этой причине при очень высоких температурах происходит самопроизвольное разложение молекул воды на водород и кислород. Стремление сложных молекул при высоких температурах распадаться на простые молекулы — общее явление. На этом, например, основан процесс крекинга нефти, в котором при высокой температуре тяжелые углеводороды распадаются на легкие. При температурах более 100 000 К не только молекулы распадаются на атомы, но и атомы распадаются на ядра и электроны, образуя плазму.

Для веществ, находящихся в стандартном состоянии (температура 25 °С и давление 0,1 МПа), составлены таблицы стандартных * значений энтальпии ΔH°_{298}, энтропии S°_{298} и энергии Гиббса G°_{298}. Последняя рассчитана для реакций образования соединений из простых веществ, например, аммиака из азота и водорода, оксида цинка (II) из металлического цинка и кислорода. На основании этих данных можно расчетным путем определить возможность протекания реакций, тепловые эффекты реакций, энергии связей простых молекул и др.

§ 37. Следствия из закона Гесса. При термохимических расчетах широко используют понятие теплоты образования $\Delta H_{обр}$. *Теплота образования* — это теплота, которая выделяется при образовании сложного вещества из простых веществ. Теплоты образования простых веществ, устойчивых при 25 °С и давлении 0,1 МПа, приняты равными нулю. С теплотой образования связано первое следствие из закона Гесса:

> *Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом сумм теплот образования исходных веществ.*

---

* В качестве стандартной принята температура 298 К (25 °С).

В виде уравнения это следствие можно записать следующим образом:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{обр. прод}} - \Delta H_{\text{обр. исх. в-в}}$$

Это следствие дает большие возможности для термохимических расчетов, так как имеются справочные таблицы, включающие теплоты образования многих соединений. Например, необходимо вычислить тепловой эффект реакции образования метилового спирта из водорода и оксида углерода (II):

$$2H_2\,(\text{г.}) + CO\,(\text{г.}) = CH_3OH\,(\text{ж.}) \qquad \Delta H_{\text{реакц}} = ?$$

Из справочника * находим: $\Delta H_{\text{обр } CH_3OH} = -238$ кДж; $\Delta H_{\text{обр } CO} = -110$ кДж. Теплота образования водорода, как простого вещества, принята равной нулю. Следовательно, тепловой эффект реакции равен: $\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{обр } CH_3OH} - \Delta H_{\text{обр } CO} = -238 + 110 = -128$ кДж, т. е. реакция экзотермическая.

Часто при термохимических расчетах пользуются табличными значениями теплот сгорания веществ. За стандартную *теплоту сгорания* принимается теплота, выделяющаяся при сгорании веществ в кислороде. Сжигание веществ проводят в таких условиях, что конечными продуктами реакции являются CO_2 (г.), H_2O (ж.), N_2 (г.), галогеноводороды и т. д. С теплотой сгорания связано второе следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{сг. исх. в-в}} - \Delta H_{\text{сг. прод}}$$

Например, рассчитаем тепловой эффект реакции образования метилового эфира щавелевой кислоты из соответствующих спирта и кислоты:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} (\text{тв.}) + 2CH_3OH\,(\text{ж.}) = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} (\text{ж.}) + 2H_2O\,(\text{ж.})$$

---

* Например: Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., Химия, 1974. 200 с.

Из второго следствия закона Гесса вытекает, что:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{сг } H_2C_2O_4} + 2\,\Delta H_{\text{сг } CH_3OH} - \Delta H_{\text{сг } (COOCH_3)_2}$$

Естественно, что теплота сгорания воды равна нулю, так как по условию вода является конечным продуктом сжигания веществ. Из таблиц теплот сгорания находим: $\Delta H_{\text{сг } H_2C_2O_4} = -246$ кДж; $\Delta H_{\text{сг } CH_3OH} = -725$ кДж; $\Delta H_{\text{сг } (COOCH_3)_2} = -1672$ кДж. Следовательно: $\Delta H_{\text{реакц}} = -246 - 2 \cdot 725 + 1672 = -24$ кДж.

При вычислении теплот реакции лучше пользоваться справочными данными по теплотам образования. Значения теплот сгорания примерно на порядок выше значений теплот образования. Поэтому при использовании в расчетах теплот сгорания тепловой эффект реакции получают как небольшую величину в результате разности больших величин. В таких случаях точность расчетов снижается.

Имеются и другие следствия из закона Гесса, которые позволяют вычислять теплоты растворения веществ, энергию кристаллических решеток и энергию химической связи.

Глава V

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 38. Скорость химической реакции. Закон действия масс. Одним из основных параметров химических процессов, осуществляемых в промышленности, является скорость, с которой эти процессы протекают. Иногда способ химической переработки сырья может быть простым, однако время, необходимое для получения продукта, оказывается весьма значительным. Поэтому такой процесс не будет рентабельным и его нельзя применить в промышленности.

Учение о скоростях химических реакций называется *химической кинетикой. Скорость химической реакции* определяется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Если в какой-то момент концентрация какого-либо реагирующего вещества была C_0 (в моль/л)*, а спустя время t (в с) уменьшилась до C_t (в моль/л), то в этом промежутке времени реакция протекала со средней скоростью v [в моль/(л·с)]:

$$v = \frac{C_0 - C_t}{t}$$

Следует иметь в виду, что концентрация газообразных веществ изменяется пропорционально давлению: чем выше давление, тем меньше объем, а значит больше концентрация.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ; концентрации реагентов; температуры; катализаторов; степени

* Концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, поэтому для реакций в газовой фазе скорости можно измерять изменением парциальных давлений в единицу времени. *Парциальным давлением* составной части газовой смеси называется то давление, которое производила бы эта составная часть, занимая при той же температуре объем всей газовой смеси.

измельчения (для твердых веществ); среды (главным образом для реакций, протекающих в растворах); формы реактора (для цепных реакций); интенсивности освещения видимыми или ультрафиолетовыми лучами (для фотохимических реакций); интенсивности облучения γ-лучами (для радиационных химических реакций) и т. д. Наиболее важное значение имеют первые четыре фактора, поэтому рассмотрим их подробнее.

Природа реагирующих веществ. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химических реакций может быть продемонстрировано на следующих реакциях:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

При комнатных условиях оксид азота(II) с большой скоростью взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь в бурый диоксид азота. Оксид углерода(II) при тех же условиях с кислородом практически не взаимодействует. Если бы оксид углерода реагировал с кислородом так же быстро, как и оксид азота, то не существовало бы опасности отравления «угарным газом».

Концентрация реагентов. Химическая реакция происходит в результате того, что молекулы, атомы или ионы двух или более веществ приходят друг с другом в столкновение во время их неупорядоченного движения. Только в этом случае появляется возможность взаимодействия. Если вещество А взаимодействует с веществом В, образуя вещество АВ, то необходимой предпосылкой для осуществления этой реакции является встреча в один и тот же момент в одной точке пространства молекул А и В. Реакция протекает с тем большей скоростью, чем чаще осуществляются эти встречи в единице объема раствора или газовой смеси.

Число столкновений, а значит и скорость реакции зависят от концентрации реагирующих веществ: чем больше молекул, тем больше и столкновений. Общую формулировку влияния концентрации на скорость химической реакции дает закон действия масс, установленный в 1867 г. норвежскими исследователями Гульдбергом и Вааге. Для частного случая реакций вытеснения металлов водородом под давлением этот закон был высказан

Бекетовым в 1864 г. Закон действия масс формулируется следующим образом:

> *Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для реакции

$$A + B = AB$$

закон действия масс записывается как

$$v = k[A][B]$$

где k — коэффициент пропорциональности или константа скорости реакции; [A] и [B] — концентрации реагирующих веществ.

Если в реакцию вступает несколько молекул одного и того же вещества, то в выражении скорости химической реакции концентрация этого вещества присутствует в степени, соответствующей его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Например, для реакции

$$2A + C = D + M$$

скорость выразится следующим образом:

$$v = k[A]^2[C]$$

Это уравнение особенно наглядно вытекает, если данную реакцию записать в виде:

$$A + A + C = D + M$$

В настоящее время уравнение закона действия масс часто называют *законом скорости.*

Константа скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице. Обычно при сравнении различных реакций имеют дело не с их абсолютными скоростями, а с константами скоростей реакций.

По числу взаимодействующих в реакции молекул различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные и т. д. Например, диссоциация молекулярного иода на атомы $I_2 = 2I$ является мономолекулярной реакцией, так как в элементарном акте участвует одна молекула. Взаимодействие иода с водородом $I_2 + H_2 = 2HI$ — бимолекулярная реакция,

поскольку в элементарном акте принимают участие две молекулы. Вероятность одновременного соударения трех и более молекул весьма мала, поэтому другие реакции практически не встречаются. Реакции, в уравнения которых входят три и более молекул реагентов, обычно протекают через ряд последовательных би- и мономолекулярных стадий.

Важным понятием в химической кинетике является *порядок реакций.* Он равен сумме показателей степеней концентраций отдельных реагентов в выражении для закона скорости. Например, реакция диссоциации молекулярного иода на атомы является реакцией первого порядка, так как в законе скорости этой реакции $v = k[I_2]$ показатель степени концентрации иода равен единице. Реакция иода с водородом будет реакцией второго порядка — первого порядка в отношении концентрации водорода и первого порядка в отношении концентрации иода, поскольку $v = k[H_2][I_2]$.

Если всегда можно сказать, что бимолекулярная (тримолекулярная) реакция является реакцией второго (третьего) порядка, то обратное справедливо в редких случаях. Так, взаимодействие $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ описывается законом скорости $v = k[NO]^2[H_2]$, из которого видно, что это реакция третьего порядка. Это, однако, не означает, что она тримолекулярная — протекание ее характеризуется последовательными бимолекулярными столкновениями.

Температура. С ростом температуры увеличивается частота столкновений молекул реагирующих веществ, а следовательно, скорость реакций. Наоборот, с понижением температуры скорость химических реакций понижается. Установлено, что при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2—4 раза, при понижении на каждые 10 градусов — уменьшается во столько же раз*. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается

* В организме человека и животных протекает огромное число разнообразных химических реакций. Повышение температуры ускоряет протекание многих из них. В процессе заболевания организма, например инфекционного, начинают протекать реакции, способствующие устранению источника болезни. Повышение температуры тела обычно является защитной функцией организма, способствующей преодолению болезни.

или уменьшается скорость данной химической реакции с изменением температуры на 10 градусов, называется *температурным коэффициентом реакции.*

Столь высокое увеличение скорости с ростом температуры не может быть объяснено возрастанием общего числа соударений молекул. Из кинетической теории газов вытекает, что скорость движения молекул пропорциональна корню квадратному из температуры, выраженной в градусах Кельвина. Таким образом, повышение температуры от 273 до 373 К должно приводить к возрастанию скорости движения молекул всего лишь в 1,2 раза, так как $\frac{v_{373}}{v_{273}} = \frac{\sqrt{373}}{\sqrt{273}} = 1{,}2$.

Кинетическая теория газов позволяет вычислить число столкновений между частицами. Оказалось, что если бы каждое столкновение приводило к акту взаимодействия, то все реакции должны были бы протекать со скоростью взрыва. На самом деле к актам взаимодействия приводит только незначительное число столкновений. Подавляющее же число соударений являются соударениями «упругих шаров»: молекулы сталкиваются и разлетаются друг от друга, не прореагировав. На этом основании было введено понятие *эффективных или активных соударений.* Число активных соударений при данной температуре пропорционально общему числу соударений реагирующих молекул. С ростом температуры число активных соударений возрастает гораздо сильнее, чем число общих соударений. К реакции приводят столкновения только таких молекул, запас энергии которых достаточен для совершения элементарного акта реакции.

Акт химического взаимодействия длится всего около 10^{-12} *с.* Для того чтобы молекулы успели прореагировать, химические связи должны быть «расшатаны», а для этого молекула должна обладать повышенным запасом энергии. Молекулы, обладающие этим необходимым запасом энергии, называются *активированными молекулами.* При нагревании веществ активация молекул происходит благодаря ускорению их поступательного движения, а также вследствие усиления колебательного движения атомов и атомных групп в самих молекулах. Все это приводит к ослаблению связей внутри молекул. Таким образом, чтобы молекулы

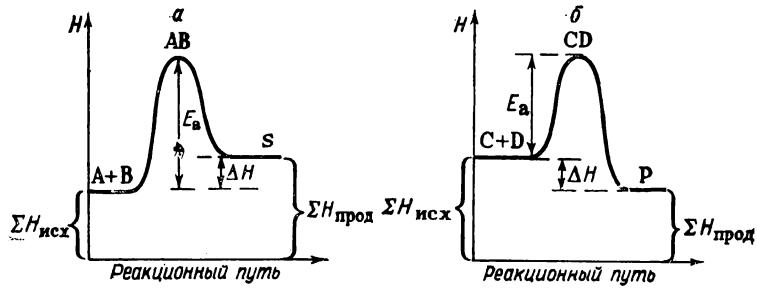


Рис. 40. Энергетический рельеф реакционных путей для эндотермического (*а*) и экзотермического (*б*) процессов.

прореагировали, им нужно преодолеть некоторый энергетический барьер.

В соответствии с изложенным изменение энергии системы A + B при ее превращении в S может быть графически представлено рис. 40, а. Молекула S образуется из молекул A и B в результате перераспределения атомов и химических связей. Для образования молекулы S активированные молекулы A и B при столкновении вначале образуют активированный комплекс AB, внутри которого и происходит перераспределение атомов. Энергия, необходимая для возбуждения молекулы до энергии активированного комплекса, называется *энергией активации* E_a. Из рис. 40, *а* видно, что в рассматриваемом примере продукты реакции обладают большим запасом энергии, чем исходные вещества, т. е. реакция $A + B \rightarrow S$ эндотермическая. Разность между энергией продуктов реакции и исходных веществ является *тепловым эффектом реакции* ΔH. Соответствующий график для экзотермической реакции $C + D \rightarrow P$ представлен на рис. 40, *б*.

Взаимосвязь между константой скорости реакции k и энергией активации E_a определяется уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

где A — предэкспоненциальный коэффициент, связанный с вероятностью и числом столкновений; e — основание натуральных логарифмов; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из этого уравнения видно, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции, т. е. тем меньше скорость реакции.

Прямая связь между энергией активации и энергией рвущихся химических связей, как правило, отсутствует. В табл. 13 приведены соответствующие данные для некоторых реакций. Видно, что энергия активации почти во всех случаях ниже, чем энергия любой рвущейся связи. Только энергия активации реакции водорода

Таблица 13

Энергии связи и энергии активации некоторых реакций

Реакция	Энергия, кДж/моль	
	активации	связи
$2HI = H_2 + I_2$	184	301 H—I
$2NO + Br_2 = 2NOBr$	5,4	614 N=O 188 Br—Br
$CN^- + CH_3I = CH_3CN + I^-$	84	196 CH_3—I
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	251 *	435 H—H 242 Cl—Cl

* Минимальная энергия кванта света, которая может инициировать реакцию.

с хлором близка к энергии связи атомов в молекуле хлора. Уже эти данные позволяют сделать предположение о механизме реакции хлора с водородом. Вероятно, первым актом данного взаимодействия является разрыв молекулы хлора на атомы, следующим — взаимодействие атомов хлора с молекулой водорода. По-видимому, энергия активации этой стадии реакции меньше энергии связи в молекуле водорода. Указанные этапы реакции будут начальными ступенями цепного процесса, который можно изобразить следующим образом:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl$$
$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$

Следует отметить, что приведенный цепной механизм* подтверждается и другими экспериментальными данными.

Обращает на себя внимание реакция разложения иодоводорода (см. табл. 13). В этой реакции участвуют только молекулы HI. Если бы реакция шла с предварительным разрывом связи H—I, то вычисляемая энергия активации $E_{выч}$ должна была равняться энергии связи, т. е. 301 кДж/моль. Однако энергия активации этого процесса, установленная экспериментально $E_{эксп}$, составляет всего лишь 184 кДж/моль. Оказывается, что активированный комплекс этой реакции состоит из двух молекул HI. В активированном комплексе $\begin{matrix} H\cdots I \\ \vdots\ \ \vdots \\ H\cdots I \end{matrix}$ образование связей H···H и I···I начинается еще до полного разрыва связей H···I. При образовании связей H···H и I···I выделяется энергия, которая расходуется на разрыв связей H···I. На рис. 41 представлены энергетические барьеры для активированного комплекса и для процесса с предварительным разрывом химических связей в молекулах иода и водорода.

Таким образом, энергия активации зависит от пути, по которому протекает реакция.

Катализаторы. Путь протекания реакции может быть изменен введением в систему катализаторов. *Катализаторами* называются вещества, которые влияют на скорость реакции, но сохраняют свой химический со-

---

* Недавно академиком Н. Н. Семеновым открыт новый тип цепных реакций — реакции с энергетическим разветвлением цепи. Например, взаимодействие атома фтора с молекулой водорода происходит по реакции: $F\bullet + H_2 = HF + H\bullet$. Образующийся атом водорода реагирует с молекулой фтора:

$$H\bullet + F_2 = HF^* + F\bullet$$

Эта реакция экзотермическая, ее теплота составляет 403 кДж/моль. После элементарного акта реакции этот избыточный запас энергии в значительной мере содержится в молекуле HF. Такая молекула является возбужденной. При ее столкновении с молекулой F_2 она может отдать избыток энергии на разрыв связи: $HF^* + F_2 = HF + 2F$. В процессе данной реакции молекула HF* теряет возбуждение и переходит в нормальное состояние. Таким образом, из одного, образовавшегося каким-либо способом атома фтора, возникают три новых.

став после промежуточных реакций. Влияние катализаторов на скорость химической реакции называется *катализом*.

Катализаторы могут снижать энергию активации, направляя реакцию по новому пути. Снижение энергии активации приводит к возрастанию доли реакционноспособных частиц и, следовательно, к ускорению процесса взаимодействия. Катализаторы, которые ускоряют реакцию, называются *положительными*.

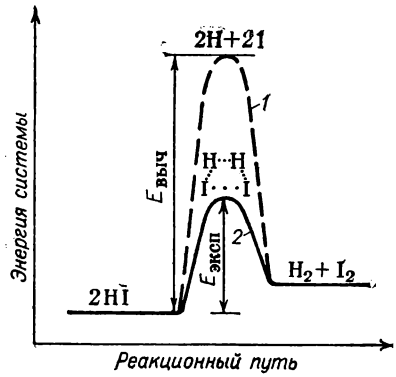


Рис. 41. Энергетический рельеф реакционного пути процесса $2HI = H_2 + I_2$:
1—вычисленный; *2*—найденный экспериментально.

Известны также *отрицательные катализаторы*. Они замедляют реакции, связывая активные промежуточные молекулы или радикалы, и тем самым препятствуют протеканию реакции по пути с наименьшей затратой энергии активации.

Катализаторы разделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенные катализаторы находятся в одном и том же агрегатном состоянии хотя бы с одним из реагентов. Гетерогенные катализаторы находятся в ином агрегатном состоянии, чем реагенты.

Гомогенный катализ чаще всего осуществляется через образование неустойчивых промежуточных продуктов. Например, реакция

$$A + B \longrightarrow C$$

требует большой энергии активации E_a. В присутствии катализатора протекают реакции

$$A + K \longrightarrow AK \quad \text{и} \quad AK + B \longrightarrow C + K$$

где K — катализатор.

Если наибольшая из энергий активации (E'_a или E''_a) для этих последовательных реакций меньше, чем энергия активации для реакции без катализатора (E_a), то катализатор является положительным (рис. 42).

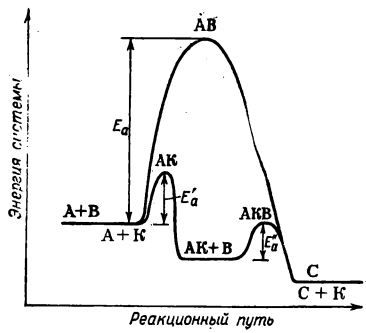


Рис. 42. Энергетический рельеф реакционного пути при гомогенном катализе.

Примером этого типа каталитической реакции может служить окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI) в присутствии оксида азота(II). Без катализатора реакция $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ практически не идет. Однако оксид азота(II) при обычных условиях легко окисляется в диоксид азота: $2NO + O_2 = 2NO_2$, который, в свою очередь, способен окислить оксид серы(IV) до оксида серы(VI): $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$. В указанном процессе NO_2 можно рассматривать как промежуточное соединение, а NO — как катализатор.

Если теория катализа через образование промежуточных соединений характерна для гомогенных процессов, т. е. когда все реагирующие вещества находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то для гетерогенных сред явление катализа можно объяснить *теорией активированной адсорбции.*

Адсорбцией называется свойство вещества поглощать на своей поверхности другие вещества.

Наибольшее признание получила мультиплетная теория гетерогенного катализа, разработанная академиком А. А. Баландиным. Сущность ее заключается в том, что способность катализатора ускорять реакцию зависит от пространственной структуры реагирующих молекул и от геометрии расположения каталитически активных центров на поверхности катализатора. В качестве каталитически активных центров часто выступают просто атомы, находящиеся на поверхности катализатора. Реагирующие молекулы адсорбируются на этих центрах (атомах).

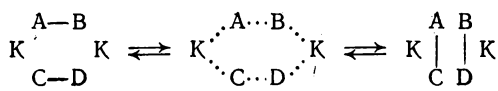
В соответствии с мультиплетной теорией необходимо, чтобы геометрическое расположение активных центров на поверхности соответствовало расположению атомов в катализируемой молекуле. Молекулы адсорбируются на нескольких активных центрах, в результате чего про-

исходит ослабление химических связей, а затем их перераспределение.

Для различных реакций число адсорбционных центров в одном каталитически активном центре может быть равным 2, 4, 6 и т. д. Такие центры были названы дублетами, квадруплетами, секстетами * и т. д., а в общем случае — мультиплетами. В рамках этой теории каталитический механизм обменной реакции

$$AB + CD = AC + BD$$

с участием двух атомов катализатора, составляющих дублет, может быть представлен следующей схемой:



Каталитически активные центры К расположены на таких расстояниях, что в адсорбированных молекулах AB и CD перераспределяются лишь химические связи, а положение атомов не изменяется. Вслед за перераспределением связей происходит десорбция молекул AC и BD.

Примером гетерогенной каталитической реакции может быть окисление диоксида серы кислородом в присутствии платины или V_2O_5. Слабым катализатором этого процесса является также Fe_2O_3. Поэтому при сжигании серы на железной ложечке, кроме бесцветного диоксида серы, появляется белый дымок оксида серы(VI). По этой же причине при обжиге пирита

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

в небольших количествах должен образовываться оксид серы(VI).

Катализаторы и катализ играют исключительно важную роль в современной химической промышленности. Считается, что более 70% всех химических производств используют катализаторы. Доля каталитических процессов в нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности, освоенных за последние годы, приближается к 90%. Получение важнейших продуктов основной химии: водорода, аммиака, серной и азотной

* Производные от латинских названий числительных.

кислот — целиком построено на каталитических реакциях. Особенно широкое применение катализаторы нашли в технологии органического синтеза. На их использовании основано производство спиртов, органических кислот, альдегидов, фенола, синтетических смол и волокон, искусственных каучуков, моторных топлив, красителей, лекарств.

Катализаторы позволяют резко повысить экономическую эффективность производств, так как каталитические процессы протекают при более низких температурах и давлениях, чем некаталитические. Это уменьшает энергетические затраты и удешевляет используемое оборудование.

Много процессов энергетически возможных и экономически выгодных еще не вошло в жизнь только потому, что для них не найдены активные катализаторы.

§ 39. Химическое равновесие. Химические реакции делятся на *обратимые и необратимые.* Необратимые реакции протекают только в одном направлении. Так, разложение нитрата аммония идет по реакции

$$NH_4NO_3 \longrightarrow 2H_2O + N_2O$$

которая необратима, потому что никакая попытка получить нитрат аммония взаимодействием N_2O с водой не приводит к положительному результату. Необратимых реакций меньше, чем обратимых. Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с иодом. Если при комнатной температуре в закрытом сосуде смешать газообразный водород с парами иода, то вскоре можно обнаружить иодоводород, образующийся по реакции:

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

С другой стороны, если в закрытый сосуд поместить газообразный иодоводород, то через некоторое время в нем можно обнаружить фиолетовые пары иода. Это свидетельствует о разложении иодоводорода:

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

Обратимый характер реакции обозначается стрелками, направленными в обе стороны:

$$H_2 + I_2 \underset{\text{обратная реакция}}{\overset{\text{прямая реакция}}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

Взаимодействие водорода с парами иода вначале идет со сравнительно большой скоростью $v_{\rightarrow}$ в сторону образования HI:

$$v_{\rightarrow} = k\,[H_2]\,[I_2]$$

По мере накопления HI все с большей скоростью ($V_{\leftarrow}$) начинает протекать обратный процесс — разложение HI на H_2 и I_2:

$$v_{\leftarrow} = k_1\,[HI]^2$$

Через некоторое время скорость образования HI станет равной скорости его разложения, т. е. $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ и $k\,[H_2]\,[I_2] = k_1\,[HI]^2$

Иными словами, наступит химическое равновесие (рис. 43).

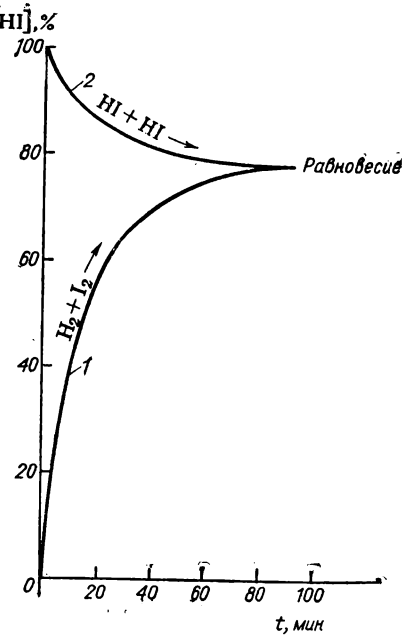


Рис. 43. Двухстороннее приближение к равновесию системы $H_2 - I_2 - HI$:
1 — образование HI; *2* — разложение HI.

Химическим равновесием называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции (скорость прямой реакции) равна скорости их превращения в исходные реагенты (скорость обратной реакции). Таким образом, химическое равновесие — это *равновесие динамическое*, при котором происходит непрерывное образование и разложение молекул. Концентрации реагентов при установившемся равновесии называются *равновесными.*

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно написать:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = K$$

Константа равновесия K может быть выражена * соотношением констант скоростей прямой и обратной

* На практике чаще всего константу равновесия вычисляют из экспериментально найденных равновесных концентраций.

реакций. Поскольку константы скоростей величины постоянные, то и K также величина постоянная. Таким образом, для реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ выражение константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

При этом в числителе записывают произведение концентраций продуктов реакции, а в знаменателе — произведение концентраций исходных реагентов. Показатели степеней равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры, концентрации реагентов (а для газообразных систем иногда давление) приводят к нарушению равенств скоростей прямой и обратной реакций, а следовательно, и к нарушению равновесия. Через некоторое время равенство скоростей реакций снова восстанавливается. Однако равновесные концентрации реагентов в новых условиях другие. Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется *смещением* или *сдвигом равновесия*. Химическое равновесие можно сравнить с положением коромысла весов. Подобно тому, как оно изменяется от добавления груза на одну из чашек, химическое равновесие может смещаться в сторону прямой или обратной реакции в зависимости от условий процесса. Каждый раз при этом устанавливается новое равновесие, соответствующее новым условиям.

Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному. При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции. Выражение константы равновесия всегда может быть легко написано, исходя из суммарного уравнения реакции.

Зная численное значение константы равновесия, можно вычислить значения равновесных давлений или концентраций каждого из участников реакции. Например, допустим, что необходимо вычислить равновесную

концентрацию HI, получающуюся в результате взаимодействия иода с водородом: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. Для этого можно выразить равновесные концентрации участников реакции через исходные. Обозначим исходные концентрации водорода и иода через C, а их уменьшение к моменту равновесия — через x (концентрации выражены в моль/л). Тогда равновесные концентрации реагентов составят: $[I_2] = C - x$; $[H_2] = C - x$; $[HI] = 2x$. Зная константу равновесия

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(C-x)^2}$$

легко вычислить x, а следовательно, и равновесные концентрации.

§ 40. Принцип Ле Шателье. Закономерное влияние внешних условий (например, температуры, давления, концентраций реагентов) на положение равновесия обратимых химических реакций установлено в 1847 г. французским ученым Ле Шателье. Правило или *принцип Ле Шателье* заключается в следующем:

> *Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму.*

Влияние концентраций реагирующих веществ на состояние равновесия. При контактном способе получения серной кислоты окисление диоксида серы в триоксид в присутствии катализатора (Pt или V_2O_5) идет по уравнению:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Если в эту равновесную систему добавить извне кислород, то в системе усиливается процесс, стремящийся понизить концентрацию кислорода. Таким процессом является прямая реакция между SO_2 и O_2, в результате которой равновесие в системе сместится в сторону образования SO_3. К этому же выводу можно прийти при анализе выражения для константы равновесия:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

При увеличении концентрации кислорода (знаменатель в этом выражении) должна возрасти концентрация

триоксида серы (числитель), поскольку константа равновесия — величина постоянная. Таким образом, повышение концентрации кислорода сдвинет равновесие в сторону прямой реакции и приведет к более полному использованию SO_2 и к большему выходу SO_3.

Влияние давления на состояние равновесия. Давление имеет существенное значение при реакциях между газами. Ранее отмечалось, что в результате увеличения давления повышается концентрация реагирующих веществ и вместе с тем скорость реакции. При взаимодействии газообразных продуктов можно представить три случая:

1. Реакция между веществами в газовой фазе протекает в таких количественных соотношениях, что суммарное число молей исходных веществ равно суммарному числу молей образующихся веществ. Естественно, что и суммарные объемы газов, вступающих в реакцию в этом случае, будут равны суммарным объемам газов, получающихся в результате реакции:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

Если вдвое увеличить давление в закрытом реакционном сосуде, то объем уменьшится тоже вдвое, а значит соответственно вдвое увеличится и концентрация газов. Скорость прямой и обратной реакций возрастет, но в равное число раз. Поэтому смещения химического равновесия при этом не произойдет.

Следовательно, если объемы исходных и конечных газообразных продуктов равновесной системы равны между собой, то изменение давления не нарушает равновесия.

2. Суммарное число молей исходных веществ больше суммарного числа молей образующихся веществ. Отсюда и суммарные объемы газов, вступающих в реакцию, больше суммарных объемов газов, получающихся в результате реакции:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Из этого уравнения следует, что четыре моля исходных веществ образуют два моля продукта реакции и реакция протекает с уменьшением объема. При повышении давления концентрация исходных веществ будет

увеличиваться в большей степени, чем концентрация продукта реакции, что приведет к смещению равновесия в сторону образования аммиака.

3. Суммарное число молей исходных веществ меньше суммарного числа молей образующихся веществ, тогда и суммарные объемы газов, вступающих в реакцию, меньше суммарных объемов газов, получающихся в результате реакции:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

В этой реакции из одного моля N_2O_4 образуется два моля NO_2, т. е. прямая реакция ведет к увеличению числа молей и, следовательно, к увеличению давления. При обратной реакции уменьшается число молей и соответственно давление. Если при установившемся равновесии повысить давление, то система окажет противодействие, стремясь к первоначальному состоянию. Равновесие при этом сместится в сторону обратной реакции, сопровождающейся понижением давления, что приведет к увеличению концентрации N_2O_4. Если же понизить давление, то равновесие сместится в сторону прямой реакции, приводящей к повышению давления, т. е. возрастет концентрация NO_2.

Из примеров, приведенных выше, можно сделать следующие выводы:

а) *при изменении давления равновесие смещается только в тех обратимых реакциях, которые сопровождаются изменением объемов газообразных веществ*;

б) *повышение давления сдвигает равновесие в сторону меньших объемов, а понижение давления — в сторону больших объемов.*

Влияние температуры на состояние равновесия. Образование воды из водорода и кислорода идет с выделением теплоты (экзотермический процесс)

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O\ (г.) + 485\ кДж$$

или для реакции получения одного моля H_2O

$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows H_2O\ (г.) + 242\ кДж$$

Естественно, что процесс разложения воды — эндотермический. В соответствии с принципом Ле Шателье при подведении теплоты к этой равновесной системе

равновесие должно смещаться в сторону эндотермической реакции, т. е. разложения воды. В результате уменьшится равновесная концентрация водяного пара и увеличатся равновесные концентрации водорода и кислорода.

Охлаждение этой системы приведет к усилению экзотермического процесса, т. е. к сдвигу равновесия в сторону образования воды.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из азота, водорода и аммиака. Образование аммиака из элементов сопровождается выделением теплоты:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$$

При распаде аммиака на водород и азот поглощается то же количество теплоты. В соответствии с принципом Ле Шателье понижение температуры этой равновесной системы приведет к сдвигу равновесия вправо, т. е. к увеличению концентрации аммиака. Однако в промышленных условиях синтез аммиака из азота и водорода проводят при довольно высоких температурах. Это вызвано тем, что при низких температурах хотя и достигается большой выход целевого продукта, но скорость установления равновесия мала. Продолжительность процесса становится столь большой, что экономически выгоднее проводить его с меньшими выходами, но за более короткий срок.

Изложенный материал позволяет сделать следующий вывод: *при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении — в сторону экзотермической реакции.*

На протекание химических процессов существенно влияют катализаторы. Введение катализатора в равновесную систему не может вызвать смещения равновесия, так как катализатор, ускоряя прямую реакцию, в такой же мере ускоряет и обратную реакцию. Однако введение катализатора позволяет добиваться наступления равновесия в более короткие сроки.

Рассмотренные в этой главе зависимости скорости химических процессов и химического равновесия от условий протекания химических реакций дают возможность регулировать процессы и сознательно выбирать условия их протекания в заданном направлении. Ярким примером практического приложения изложенного прин-

ципа может служить восстановление железа оксидом углерода (II) в доменных печах.

Сам Ле Шателье писал по этому поводу следующее. «Газы, выходящие из дымовой трубы, содержат еще значительные количества окиси углерода, благодаря чему, понятно, не используется значительное количество тепла. Неполноту процесса относили за счет недостаточного контакта между окисью углерода и железной рудой и в соответствии с этим увеличивали размеры доменных печей. В Англии дошли до печей с высотой, равной 30 м. Однако содержание окиси углерода в газах таких печей не снижалось. Тогда один опыт, стоивший несколько сотен тысяч франков, показал, что восстановление окиси железа окисью углерода полностью не протекает. На основе знания законов химического равновесия можно было бы прийти к подобному же результату со значительно меньшими издержками».

Глава VI

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

§ 41. Природа растворов. Растворы играют важную роль в природе и технике. В свое время алхимики считали, что вещества взаимодействуют лишь в растворенном состоянии. Многие технологические процессы, например получение соды или азотной кислоты, выделение и очистка редких металлов, отбеливание и окрашивание тканей, протекают в растворах. Вода, встречающаяся в природе, содержит растворенные вещества и поэтому всегда является раствором. Природные водные растворы участвуют в процессах почвообразования и снабжают растения питательными веществами. Сложные физико-химические процессы, происходящие в организме животных и человека, также протекают в растворах. Существует мнение, что образование белковоподобных соединений из неорганических веществ, т. е. возникновение жизни на Земле, также протекало в водных растворах.

В широком смысле растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Примером газообразного раствора может служить воздух, жидкого — раствор сахара в воде и твердого — многочисленные сплавы металлов. *Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более независимых компонентов, соотношения между которыми могут изменяться.* Один из компонентов раствора считается растворителем, а остальные — растворенными веществами. Растворителем считают то вещество, количество которого преобладает в данной системе. С этой точки зрения, воздух — это раствор кислорода, паров воды, углекислого газа и благородных газов в азоте, так как содержание азота в воздухе составляет 78% (об.). Этиловый или метиловый спирт неограниченно смешиваются с водой. Поэтому в зависимости от соотношения количеств спирта и воды

эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте. Электролиты* в растворах, например серная кислота в воде, всегда рассматриваются как растворенные вещества независимо от их количества.

Наибольшее значение для химии имеют растворы, в которых растворителем является жидкость. Хотя в последние годы в химии и химической технологии все большее значение приобретают неводные растворители, все же вода пока остается наиболее важным и распространенным растворителем. Поэтому в данной главе пойдет речь, главным образом, о водных растворах.

Растворы однородны в различных частях объема. Этим свойством они напоминают химические соединения. Однако, в отличие от химических соединений, состав растворов может быть самым разнообразным. При смешивании спирта и воды в различных соотношениях можно получить раствор с различными свойствами. Таким образом, закон постоянства состава и закон кратных отношений к растворам неприменимы. Растворы приближаются к соединениям переменного состава, а иногда к смесям веществ.

Долгое время на природу растворов существовали две точки зрения — физическая и химическая. Физический подход к теории растворов развивали Вант-Гофф, Аррениус и Оствальд. Химический взгляд на растворы отстаивали русские химики во главе с Д. И. Менделеевым.

Основатель физической теории растворов Вант-Гофф рассматривал процесс растворения подобным испарению. Поведение растворенного вещества в растворителе он сравнивал с поведением газа, распределенного в другом газе. В соответствии со взглядами Вант-Гоффа, вода (или другой растворитель) играет для растворяющегося вещества такую же роль, как пустота или разреженное пространство для газа. Растворяемое вещество стремится равномерно распределиться по всему объему растворителя.

Растворение веществ часто происходит с выделением или поглощением теплоты, а иногда с изменением объема. Д. И. Менделеев считал, что эти явления,

---

* Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (см. стр. 211).

безусловно, указывают на какие-то взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. Он последовательно развивал мысль о химическом взаимодействии между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя. Если писать современным языком, то основные положения учения Д. И. Менделеева сводятся к следующему:

1. Образование и существование раствора обусловлено взаимодействиями между всеми частицами, как уже существовавшими, так и образующимися при растворении.

2. Раствор является динамической системой, в которой распадающиеся соединения находятся в подвижном равновесии с продуктами распада в соответствии с законом действия масс.

Под соединениями, составляющими, в частности, водный раствор, Д. И. Менделеев подразумевал гидратные соединения или просто гидраты. Позже И. А. Каблуковым введено в химию понятие о гидратации ионов и молекул в водных растворах и о сольватации для любых растворителей.

В настоящее время экспериментально установлено, что в водном растворе происходит образование гидратов (для неводных растворителей — сольватов), которые являются сравнительно непрочными соединениями растворенных частиц и растворителя.

Явление гидратации иногда можно наблюдать, не пользуясь специальными приборами. Например, безводный сульфат меди $CuSO_4$ — белое вещество. При его растворении в воде образуется голубой раствор. Окраска раствора обусловливается гидратированными ионами меди. Гидратированные частички иногда настолько прочны, что при выделении растворенного вещества из раствора в твердую фазу молекулы воды входят в состав кристаллов. Так, при выпаривании водного раствора сульфата меди в твердую фазу выделяется соль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, в которой вода называется *кристаллизационной.*

Представление о гидратации выдвинуто и развито русскими учеными И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским. На основе этих представлений произошло объединение химической и физической точек зрения на растворы.

Сольватация или, в частном случае, гидратация обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса) между растворенным веществом и растворителем. Поэтому сольватация должна протекать тем легче, чем более полярны молекулы, составляющие раствор. Вода часто является хорошим растворителем, так как ее молекулы сильно полярны.

Тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения, относят к одному молю растворенного вещества и называют *молярной теплотой растворения*. Теплота растворения зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также в некоторой степени и от температуры растворения.

Теплота растворения Q представляет собой алгебраическую сумму двух слагаемых:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Здесь Q_1 — количество теплоты, затрачиваемое на распределение частиц растворяемого вещества (молекул, атомов или ионов) среди молекул растворителя; Q_2 — тепловой эффект сольватации.

Для твердого вещества, растворяющегося в жидкости, Q_1 соответствует энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки твердого вещества и для разрыва связей между молекулами растворителя. При растворении жидкости или газа в жидкости затрата Q_1 будет значительно меньше, особенно в последнем случае, поскольку взаимодействие между молекулами газа слабее, чем в твердом веществе или жидкости.

Тепловой эффект сольватации — это количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя и образовании новых связей между ними. Знак Q зависит от того, какое из указанных слагаемых преобладает.

Таким образом, процесс растворения можно записать в следующем виде:

$$\text{Растворяемое вещество} + \text{Растворитель} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Вещество в растворе} \pm Q$$

Растворение — процесс обратимый: в зависимости от условий происходит или растворение или выделение из раствора растворенного вещества. Вследствие

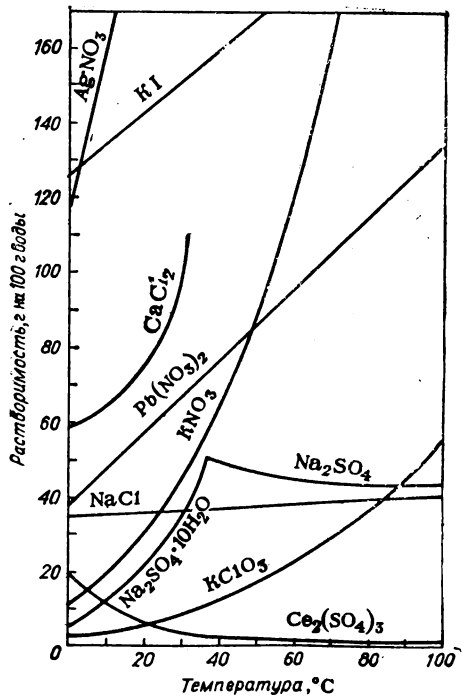


Рис. 44. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.

обратимости процесса растворения к нему применим принцип Ле Шателье. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры должно приводить к увеличению растворимости. Наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приведет к уменьшению растворимости.

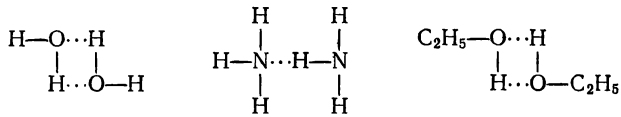
Зависимость растворимости некоторых веществ от температуры показана на рис. 44, из которого видно, что в большинстве случаев растворимость солей возрастает с повышением температуры, для одних — умеренно (NaCl), а для других — весьма сильно (KNO_3, $AgNO_3$), и лишь в отдельных случаях растворимость уменьшается. Сложный характер кривой растворимости сульфата натрия связан с изменением состава твердой фазы, т. е.

переходом $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в безводный сульфат натрия.

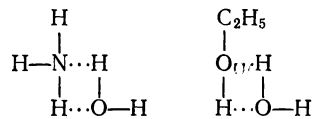
Анализ кривых растворимости отдельных солей позволяет определить знак теплового эффекта их растворения. Так, сопоставляя небольшое увеличение растворимости NaCl при повышении температуры с относительно более сильным возрастанием растворимости KNO_3 в том же интервале температур, можно сделать вывод, что растворение NaCl сопровождается слабым эндотермическим эффектом, а KNO_3 — более сильным. Излом на кривой растворимости сульфата натрия свидетельствует о том, что растворение $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ представляет собой эндотермический процесс, а растворение безводного сульфата натрия — экзотермический процесс.

Понятие «растворимость» имеет качественный смысл. В качественном смысле растворимостью вещества называется его способность образовывать однородную систему с другим веществом, выполняющим функцию растворителя. Эта способность определяется характером сил взаимодействия между молекулами растворитель — растворитель, растворенное вещество — растворенное вещество, растворитель — растворенное вещество. Наибольшая взаимная растворимость достигается тогда, когда все эти силы имеют подобный характер. Неполярные или малополярные соединения хорошо растворимы в неполярных или малополярных растворителях и менее растворимы в высокополярных растворителях. Так, оксид углерода(II) CO — малополярное соединение (дипольный момент $\mu = 0{,}4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) — хорошо растворим в бензоле, молекулы которого неполярны ($\mu = 0$), и ограниченно растворим в воде — соединении с сильно выраженным дипольным характером ($\mu = 6{,}11 \times \times 10^{-30}$ Кл·м). Бром и иод — вещества неполярные ($\mu = = 0$), поэтому в неполярных растворителях — бензоле и сероуглероде ($\mu = 0$) — они растворяются больше, чем в воде. Вода является хорошим растворителем полярных соединений, например аммиака или этилового спирта, не только потому, что их молекулы обладают значительной полярностью (μ соответственно равны $4{,}94 \times \times 10^{-30}$ и $5{,}66 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), но и потому, что при этом сохраняется характер связей, существовавший в исходных компонентах. Вместо водородных связей между

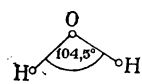
молекулами каждого компонента — воды, аммиака и спирта



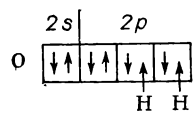
возникают подобные связи между растворителем и растворенным веществом:



Одним из наиболее важных растворителей является вода. Как известно, конфигурация любой молекулы определяется положением в пространстве ядер. Три ядра молекулы воды (одно атома кислорода и два атомов водорода) образуют в пространстве равнобедренный треугольник:

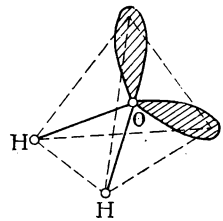


Угол между связями составляет 104,5°. В образовании связей от атома кислорода участвуют два неспаренных электрона с $2p$-орбиталей:

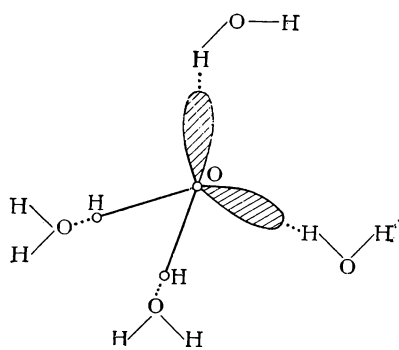


В пределах валентного электронного слоя в атоме кислорода еще имеются две неподеленные электронные пары. В соответствии с теорией полной гибридизации (стр. 108) все валентные орбитали атома кислорода (орбитали с неподеленными электронными парами и орбитали со спаренными электронами) могут участвовать в гибридизации. Таким образом, в гибридизацию вступает одна s- и три p-орбитали, т. е. образуются четыре гибридные орбитали типа sp^3. Как известно, орбитали

типа sp^3 направлены в пространстве к вершинам тетраэдра:



Поскольку электроотрицательности атомов водорода и кислорода значительно отличаются, то связи O—H сильно поляризованы и на атомах кислорода и водорода имеются сравнительно высокие эффективные заряды: на атоме кислорода — отрицательный, а на атоме водорода — положительный. Так как полярные связи расположены под углом, то молекула воды в целом также полярна. Вследствие высоких эффективных зарядов на атоме кислорода и атомах водорода, между молекулами воды образуются водородные связи. Каждая молекула воды может образовать две водородные связи с атомами кислорода двух соседних молекул воды. В свою очередь, две другие молекулы воды могут присоединяться к атому кислорода данной молекулы своими водородами:



Таким образом, каждая молекула воды оказывается связанной водородными связями с четырьмя соседними молекулами.

Вода в твердом состоянии (лед) имеет строго упорядоченную структуру, решетка которой состоит из тетраэдрических элементов. Образование решетки обусловлено направленностью водородных связей. При плавлении льда тетраэдрический каркас разрушается на отдельные «осколки». Существует мнение, что эти «осколки» свойственны и жидкой воде. Несмотря на усиливающееся тепловое движение с увеличением температуры, льдоподобные агрегаты, как айсберги, еще долго присутствуют в жидкой воде.

Вода, вследствие дипольного характера ее молекул, является хорошим растворителем большого числа соединений с ионными связями. Энергия, которая требуется для разрушения ионной кристаллической решетки, компенсируется в значительной мере энергией образования ион-дипольных связей, т. е. энергией образования гидратированных ионов.

В количественном смысле растворимость вещества определяется его концентрацией в насыщенном растворе, т. е. там, где установилось состояние равновесия между раствором и веществом, которое осталось нерастворенным.

Предельная растворимость веществ может быть охарактеризована коэффициентом растворимости, который показывает число граммов вещества, растворяющегося в 100 г воды при данной температуре. Если коэффициент растворимости KCl при 0 °C составляет 27,6, то насыщенный раствор при указанной температуре содержит $27{,}6 \cdot 100/(100 + 27{,}6) = 21{,}6\%$ соли.

Для насыщенного при 40 °C раствора KCl, содержащего 28,57% растворенной соли, коэффициент растворимости вычисляют из пропорции:

28,57 г соли растворены в 71,43 г воды
x г » » в 100 г »

Откуда $x = 40$ г.

Насыщенным раствором называется такой раствор, который находится в равновесии с твердой фазой растворенного вещества и содержит максимально возможное при данных условиях количество этого вещества. В насыщенном растворе в единицу времени одинаковое число молекул переходит в раствор и выделяется из него в твердую фазу.

Раствор, концентрация которого ниже концентрации насыщенного раствора, называется *ненасыщенным*. В таком растворе можно при тех же условиях растворить дополнительное количество того же самого вещества.

Для некоторых твердых веществ возможно существование *пересыщенных растворов*, которые содержат вещества больше, чем это следует из его растворимости при данных условиях. Пересыщенные растворы обычно получают путем охлаждения растворов, насыщенных при более высокой температуре. Пересыщенные растворы, как правило, являются малостабильными (метастабильными) системами. При внесении в них кристалликов («затравок») растворенного вещества начинается бурная кристаллизация и выделение из раствора избытка растворенного вещества. Таким образом, при наличии твердой фазы растворенного вещества пересыщенные растворы не образуются. Иногда центром кристаллизации может служить инородное твердое тело. Поэтому в аналитической практике кристаллизация часто вызывается потиранием стеклянной палочкой о стенки сосуда, содержащего пересыщенный раствор. При трении образуются мелкие частицы стекла, некоторые из них и служат центрами кристаллизации.

Пересыщенные растворы часто образуют вещества со сложной конфигурацией молекул. Хлорид серебра выпадает в осадок из пересыщенных растворов очень быстро, так как Ag^+ и Cl^- имеют сферическую форму и легко образуют центр кристаллизации. В противоположность этому ацетат натрия склонен к образованию пересыщенных растворов ввиду того, что низкая симметрия ацетатного иона затрудняет образование кристаллического зародыша.

Растворы с большим количеством растворенного вещества называются концентрированными, а с малым — разбавленными.

В зависимости от растворимости веществ концентрации их насыщенных растворов могут значительно отличаться друг от друга. Насыщенные растворы могут быть весьма концентрированными и сильно разбавленными. Так, при 20 °С коэффициент растворимости $AgNO_3$ составляет 215, а AgI — $3 \cdot 10^{-6}$, следовательно, насыщенный раствор первой соли содержит $215 \cdot 100/(100 +$

$+215) = 68\%$, а второй $3 \cdot 10^{-6} \cdot 100/(100 + 3 \cdot 10^{-6}) = 2{,}9 \cdot 10^{-6}\%$ растворенного вещества.

§ 42. Концентрация растворов и способы ее выражения. Выражение концентрации растворов в процентах по массе. Процентная концентрация показывает число единиц массы растворенного вещества, содержащееся в 100 единицах массы раствора. Так, 12% раствор KOH содержит 12 единиц массы KOH в 100 единицах массы раствора и для его приготовления следует взять 12 единиц массы KOH и 88 единиц массы растворителя.

1. *Вычисление процентного содержания растворенного вещества.*

Пример. В 450 г воды растворили 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли.

Решение. Общая масса раствора составляет 500 г. Процентное содержание кристаллогидрата находят из пропорции

500 г раствора — 100%
50 г растворенного вещества — x%

Откуда $x = 10\%$, а процентное содержание безводной соли $CuSO_4$ составит $31{,}96 \cdot 100/500 = 6{,}39\%$, где 31,96 г — количество $CuSO_4$, отвечающее 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

2. *Вычисление массы растворенного вещества или растворителя по данной массе раствора и его концентрации.*

Пример. Сколько граммов соли и воды содержится в 800 г 12% раствора $NaNO_3$?

Решение. Масса растворенной соли составляет 12% от массы раствора

$$800 \cdot 12/100 = 96 \text{ г}$$

а масса растворителя — 88% от массы раствора:

$$800 \cdot 88/100 = 704 \text{ г}$$

3. *Вычисление массы раствора определенной концентрации по данной массе растворенного вещества или растворителя.*

Пример 1. Сколько граммов 3% раствора $MgSO_4$ можно приготовить, растворив в воде 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$?

Решение. Составим пропорцию:

246 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ содержат 120 г $MgSO_4$
100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ » x г $MgSO_4$

$$x = 48{,}7 \text{ г}$$

Согласно условию задачи, масса безводной соли составляет 3% массы раствора:

3% массы раствора составляют 48,7 г
100% » » » x г

Откуда $x = 1623$ г.

Пример 2. Сколько граммов 5% раствора KOH можно приготовить, используя 100 г воды?

Решение. Согласно условию задачи, 100 г воды составляют 95% массы всего раствора. Отсюда масса раствора равна:

$$100 \cdot 100/95 = 105{,}2 \text{ г}$$

4. *Вычисление массы растворенного вещества или массы растворителя, которые следует взять для получения раствора определенной концентрации.*

Пример 1. Сколько граммов HCl следует растворить в 250 г воды для получения 10% раствора HCl?

Решение. 250 г воды составляют 90% массы раствора, а масса HCl — 10% массы раствора или

$$250 \cdot 10/90 = 27{,}7 \text{ г}$$

Пример 2. В каком количестве воды следует растворить 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ для получения раствора, содержащего 5% безводной соли?

Решение. 100 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ содержат 48,84 г $MgSO_4$ и 51,16 г воды. Согласно условию задачи, 48,84 г соли составляют 5% массы раствора. Отсюда масса растворителя равна:

$$48{,}84 \cdot 95/5 = 928 \text{ г}$$

Следовательно, остается взять $928 - 51{,}2 = 876{,}8$ г воды.

Можно найти сначала общую массу раствора, которая составит

$$48{,}84 \cdot 100/5 = 976{,}8 \text{ г}$$

а затем массу растворителя:

$$976{,}8 - 100 = 876{,}8 \text{ г}$$

5. *Расчеты, связанные с использованием плотности растворов.* Объем раствора равен массе раствора, деленной на его плотность.

Пример 1. Сколько граммов 10% раствора H_2SO_4 потребуется для обменного взаимодействия с 100 мл 13,7% раствора Na_2CO_3 (плотность раствора $\rho = 1{,}145$ г/см^3).

Решение. Масса 100 мл раствора составляет 114,5 г; в ней содержится: $114{,}5 \cdot 0{,}137 = 15{,}68$ г Na_2CO_3. Из уравнения реакции

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

находим необходимое количество серной кислоты

$$15{,}68 \cdot 98{,}06/106 = 14{,}5 \text{ г}$$

а 10%-ного раствора H_2SO_4 потребуется:

$$14{,}5 \cdot 100/10 = 145 \text{ г}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 9,5% раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1{,}10$ г/см^3) следует добавить к 100 г воды для получения 3% раствора?

Решение. Обозначим искомый объем раствора через x мл. Масса его в этом случае равна $x \cdot 1{,}10$ г, а масса содержащегося в нем Na_2CO_3 составляет $x \cdot 1{,}10 \cdot 0{,}095$ г. Согласно условию задачи, масса растворенного вещества составляет 3% от массы полученного раствора $(1{,}10x + 100)$:

$$\frac{1{,}10 \cdot 0{,}095x}{1{,}10x + 100} = 0{,}03$$

Откуда $x \approx 42$ мл.

Пример 3. Сколько миллилитров 35% раствора аммиака ($\rho = 0{,}94$ г/см^3) требуется для образования 33 г $(NH_4)_2SO_4$?

Решение. Из уравнения реакции

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

находим массу аммиака

$$34 \cdot 33/132 = 8{,}5 \text{ г}$$

а 35%-ного раствора аммиака потребуется:

$$\frac{8{,}5 \cdot 100}{35} \text{ г} \quad \text{или} \quad \frac{8{,}5 \cdot 100}{35 \cdot 0{,}94} = 25{,}8 \text{ мл}$$

Пример 4. Сколько миллилитров 32,5% раствора NH_3 ($\rho = 0{,}888$ г/см^3) требуется для образования сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с 250 мл 27,3% раствора H_2SO_4 ($\rho = 1{,}2$ г/см^3)?

Решение. Масса раствора кислоты составляет $250 \cdot 1{,}2 = 300$ г. Раствор содержит $300 \cdot 0{,}273 = 81{,}9$ г H_2SO_4. Согласно уравнению

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

вычисляем массу аммиака, пошедшего на реакцию:

$$\frac{34{,}06 \cdot 81{,}9}{98{,}08} \text{ г}$$

Этому количеству аммиака соответствуют

$$\frac{34{,}06 \cdot 81{,}9 \cdot 100}{98{,}08 \cdot 32{,}5} \text{ г} \quad \text{или} \quad \frac{34{,}06 \cdot 81{,}09 \cdot 100}{98{,}08 \cdot 32{,}5 \cdot 0{,}888} = 98{,}6 \text{ мл}$$

32,5% раствора аммиака.

Эквивалент и эквивалентная масса элементов и соединений. Как уже сказано, *эквивалентной массой* называется масса одного эквивалента вещества (в г/моль или кг/моль). Вычислить эквивалентную массу элемента можно, исходя из его соединений с другими элементами, например хлором, бромом

или серой, если для последних известны их эквивалентные массы.

Элементы соединяются или взаимно замещают друг друга в количествах, равных или пропорциональных их эквивалентам. Эквиваленты элементов в химических соединениях могут иметь переменные значения; в этом случае эквиваленты элемента зависят от характера превращения, претерпеваемого им при образовании химического соединения. Так, при образовании H_2S из элементов ($H_2 + S = H_2S$) эквивалентная масса серы равна 16 г/моль, т. е. эквивалент составляет $^1/_2$ моля, а при образовании SO_2 ($S + O_2 = SO_2$) эквивалентная масса ее равна 8 г/моль, а эквивалент составляет $^1/_4$ моля. Очевидно, об эквиваленте и эквивалентной массе элемента следует судить на основании какого-либо соединения элемента. Логическим следствием этого является правило, согласно которому *эквивалентная масса элемента представляет собой частное от деления мольной массы атомов элемента на его валентность в данном химическом соединении.*

Пример 1. 0,304 г магния вытеснили 0,0252 г водорода. Вычислить эквивалентную массу $Э$ магния.

Решение. Поскольку массы взаимодействующих элементов пропорциональны их эквивалентным массам, можно составить пропорцию

0,304 г магния вытеснили 0,0252 г водорода
$Э$ г/моль магния соответствует 1 г/моль водорода

откуда $Э = 12{,}06$ г/моль.

Пример 2. Кислородные соединения хрома содержат 48; 31,58 и 23,53% кислорода соответственно. Определить эквивалентные массы $Э$ хрома в каждом отдельном соединении, если эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.

Решение. В первом соединении

48 г кислорода приходится на 52 г хрома
8 г/моль кислорода соответствует $Э_1$ г/моль хрома

откуда $Э_1 = 8{,}67$ г/моль.

Составив аналогичные пропорции для второго и третьего соединений, найдем:

$$Э_2 = \frac{68{,}42 \cdot 8}{31{,}58} = 17{,}38 \text{ г/моль} \qquad Э_3 = \frac{76{,}47 \cdot 8}{23{,}53} = 26{,}0 \text{ г/моль}$$

Эквивалентные массы хрома в его оксидах относятся друг к другу как $8{,}67 : 17{,}38 : 26 = 1 : 2 : 3$, что показывает взаимосвязь между законом эквивалентов и законом кратных отношений.

Эквиваленты кислот — это их количества, содержащие один эквивалент водорода, который способен замещаться металлом.

Пример. Из 1,8 г кислоты было вытеснено 0,0403 г водорода. Определить эквивалент кислоты.

Решение. Эквивалент кислоты может быть найден из пропорции

0,043 г водорода получено из 1,8 г кислоты
1,008 г » » » x г »

откуда $x = 45$ г.

Эквиваленты кислот HCl, HNO_3, CH_3COOH численно равны мольным массам и составляют 36,46; 63,01 и 60,03 г соответственно, поскольку в них содержится по одному молю атомов водорода, замещающегося металлом. Поэтому *эквивалент кислоты может быть вычислен как частное от деления ее мольной массы на основность кислоты.*

Эквиваленты оснований — это их количества, которые реагируют с эквивалентами кислот. Эквивалент $NaOH$ численно равен его мольной массе (40 г), а эквиваленты $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ составляют соответственно $^1/_2$ и $^1/_3$ их мольных масс (37 и 26 г). Таким образом, *эквивалент основания может быть вычислен как частное от деления его мольной массы на валентность металла или, что то же самое, на кислотность основания.*

По тем же соображениям, *эквивалент соли может быть вычислен как частное от деления ее мольной массы на произведение числа ионов металла и его валентности.* Таким образом, эквиваленты солей $NaCl$, KNO_3 численно равны их мольным массам, а для $MgSO_4$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ эквиваленты составляют соответственно $^1/_2$, $^1/_3$ и $^1/_6$ их мольных масс.

Эквиваленты химических соединений могут иметь и переменные значения. В этих случаях значение эквивалента химического соединения определяется характером его превращения, что можно видеть на примерах образования и поведения кислых и основных солей. Так, эквиваленты H_2SO_4, $KHSO_4$, $Cu(OH)_2$ и $Cu(OH)Cl$ численно равны $^1/_2$ их молей в реакциях:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$KHSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + KCl + HCl$$

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)Cl + H_2S = CuS + HCl + H_2O$$

В реакциях

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$$
$$KHSO_4 + KOH = K_2SO_4 + H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + HCl = Cu(OH)Cl + H_2O$$
$$Cu(OH)Cl + HCl = CuCl_2 + H_2O$$

эквиваленты тех же соединений численно совпадают с их мольными массами.

Выражение концентрации раствора в единицах нормальности и молярности. Взаимный переход от одних видов выражения концентрации к другим. Число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора, называется *молярностью раствора.* Одномолярным называется раствор, в 1 л которого содержится один моль растворенного вещества. Растворы, содержащие в 1 л раствора части молей, например 0,1; 0,2; 0,01; 0,001, называются, соответственно, децимолярными (0,1 *М*), двудецимолярными (0,2 *М*), сантимолярными (0,01 *М*), миллимолярными (0,001 *М*) и т. д. Растворы, содержащие 2, 3, 4 и более моля растворенного вещества в 1 л раствора, называются соответственно двумолярными (2 *М*), трехмолярными (3 *М*), четырехмолярными (4 *М*) и т. д.

Число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора, выражает *эквивалентную концентрацию* (*нормальность*). Если вещество обладает значительной растворимостью и малым эквивалентом, то могут быть получены растворы высокой эквивалентной концентрации.

Однонормальным называется раствор, в 1 л которого содержится один эквивалент растворенного вещества. Растворы, содержащие доли эквивалентов в 1 л раствора, например 0,1; 0,2; 0,02; 0,001, называются соответственно децинормальными (0,1 н.), двудецинормальными (0,2 н.), двусантинормальными (0,02 н.), миллинормальными (0,001 н.), а содержащие 2; 3; 4 и более эквивалентов, называются соответственно двунормальными, трехнормальными, четырехнормальными и т. д.

При переходе от молярной концентрации к эквивалентной и наоборот следует учитывать число эквивалентов, входящих в состав одного моля данного

вещества. Для растворов соединений типа HCl, HNO_3, KOH и других, для которых эквивалент численно совпадает с одним молем, молярность и нормальность растворов совпадает.

Для соединений типа $CaCl_2$, H_2SO_4, $Ba(OH)_2$ эквивалент составляет 0,5 моля; в соответствии с этим однонормальные растворы этих веществ будут в то же время 0,5-молярными, а одномолярные — двунормальными; 7,5 *М* раствор H_3PO_4 является 22,5 н., а 1,2 н. раствор $Al_2(SO_4)_3$ — 0,2 *М*.

Для перехода от концентраций, выраженных в процентах, к эквивалентным и молярным концентрациям и обратно необходимо учитывать плотность растворов.

Пример 1. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации 49% раствора H_3PO_4 ($\rho = 1{,}33$ г/см^3).

Решение. Масса 1 л раствора равна 1330 г и содержит $1330 \cdot 0{,}49 = 651{,}7$ г H_3PO_4, что составляет

$$1330 \cdot 0{,}49/98 = 6{,}65 \text{ моля}$$

Следовательно, раствор является 6,65 *М*. Для определения эквивалентной концентрации следует учесть, что одномолярный раствор H_3PO_4 соответствует трехнормальному. Поэтому 6,65 *М* раствор H_3PO_4 является 19,95 н. (6,65·3).

Пример 2. Вычислить процентное содержание H_2SO_4 в ее пятимолярном растворе ($\rho = 1{,}29$ г/см^3).

Решение. Масса 1 л раствора равна 1290 г и содержит, согласно условию, $98{,}08 \cdot 5 = 490{,}4$ г H_2SO_4. Следовательно, содержание H_2SO_4 в растворе составляет:

$$490{,}4 \cdot 100/1290 = 38\%$$

Использование эквивалентных концентраций растворов значительно упрощает расчеты. Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Это означает, например, что 1 эквивалент $BaCl_2$ осаждает из раствора серной кислоты 1 эквивалент $BaSO_4$, оставляя в растворе 1 эквивалент HCl. Реагируя с раствором $AgNO_3$, 1 эквивалент $BaCl_2$ осаждает 1 эквивалент AgCl, оставляя в растворе 1 эквивалент $Ba(NO_3)_2$. Так как растворы одинаковой нормальности содержат одинаковое число эквивалентов, то объемы этих растворов реагируют друг с другом в соотношении 1 : 1.

Например, 1 л нормального раствора H_2SO_4 требует для полного осаждения $BaSO_4$ прибавления 1 л нормального раствора $BaCl_2$. Для этой же цели достаточно

прибавить 0,5 л 2 н. раствора или 0,25 л 4 н. раствора $BaCl_2$ и т. д. Если применять более разбавленные растворы, то для осаждения 1 эквивалента $BaSO_4$ необходимо 2 л 0,5 н. раствора, 4 л 0,25 н. раствора или 10 л 0,1 н. раствора $BaCl_2$.

Произведение нормальности раствора на его объем в литрах дает общее число эквивалентов, содержащееся в данном объеме раствора. Обозначив нормальности двух реагирующих растворов через N_1 и N_2 и их объемы через V_1 и V_2, приходим к выводу, что

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad \text{или} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

т. е. *объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их эквивалентным концентрациям.*

Упрощение расчетов при использовании эквивалентной концентрации показано на следующих примерах.

Пример 1. Сколько граммов Na_2CO_3 можно разложить при действии на нее 100 мл 4 н. раствора HCl?

Подробное решение.

1. Вычисление массы HCl, содержащейся в 100 мл 4 н. раствора:

1000 мл 4 н. раствора содержат $36{,}46 \cdot 4$ г HCl
100 мл 4 н. » » x г HCl

$$x = 36{,}46 \cdot 4 \cdot 0{,}1 \text{ г}$$

2. Вычисление массы разложенной соды. Из уравнения реакции $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$ находим:

На разложение 106 г Na_2CO_3 идет $36{,}46 \cdot 2$ г HCl
» » y г Na_2CO_3 » $36{,}46 \cdot 0{,}4$ г HCl

$$y = 21{,}2 \text{ г}$$

Упрощенное решение. В 100 мл 4 н. раствора HCl содержится 0,4 эквивалента HCl. Для взаимодействия с этим количеством HCl потребуется такое же количество Na_2CO_3 (в эквивалентах). 1 эквивалент Na_2CO_3 численно равен 0,5 моля или 53 г, а 0,4 эквивалента составят $53 \cdot 0{,}4 = 21{,}2$ г Na_2CO_3.

Пример 2. Сколько литров 0,1 н. раствора $AgNO_3$ необходимо для обменной реакции с 0,5 л 0,3 н. раствора $AlCl_3$?

Подробное решение.

1. Вычисление массы $AlCl_3$ в растворе: 0,5 л 0,3 н. раствора содержат:

$$133{,}3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3/3 \text{ г}$$

2. Вычисление массы $AgNO_3$ из уравнения реакции $3AgNO_3 + AlCl_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3$:

$$133{,}3 \text{ г } AlCl_3 \text{ реагируют с } 170 \cdot 3 \text{ г } AgNO_3$$

$$\frac{133{,}3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3}{3} \text{ г } AlCl_3 \text{ » с } x \text{ г } AgNO_3$$

$$x = 170 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3 \text{ г}$$

3. Вычисление объема 0,1 н. раствора $AgNO_3$:

$$1 \text{ л } 0{,}1 \text{ н. раствора содержит } 170 \cdot 0{,}1 \text{ г } AgNO_3$$
$$y \text{ л } 0{,}1 \text{ н. » » } 170 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}3 \text{ г } AgNO_3$$

$$y = 1{,}5 \text{ л}$$

Упрощенное решение. В 0,5 л 0,3 н. раствора $AlCl_3$ содержится $0{,}5 \cdot 0{,}3 = 0{,}15$ эквивалента $AlCl_3$. Для взаимодействия с данным количеством $AlCl_3$ потребуется такое же количество $AgNO_3$ (в эквивалентах), т. е. 0,15. В 1 л раствора $AgNO_3$ содержится 0,1 эквивалента, а в 1,5 л раствора — 0,15 эквивалента. К такому же результату придем, воспользовавшись формулой:

$$\frac{V_{AgNO_3}}{V_{AlCl_3}} = \frac{N_{AlCl_3}}{N_{AgNO_3}} \quad \text{или} \quad V_{AgNO_3} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}3}{0{,}1} = 1{,}5 \text{ л}$$

При смешивании растворов различных эквивалентных концентраций получается раствор, концентрация которого определяется общим числом эквивалентов в 1 л раствора. Так, если смешать 5 л 4 н. раствора HNO_3 с 2 л 0,5 н. раствора, то общий объем составит 7 л, а общее число эквивалентов $5 \cdot 4 + 2 \cdot 0{,}5 = 21$; следовательно, полученный в результате смешения раствор будет трехнормальным.

Строго говоря, объем раствора, получившегося при разбавлении концентрированного раствора более разбавленным раствором или водой, не равен сумме взятых объемов, однако в приближенных расчетах можно пренебречь изменением общего объема после смешения.

Некоторые из подобных задач на смешение растворов легко решить с помощью уравнения с одним неизвестным.

Пример. Сколько литров 6 н. раствора NaOH следует добавить к 4,5 л 0,8 н. раствора KOH, чтобы смешанный раствор оказался двунормальным?

Решение. В 4,5 л 0,8 н. раствора находится $4{,}5 \cdot 0{,}8 = 3{,}6$ эквивалентов KOH. Если добавить x л 6 н. раствора NaOH, то общее число эквивалентов составит $3{,}6 + 6x$, а общий объем (в л) равен

$4{,}5 + x$. Согласно условию задачи, в каждом литре смешанного раствора должно быть 2 эквивалента, т. е. $\frac{6x + 3{,}6}{4{,}5 + x} = 2$, откуда $x = 1{,}35$ л.

Эквиваленты и нормальность растворов окислителей и восстановителей. Как уже сказано, эквиваленты элементов и их соединений определяются характером химических реакций, в которых они участвуют. Для одного и того же элемента или соединения в зависимости от типа реакции значение эквивалента может быть различным. Это положение относится и к веществам, участвующим в окислительно-восстановительных реакциях. Так, HI окисляется солями железа(III) до элементарного иода по реакции:

$$2HI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2HCl$$

$$2I^- - 2e = I_2$$

В этой реакции эквивалент восстановителя HI равен его мольной массе, так как отрицательно заряженный ион I^- теряет один электрон, переходя в элементарный иод.

Если к водному раствору HI добавить избыток хлорной воды, то реакция приведет к образованию иодноватой кислоты в соответствии с уравнением

$$HI + 3Cl_2 + 3H_2O = HIO_3 + 6HCl$$

$$I^- + 3H_2O - 6e = IO_3^- + 6H^+$$

Эквивалент HI в этой реакции равен $^1/_6$ его мольной массы.

Эквивалент окислителя (восстановителя) равен его мольной массе, деленной на то число электронов, которое приобретается (теряется) одной молекулой окислителя (восстановителя) в рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции.

Пример 1. Вычислить эквивалент $FeCl_2$ как восстановителя.

Решение. Так как в процессе окисления ион Fe^{2+}, теряя электрон, переходит в Fe^{3+}, то эквивалент $FeCl_2$ равен мольной массе соли, т. е. 126,8 г/моль.

Пример 2. Какую долю эквивалента составляют 0,971 г K_2CrO_4 как окислителя?

Решение. Действуя в качестве окислителя, K_2CrO_4 присоединяет 3 электрона и переходит в соединение, содержащее ион Cr^{3+}. Эквивалент K_2CrO_4 равен $M/3$, т. е. 194,2/3 г, а 0,971 г составляют: $0{,}971 \cdot 3/194{,}2 = 0{,}015$ эквивалента.

Пример 3. Сколько граммов $FeSO_4$ можно окислить в присутствии H_2SO_4 с помощью 100 мл 0,25 н. раствора K_2CrO_4?

Решение. В 100 мл 0,25 н. раствора K_2CrO_4 содержится 0,025 эквивалента окислителя; 0,025 эквивалента окислителя могут окислить 0,025 эквивалента восстановителя. Так как эквивалент восстановителя $FeSO_4$ равен его мольной массе ($Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$), т. е. 151,9, то искомая масса составит $151{,}9 \cdot 25/1000 = 3{,}8$ г.

Эквивалентная концентрация (нормальность) раствора окислителя или восстановителя также определяется числом эквивалентов вещества, содержащихся в 1 л раствора.

§ 43. Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов. Некоторые свойства разбавленных растворов неэлектролитов могут быть описаны количественно и выражены в виде законов.

Если поверх концентрированного раствора какого-либо вещества, помещенного в цилиндрический сосуд, осторожно налить, избегая перемешивания, слой более разбавленного раствора или растворителя, то через некоторое время концентрации растворенного вещества в любой части раствора сравняются. Такое постепенное выравнивание концентрации объясняется стремлением частиц обоих компонентов раствора — растворителя и растворенного вещества — к равномерному распределению по всему объему раствора. При этом частицы, проявляя общую тенденцию к увеличению неупорядоченности, движутся от места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией; частицы растворенного вещества проникают в среду частиц растворителя, а частицы растворителя — в среду растворенного вещества. Это явление, обусловленное тепловым движением молекул, называется *диффузией.*

Рассмотрим особый случай диффузии, когда на границе между раствором и растворителем или между двумя растворами различной концентрации находится перегородка, проницаемая только для молекул растворителя и задерживающая частицы растворенного вещества. Такая перегородка называется *полупроницаемой.* Она применяется в приборе, называемом *осмометром.*

Простейший осмометр (рис. 45) состоит из стеклянной (лучше всего градуированной) трубки, расширенный конец которой плотно закрыт полупроницаемой пленкой, состоящей, например, из животной ткани или специально обработанной пленки высокомолекулярного

вещества (целлофана). В трубку наливают какой-либо раствор, например раствор сахара в воде. Отметив уровень жидкости в трубке, ее погружают в сосуд с растворителем (в данном случае водой) на такую глубину, чтобы уровни жидкостей в обоих сосудах совпали. Через некоторое время уровень жидкости в трубке поднимается и достигает некоторой определенной высоты (h). Подъем жидкости в трубке свидетельствует об осмосе.

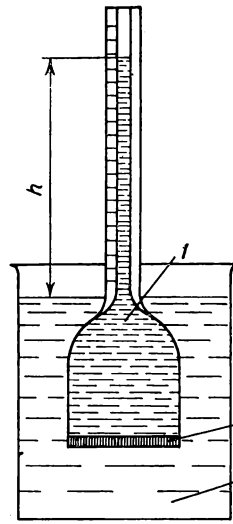


Рис. 45. Схема простейшего осмометра:
1 — раствор сахара; *2* — полупроницаемая перегородка; *3* — вода.

Осмос — это односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку. Из рис. 46 видно, что число молекул воды, проникающих в единицу времени в направлении от растворителя к раствору, больше числа молекул, идущих в обратном направлении. В растворителе концентрация его молекул больше, чем в растворе, содержащем кроме растворителя еще молекулы растворенного вещества. Поэтому движение молекул растворителя в раствор или, иными словами, от места их большей концентрации к месту их меньшей концентрации обусловлено тенденцией к увеличению неупорядоченности частиц. Следует также помнить, что обратное движение молекул растворителя из раствора ограничено силами их сольватационного взаимодействия с частицами растворенного вещества, которые, несомненно, больше сил взаимодействия между частицами растворителя.

При осмосе раствор становится более разбавленным, но концентрация молекул растворителя в растворе продолжает оставаться меньшей, чем в растворителе. Однако дополнительное гидростатическое давление, испытываемое молекулами растворителя во внутреннем сосуде и определяемое разностью уровней в обоих сосудах (h), обусловливает равную скорость прямого и обратного проникновения молекул растворителя через полупроницаемую перегородку.

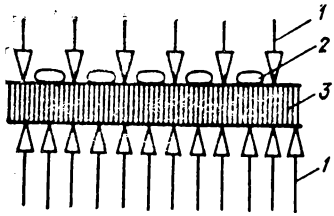


Рис. 46. Схема проникновения молекул воды через полупроницаемую перегородку:
1 — молекулы воды; *2* — молекулы сахара; *3* — полупроницаемая перегородка.

Прекращение подъема жидкости в трубке означает, что в системе установилось равновесие, которое характеризуется равенством числа молекул растворителя, проникающих во взаимно противоположных направлениях — от растворителя к раствору и от раствора к растворителю. Чем больше концентрация частиц растворенного вещества, тем значительнее тенденция молекул раствор путем проникновения растворителя разбавить через полупроницаемую перегородку, и следовательно, тем больше высота столба жидкости, необходимого для прекращения осмоса.

Таким образом, раствор лишь в том случае может находиться в равновесии с растворителем при наличии разделяющей их полупроницаемой перегородки, если к последней со стороны раствора будет приложено некоторое избыточное давление, называемое *осмотическим.* Следует подчеркнуть, что осмотическое давление проявляется лишь в системе, состоящей из растворителя, раствора и полупроницаемой перегородки.

Существует множество естественных полупроницаемых перегородок животного или растительного происхождения: оболочки растительных клеток, стенки кровеносных сосудов, пищеварительного тракта, эритроцитов и др. Поэтому осмос имеет исключительно важное значение в биологических явлениях, регулируя процессы всасывания и выделения влаги, корневого питания растений и т. д.

В практике обычно используют искусственные полупроницаемые перегородки, из которых наиболее совершенной является соль состава $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Ее получают по реакции

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4$$

протекающей в порах необожженного фарфорового сосуда, который выполняет функцию каркаса или остова. Для измерения осмотического давления этот сосуд за-

полняют испытуемым раствором и после присоединения к манометру опускают в другой сосуд с водой.

Определение осмотического давления растворов в зависимости от изменения их концентраций и температуры показало, что, несмотря на существенные различия между осмотическим и газовым давлениями, количественная сторона этих явлений характеризуется известной аналогией и, поэтому к осмотическому давлению приложимы все законы газового давления.

По аналогии с газовым давлением осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально концентрации раствора, т. е. увеличивается с ростом концентрации вещества и уменьшается с ее падением. Следовательно, с учетом того, что концентрация обратно пропорциональна объему, к осмотическому давлению приложим закон Бойля — Мариотта.

Осмотическое давление раствора, как и газовое давление, возрастает с увеличением температуры; оно прямо пропорционально абсолютной температуре раствора (закон Гей-Люссака).

Если сравнить осмотические давления разбавленных растворов неэлектролитов (веществ, не проводящих электрический ток) одинаковой молярности, то при одних и тех же температурах они окажутся равными. Растворы, характеризующиеся одинаковым осмотическим давлением, называются *изотоническими*. И наоборот, если растворы двух или нескольких веществ изотоничны, то можно утверждать, что их молярные концентрации одинаковы. Таким образом, к осмотическому давлению растворов приложим закон Авогадро.

Наиболее полно количественная аналогия между газовым и осмотическим давлениями высказана в законе Вант-Гоффа, согласно которому *осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.*

Осмотическое давление описывается газовым законом, поэтому для его вычисления можно воспользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева $PV = RT$, несколько видоизменив его. В этом уравнении V — объем раствора, который содержит 1 моль растворенного вещества. Следовательно, молярная концентрация раствора C

равна $1/V$. Тогда выражение для расчета осмотического давления примет вид:

$$P_{осм} = CRT$$

Заменив C на отношение m/M, где m — масса растворенного вещества в 1 л раствора, а M — мольная масса растворенного вещества, получим:

$$P_{осм} = \frac{m}{M} RT$$

В организме млекопитающих и человека осмотическое давление составляет около 0,8 МПа, у костистых рыб — в диапазоне от 1 до 1,5 МПа, у луговых растений 0,5—1,0 МПа, а у солончаковых 6,0—8,0 МПа.

В эпоху построения египетских пирамид не существовало взрывчатых веществ. Для отвала скальных пород египтяне бессознательно использовали явление осмоса. С этой целью в скале делали отверстие, куда забивали деревянный клин. При поливании водой клин постепенно разбухал и раздвигал скальные стенки. Разбухание клина вызывалось осмотическим проникновением воды в клетки древесных тканей.

§ 44. Понижение давления пара растворов. Закон Рауля. Над любой жидкостью (растворителем или раствором) устанавливается определенное давление пара, насыщающего пространство. Это давление характеризует состояние равновесия между жидкой фазой и находящимися над нею молекулами растворителя. Круг рассматриваемых растворов ограничим растворами нелетучих веществ, т. е. такими, над которыми давление пара обусловлено определенной концентрацией молекул растворителя, а концентрация молекул растворенного вещества практически равна нулю или имеет ничтожно малое значение, которым можно пренебречь.

Давление пара таких растворов меньше давления пара растворителей, взятых при той же температуре. Понижение давления пара вызвано тем, что поверхность раствора, в отличие от поверхности растворителя, частично занята молекулами нелетучего растворенного вещества. Это приводит к уменьшению числа молекул растворителя, испаряющихся в единицу времени; число же молекул растворителя, переходящих из газовой фазы в обратном направлении и оседающих на поверхности раствора, остается без изменения, поскольку общая его поверхность также не изменяется.

Кроме этого, следует также учитывать силы сольватационного взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. Эти силы прочнее сил сцепления молекул растворителя друг с другом, чем и объясняется уменьшение тенденции молекул растворителя к переходу в газовую фазу.

Таким образом, добавление к растворителю любого растворимого в нем нелетучего вещества и образование раствора вызывает нарушение состояния равновесия между растворителем и его насыщенным паром и установление нового равновесия, при котором давление пара раствора будет несколько меньше давления пара растворителя при той же температуре.

Если обозначить давление пара растворителя через p_0, а давление пара раствора через p, то разность $p_0 - p = \Delta p$ покажет понижение давления пара. Отнеся эту разность к давлению пара растворителя, получим так называемое относительное понижение давления пара растворителя:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{p_0}$$

Согласно закону Рауля, относительное понижение давления пара растворителя равно отношению числа молей n растворенного вещества к общему числу молей $N + n$ в растворе (растворенного вещества и растворителя):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

Отношение $n/(N + n)$ называется мольной долей растворенного вещества, поэтому закон Рауля может быть сформулирован и так:

> *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Исходя из приведенных уравнений, можно вычислить:

$$p = p_0 \frac{N}{N + n} \quad \text{и} \quad \Delta p = p_0 \frac{n}{N + n}$$

Вместе с понижением давления пара изменяются также температуры кипения и замерзания растворов — растворы кипят при более высокой температуре,

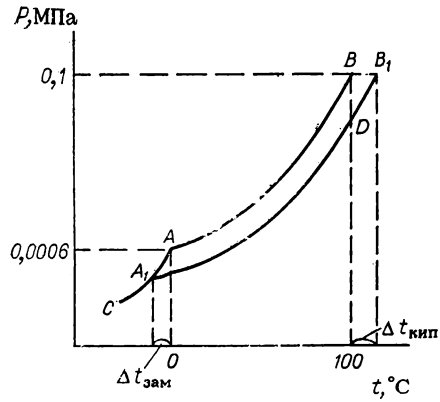


Рис. 47. Диаграмма зависимости давления пара над водой и раствором от температуры.

а замерзают при более низкой, по сравнению с соответствующими растворителями.

Известно, что при кипении давление пара жидкости становится равным внешнему давлению. Очевидно, поэтому из-за понижения давления пара раствора последний должен быть нагрет до более высокой температуры, чем растворитель, чтобы давление его пара достигло внешнего давления и раствор мог закипеть.

На диаграмме (рис. 47) приведена зависимость между упомянутыми величинами применительно к воде и ее растворам. Точка A диаграммы отвечает давлению пара воды и льда при 0 °С, кривая AB — изменению давления пара воды в интервале от 0 до 100 °С, отрезок AC — изменению давления пара льда при понижении температуры ниже нуля, а кривая A_1B_1 — изменению давления пара раствора от температуры замерзания до температуры кипения. При каждой данной температуре давление пара раствора меньше давления пара растворителя, поэтому все точки кривой A_1B_1 располагаются ниже соответствующих точек кривой AB.

Диаграмма наглядно показывает, что давление пара раствора при 100 °С продолжает оставаться меньше внешнего атмосферного давления (точка D) *, поэтому

* Эта разница не столь значительна, как это показано на диаграмме. Для большей наглядности различия в положении кривых даны не в масштабе.

раствор не закипает; давление достигает атмосферного лишь в точке B_1, т. е. при некоторой более высокой температуре $(100 + \Delta t_{кип})$°С, которая и является температурой кипения раствора. Из диаграммы видно также, что для выделения кристаллов льда из раствора последний должен быть охлажден до некоторой температуры, лежащей ниже температуры замерзания воды $\Delta t_{зам}$. Тогда раствор и лед имеют одинаковое давление пара и, следовательно, могут находиться в равновесии друг с другом (точка A_1). Таким образом, пределы жидкого состояния раствора расширены по сравнению с растворителем на число градусов, равное сумме повышения температуры кипения раствора $\Delta t_{кип}$ и понижения его температуры замерзания $\Delta t_{зам}$.

Значения величин $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ пропорциональны моляльности * раствора. Одномоляльные растворы различных веществ (неэлектролитов) характеризуются определенными для данного растворителя значениями повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания. Повышение температуры кипения одномоляльного раствора называется *эбуллиоскопической константой растворителя* $E_{кип}$, а понижение температуры замерзания — *криоскопической константой растворителя* $E_{зам}$.

Таблица 14

Характеристики кипения и замерзания некоторых растворителей

Растворитель	$t_{кип}$, °С	$E_{кип}$, °С/моль	$t_{зам}$, °С	$E_{зам}$, °С/моль
Вода	100	0,52	0	1,86
Бензол	802	2,53	5,4	5,12
Уксусная кислота	118, 1	2,93	17,0	3,9
Ацетон	56,·0	1,71	—	—
Этиловый спирт	78,3	1,22	—	—
Нафталин	—	—	80	6,8

Эбуллиоскопические и криоскопические константы растворителя (табл. 14) определяют, исходя из экспериментальных данных по $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ для растворов

* *Моляльность* — это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

с заранее известной моляльной концентрацией. Наоборот, зная эбуллиоскопическую и криоскопическую константы растворителя и моляльную концентрацию раствора, можно вычислить его $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$. Так, если растворить g г неэлектролита S, мольная масса которого M г, в A г растворителя, то моляльность полученного раствора m_S может быть вычислена из пропорции

g/M молей находится в A г растворителя
m_S » » в 1000 г растворителя

откуда

$$m_S = \frac{g \cdot 1000}{MA}$$

а пропорциональные ей величины $\Delta t_{кип}$ и $\Delta t_{зам}$ составят:

$$\Delta t_{кип} = E_{кип} \frac{g \cdot 1000}{MA} \quad \text{и} \quad \Delta t_{зам} = E_{зам} \frac{g \cdot 1000}{MA}$$

Из приведенных выражений видно, что в соответствии с физическим смыслом эбуллиоскопической и криоскопической констант $\Delta t_{кип} = E_{кип}$ и $\Delta t_{зам} = E_{зам}$, когда $g = M$ и $A = 1000$ г.

Между рассмотренными свойствами растворов существует определенная взаимосвязь: все они пропорциональны числу молей растворенного вещества, заключенного в единице объема раствора или в единице массы растворителя. Законы Вант-Гоффа и Рауля сохраняют свою силу только для разбавленных растворов, так как в них относительная доля молекул растворителя, связанного в сольваты, невелика, и свойства таких растворов можно считать весьма мало зависящими от природы растворенного вещества. В более концентрированных растворах увеличивается доля молекул растворителя, участвующих в сольватации, и уменьшается доля молекул растворителя, не связанных в сольваты. Таким образом, свойства концентрированных растворов начинают зависеть от химических свойств растворенного вещества.

Законы Вант-Гоффа и Рауля позволяют находить мольные массы растворенных веществ на основе одного или нескольких из упомянутых четырех свойств их разбавленных растворов.

Метод, в основе которого лежит измерение осмотического давления раствора определенной концентрации, широко применялся на ранней стадии изучения разбав-

ленных растворов. В настоящее время этим методом пользуются преимущественно при определении мольных масс полимеров.

Метод, связанный с понижением давления пара раствора, удобен тем, что определение мольной массы растворенного вещества может производиться в широком интервале температур — между температурами замерзания и кипения раствора. Однако само определение оказывается менее точным.

Наиболее простым и поэтому наиболее часто применяемым оказался криоскопический метод, основанный на опытном определении понижения температуры замерзания раствора с помощью специального термометра, позволяющего производить отсчет температур с точностью до 0,01—0,005 °С. Криоскопический метод нельзя использовать лишь в тех случаях, когда при температурах замерзания раствора растворимость исследуемого неэлектролита слишком мала.

Эбуллиоскопический метод, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора, применяется реже. Он менее точен из-за того, что на температуру кипения сильно влияют колебания атмосферного давления. Кроме того, эбуллиоскопические константы многих растворителей меньше их криоскопических констант (см. табл. 14). Для воды, например, эбуллиоскопическая константа составляет менее $^1/_3$ криоскопической и, следовательно, пропорциональные им опытные величины также меньше, чем и объясняются относительно большие погрешности опыта.

Глава VII

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 45. Характерные особенности растворов электролитов. В первой половине XIX в. Фарадеем введено понятие об *электролитах* и *неэлектролитах*. Электролитами он назвал вещества, растворы которых проводят электрический ток, а неэлектролитами — вещества, растворы которых не проводят электрического тока. Электролитами являются расплавы или растворы солей, кислот и щелочей. Как указано в главе VI, свойства разбавленных растворов неэлектролитов изменяются прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества. Равные числа молей различных неэлектролитов, растворенные в одинаковом количестве растворителя, вызывают одно и то же повышение (понижение) его температуры кипения (температуры замерзания). Так, если в 1000 г воды растворить один моль сахарозы, то полученный одномоляльный раствор замерзнет при —1,86 °С. Такое же понижение температуры замерзания будет и у одномоляльного раствора какого-либо другого неэлектролита, например спирта.

Законы Рауля и Вант-Гоффа полностью подтверждались на опыте, пока исследованию подвергали водные растворы органических веществ, а также растворы в неводных растворителях (например, эфире, бензоле), но они оказались неприменимыми к водным растворам кислот, оснований и солей, т. е. к растворам электролитов. Например, раствор, содержащий в 1000 г воды один моль хлорида натрия, замерзает не при —1,86 °С, а при температуре примерно вдвое низшей. Такое понижение температуры замерзания наблюдалось бы приблизительно у двумоляльного раствора любого неэлектролита. Значит, при растворении хлорида натрия частичек в растворе стало в два раза больше, и поэтому они вызвали в два раза большее, чем для неэлектролитов, понижение

температуры замерзания. Такая аномалия наблюдается и для водных растворов других солей, а также для кислот и оснований. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения для них всегда больше теоретического.

§ 46. Теория электролитической диссоциации. В 1887 г. шведский ученый Аррениус (1859—1927 гг.) предложил теорию электролитической диссоциации, сущность которой сводится к следующему:

> *Вещества, растворы которых являются электролитами, при растворении распадаются на частицы (ионы), несущие положительные и отрицательные заряды.*

Растворы являются проводниками электрического тока тогда, когда они содержат ионы. Чем больше растворенных частиц распадается на ионы, тем лучше они проводят электрический ток, т. е. тем лучше их электрическая проводимость. По мере распада электролитов на ионы растет общее число частиц, находящихся в растворе, так как при этом из одной частицы получается две и более. Следовательно, законы Рауля и Вант-Гоффа верны и для растворов электролитов, если учитывать как недиссоциированные частицы, так и образующиеся при их распаде ионы. Ионы, заряженные положительно, получили название *катионов*, а отрицательно заряженные — *анионов*. Катионами являются положительные ионы металлов, ион водорода, а анионами — водные и кислотные остатки. Значение заряда иона совпадает с валентностью атома или кислотного остатка, а число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов. Поэтому в целом раствор электронейтрален.

Процесс электролитической диссоциации изображается так:

$$Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

Теория электролитической диссоциации объяснила многие явления, связанные со свойствами растворов электролитов, но не ответила на вопросы, почему одни вещества являются электролитами, а другие — нет,

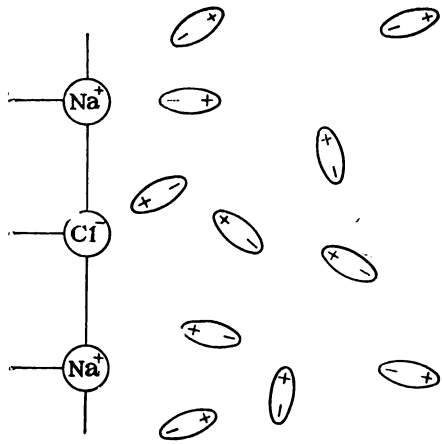


Рис. 48. Схема ориентации молекул воды в электростатическом поле, создаваемом ионами хлорида натрия.

а также, какую роль в образовании ионов играет растворитель. Ответы могли быть даны только после установления природы химической связи. Опыт показывает, что распад молекул солей, кислот и оснований на ионы происходит только в растворителях, молекулы которых полярны, а свойствами электролита обладают вещества с сильно полярной и ионной связью.

Электролитическая диссоциация соединений зависит как от характера химических связей в них, так и от характера растворителя. Это взаимное влияние можно наблюдать на опытах. Известно, что если замкнуть каким-либо проводником цепь, состоящую из электродов и электрической лампы, то последняя горит. Если цепь замкнуть поочередно через кристаллы хлорида натрия, безводного гидроксида натрия, борной кислоты, сахара, лампа не загорается. Повторив опыты с растворами указанных веществ в дистиллированной воде, можно убедиться, что растворы хлорида натрия, гидроксида натрия и борной кислоты проводят электрический ток, а раствор сахара не проводит.

Механизм диссоциации рассмотрим на конкретном примере. Представим себе, что ионный кристалл, например кристалл хлорида натрия, внесен в воду. Каждый ион, находящийся на поверхности кристалла, образует

вокруг себя электростатическое поле. Вблизи Na^+ создается поле положительного знака, а вблизи Cl^- — отрицательное. Влияние этих полей простирается на некоторое расстояние от кристалла. В растворе кристалл со всех сторон окружают беспорядочно движущиеся полярные молекулы воды. Попадая в поле действия электрически заряженных ионов, они изменяют свое движение (рис. 48): в непосредственной близости от кристалла они ориентируются таким образом, что к отрицательно заряженному иону хлора диполи воды оказываются направленными положительно заряженным концом, а к положительно заряженному иону натрия — отрицательным концом. Такое явление, происходящее в электростатическом поле, называется *ориентацией полярных молекул.* Между ионами и диполями воды действуют кулоновские силы притяжения. В результате ион-дипольного взаимодействия выделяется энергия, которая способствует разрыву ионных связей в кристалле и переведению иона из кристалла в раствор (рис. 49).

Отделенные друг от друга ионы тотчас же после разрыва связи между ними вплотную окружаются полярными молекулами воды и становятся полностью гидратированными ионами. Явление взаимодействия ионов с молекулами воды, в результате чего происходит образование гидратной оболочки, называется *гидратацией ионов.* Теплота, выделяющаяся при гидратации ионов, называется *теплотой гидратации* и выражается в джоулях

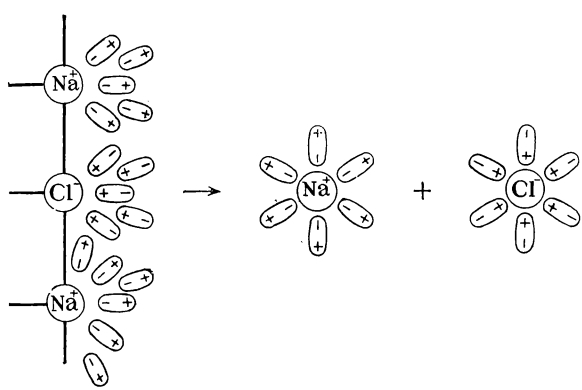


Рис. 49. Схема отрыва ионов натрия и хлора от кристалла хлорида натрия и гидратации этих ионов.

на моль (Дж/моль). Так, при гидратации 1 моля ионов натрия выделяется 422 кДж, а при гидратации 1 моля хлоридных ионов — 351 кДж. Теплоты гидратации ионов превосходят тепловые эффекты многих химических реакций.

Гидратированные ионы, имеющие противоположные заряды, могут взаимодействовать друг с другом. Но так как ионы движутся в растворе вместе с образовавшимися вокруг них гидратными оболочками, то сила их взаимодействия значительно уменьшена и они способны к самостоятельному существованию. Сила взаимодействия гидратированных ионов зависит от свойств растворителя, одним из которых является диэлектрическая проницаемость.

Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме.

Электролитическая диссоциация легче происходит в растворителях с более высокой диэлектрической проницаемостью, так как в них ослабевает взаимодействие между ионами. Необходимо отметить, что высокая диэлектрическая проницаемость растворителя облегчает диссоциацию, но не вызывает ее. Активную роль в процессе диссоциации выполняют полярные молекулы растворителя.

Ниже приведены значения диэлектрических проницаемостей некоторых растворителей при 25 °С:

Вода	80
Муравьиная кислота	57,9 (20 °С)
Аммиак жидкий	25,4 (77 °С)
Этиловый спирт	25,2
Ацетон	20,74
Хлороформ	4,724
Диэтиловый эфир	4,22
Сероуглерод	2,625
Бензол	2,275

С учетом гидратации ионов уравнения электролитической диссоциации электролитов следовало бы записывать, например, так:

$$NaCl + xH_2O = Na^+ \cdot nH_2O + Cl^- \cdot mH_2O$$

Ввиду того что состав гидратированных ионов не всегда постоянен и связь не очень прочна, эти уравне-

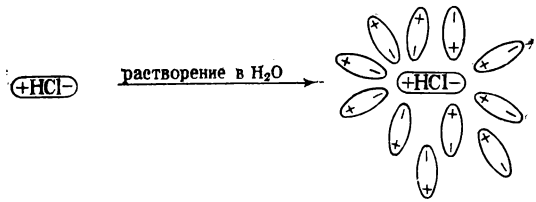


Рис. 50. Схема гидратации и деформации молекул с полярной связью.

ния обычно записывают упрощенно:

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

Рассмотрим растворение полярных соединений на примере HCl. При растворении хлороводорода в воде происходит ориентация диполей воды вокруг растворенных молекул, вызывающая еще большую поляризацию молекул хлороводорода (рис. 50). Полярная связь между атомами водорода и хлора переходит в ионную. При этом общая электронная пара целиком сдвигается к атому хлора, и в результате происходит гетеролитический разрыв молекулы. Атом хлора превращается в гидратированный хлорид-ион, а протон с молекулой воды образует сложную положительно заряженную частицу H_3O^+, называемую *гидроксонием* * (рис. 51):

$$HCl + xH_2O = H_3O^+ + Cl^- (x - 1)\,H_2O$$

Так как гидратированная частица H_3O^+ и гидратированный хлорид-ион в уравнениях электролитической диссоциации могут быть заменены знаками иона водорода и хлора, то уравнение можно записать так:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

Из приведенных примеров видно, что электролитами могут быть только соединения с ионной или полярной связью, т. е. соли, основания и кислоты. Выяснилась и роль растворителя: электролиты могут диссоциировать на ионы только в полярных растворителях.

---

* Существует несколько форм гидратированного иона водорода (гидроксония): H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$.

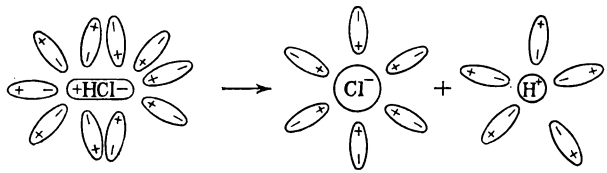


Рис. 51. Схема электролитической диссоциации молекул с полярной связью.

Электролиты существенно отличаются от твердых проводников электрического тока — металлов, графита, угля. В последних проводимость осуществляется электронами.

Гидратированные ионы в растворе находятся в постоянном беспорядочном (хаотическом) движении. Если с помощью батареи создать на электродах, помещенных в раствор, на одном положительное электрическое поле, а на другом отрицательное, то гидратированные ионы получают направленное движение. Положительно заряженные ионы (ионы металлов и водорода) начинают двигаться к отрицательному электроду — катоду, а потому и получили название *катионов*. Отрицательно заряженные ионы (ионы неметаллов, водных и кислотных остатков) направляются к положительно заряженному электроду — аноду, и называются поэтому *анионами*. Катионы на катоде получают электроны и превращаются в атомы, а анионы на аноде теряют избыточные электроны, превращаясь в незаряженные частицы. Таким образом, у электролитов переносчиками электронов являются ионы.

По своим свойствам ионы отличаются от атомов. Так, атомы натрия взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород, а гидратированные ионы натрия этой способностью не обладают; молекулы и атомы хлора имеют зеленоватую окраску, удушливый запах, а гидратированные ионы хлора бесцветны и запаха не имеют; молекулы и атомы водорода образуют бесцветный горючий газ, плохо растворимый в воде, а ионы водорода не горят и существуют в водных растворах в виде сложной частицы H_3O^+; ион MnO_4^- имеет малиновую окраску, хотя входящие в его состав марганец сероватого цвета, а свободный кислород — бесцветный газ.

§ 47. Диссоциация электролитов. Степень и константа диссоциации. Диссоциация кислот. Из уравнений электролитической диссоциации различных кислот

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$$

$$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$$

видно, что в растворах кислот обязательно присутствуют ионы водорода. Этим можно объяснить ряд характерных для кислот свойств: их разбавленные растворы имеют кислый вкус; при взаимодействии с основаниями они образуют соли.

С точки зрения теории электролитической диссоциации, *кислотами называют электролиты, образующие в водных растворах положительно заряженные ионы водорода и не дающие никаких других положительных ионов.*

Иногда при диссоциации вещества, кроме положительно заряженных ионов водорода, в растворе могут быть и положительно заряженные ионы металла. Это значит, что электролитической диссоциации подвергается не кислота, а кислая соль. Например, при электролитической диссоциации гидросульфата натрия образуются положительные ионы натрия и водорода:

$$NaHSO_4 = Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$$

Кислая соль сохраняет в какой-то мере свойства кислоты благодаря присутствию ионов водорода.

Диссоциация оснований. В результате электролитической диссоциации растворимых в воде оснований

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

$$KOH = K^+ + OH^-$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

в растворе всегда присутствуют отрицательно заряженные гидроксид-ионы, обусловливающие общие для оснований свойства: взаимодействие с кислотами, образование солей. Как и кислотам, основаниям можно дать определение, исходя из характера электролитической диссоциации: *основаниями называются электролиты,*

образующие в водных растворах отрицательно заряженные гидроксид-ионы и не дающие никаких других отрицательных ионов.

В том случае, когда в растворе вещества, кроме отрицательно заряженных гидроксид-ионов, имеются и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка, электролитической диссоциации подвергается не основание, а основная соль, например

$$Ca(OH)Cl = Ca^{2+} + OH^- + Cl^-$$

Диссоциация солей. С точки зрения теории электролитической диссоциации, *нормальной (средней) солью называется электролит, образующий в водных растворах положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка:*

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

$$Al(NO_3)_3 = Al^{3+} + 3NO_3^-$$

$$K_3PO_4 = 3K^+ + PO_4^{3-}$$

Кислородсодержащие кислоты, а также основания можно рассматривать как гидроксиды с общей формулой ROH, где R — соответствующий металл или неметалл. Диссоциация гидроксидов может идти по двум направлениям, указанным пунктиром:

1) $R\text{-}O\text{-}H$; 2) $R\text{-}O\text{-}H$

В первом случае гидроксид обладает свойствами основания, а во втором — свойствами кислоты. Направление, по которому диссоциирует гидроксид, зависит от положения элемента R в периодической системе, а также от заряда и радиуса ионов, образующих гидроксид. Чем меньше радиус иона и больше его заряд, тем сильнее его поляризующее действие на связь O—H. Следовательно, такому гидроксиду в большей степени присущи кислотные свойства, нежели основные. Когда ион какого-нибудь элемента имеет малый заряд и сравнительно большой радиус, его поляризующее действие на окружающие группы O—H невелико, и они выступают в соединении с элементом как нечто целое. Поэтому гидроксиды элементов, находящихся в главных подгруппах I и II групп периодической системы [например, KOH,

$NaOH$, $Ca(OH)_2$], оказываются типичными основаниями. Когда элемент имеет большой положительный заряд и малый радиус, что типично для неметаллов, то усиление его поляризующего действия на группу O—H приводит к тому, что катион H^+ в его соединениях становится более подвижным и гидроксид приобретает свойства кислоты.

Если элемент образует несколько гидроксидов, то повышение его валентности ведет к ослаблению основных и усилению кислотных свойств; так, $Fe(OH)_2$ — более сильное основание, чем $Fe(OH)_3$, а H_2SO_4 — более сильная кислота, чем H_2SO_3.

Ряд оснований, образованных металлами, находящимися ближе к середине периодов системы Д. И. Менделеева, а потому проявляющих переходные свойства от металлов к неметаллам, образуют амфотерные гидроксиды (см. стр. 33). Так, амфотерные гидроксиды образуют:

элементы II группы — бериллий и цинк;

элементы III группы — алюминий, галлий и индий;

элементы других групп — хром (II) и (III), олово (II) и (IV), свинец (II) и (IV) и др.

При написании уравнений реакций между амфотерными гидроксидами и кислотами формулу гидроксида записывают в обычной для оснований форме R—O—H, а в реакциях со щелочью их удобнее изображать как кислоту HRO.

При наличии в гидроксиде более двух гидроксильных групп может происходить выделение из них молекул воды:

$$H_3CrO_3 = H_2O + HCrO_2$$

В этом случае гидроксид со щелочами образует соли мета-кислот:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = \underset{\text{метахромит натрия}}{NaCrO_2} + 2H_2O$$

Степень электролитической диссоциации. Ранее сказано, что разноименно заряженные гидратированные ионы, находящиеся в растворе, могут взаимодействовать друг с другом, хотя это взаимодействие незначительно и зависит от природы растворителя.

Поэтому электролитическая диссоциация — процесс обратимый:

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Таким образом, оказывается, что в каждый данный момент в водном растворе электролитов присутствуют как ионы, так и молекулы. Между ними практически мгновенно устанавливается подвижное химическое равновесие, т. е. такое состояние, когда скорость прямой реакции (диссоциации) равна скорости обратной реакции (моляризации).

Аррениус ввел понятие степени электролитической диссоциации α:

$$\alpha = \frac{\text{Число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее число молекул растворенного вещества}}$$

Если общее число молекул в растворе обозначить через N, а число молекул, распавшихся на ионы, — через n, то

$$\alpha = n/N$$

При $n = N$ степень диссоциации $\alpha = 1$. В этом случае все молекулы растворенного вещества распались на ионы. Если $n = 0$, то вещество совсем не распадается на ионы, т. е. является неэлектролитом. Степень электролитической диссоциации лежит в пределах от 0 до 1 и может быть выражена в долях единицы или процентах. Например, степень электролитической диссоциации 0,01 н. раствора уксусной кислоты (0,01 эквивалента в 1 л раствора) при 18 °С равна $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ или 4,3%. Это означает, что при равновесии

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

из каждых 100 молекул примерно 96 останется в молекулярном состоянии; кроме того, в растворе находятся четыре иона водорода и четыре иона CH_3COO^-. Таким образом, из каждых 100 частиц образуются 104 частицы.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита и концентрации раствора. Так, в 0,1 M растворе HClO при 18 °С $\alpha = 0{,}055\%$, а в 0,1 M растворе уксусной кислоты при той же температуре $\alpha = 1{,}3\%$.

Зависимость степени электролитической диссоциации электролита от концентрации раствора можно проследить на опыте. Концентрированная (безводная) уксусная кислота не проводит электрического тока. По мере ее разбавления водой электрическая лампа, включенная в цепь, начинает светиться все ярче и ярче, что указывает на увеличение в растворе концентраций ионов H^+ и CH_3COO^-, т. е. на повышение степени электролитической диссоциации с разбавлением (рис. 52).

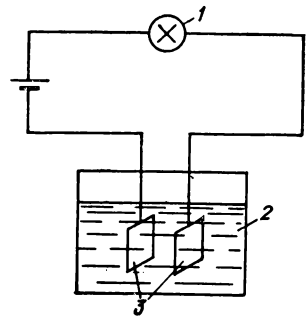


Рис. 52. Электрическая цепь для обнаружения электрической проводимости:
1 — электрическая лампа; *2* — раствор электролита; *3* — электроды.

Следует отметить, что применительно к сильным электролитам (степень их диссоциации приближается к единице)* понятия «степень электролитической диссоциации электролита» и «недиссоциированная часть электролита» носят условный характер.

Определяемая на опыте степень диссоциации для сильных электролитов не отражает истинной картины распада электролита на ионы и называется *кажущейся степенью диссоциации.* Она всегда ниже истинной степени диссоциации. Как показывают рентгенографические исследования, кристаллические решетки многих сильных электролитов построены из ионов и уже одно это говорит о том, что сильные электролиты диссоциированы полностью и что в растворе не может быть недиссоциированных молекул. Однако с увеличением концентрации сильного электролита в растворе усиливается взаимное притяжение разноименно заряженных ионов, которое при некотором достаточном приближении их друг к другу приводит к образованию *ионных пар.* Они ведут себя подобно отдельным молекулам, хотя и не являются ими. Ионные пары отличаются от молекул тем, что ионы в них непосредственно друг с другом не соприкасаются, а разделены одним или несколькими слоями воды (рис. 53). Образование ионных пар

* Более строгий критерий деления электролитов на сильные и слабые связан с константой диссоциации (см. далее).

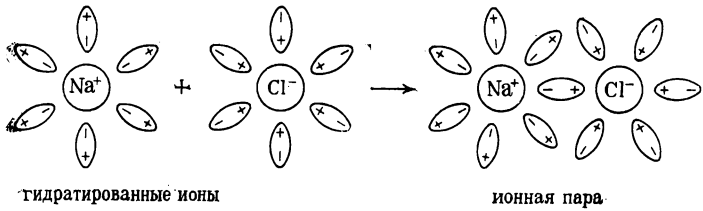


Рис. 53. Схема образования ионной пары.

воспринимается на опыте как отсутствие полной диссоциации сильного электролита.

Электрическая проводимость раствора электролита зависит от количества ионов в растворе. При разбавлении степень электролитической диссоциации растет, приближаясь к 100%. Электрическая проводимость до определенного момента также увеличивается, а затем уменьшается, что связано с разбавлением раствора, т. е. с уменьшением в растворе концентрации электролита.

Для сравнения силы электролита пользоваться значениями α неудобно, так как для этого необходимо иметь растворы только одинаковых концентраций. Значительно удобней характеризовать способность электролита к диссоциации в растворе константой диссоциации, которая не зависит от концентрации раствора.

В растворе слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) можно говорить о равновесии между ионами и реально существующими недиссоциированными молекулами. Значит, в общем виде это равновесие можно записать так

$$KA \rightleftarrows K^+ + A^-$$

где K^+ — катион; A^- — анион.

По закону действия масс скорость диссоциации при постоянной температуре равна

$$v_1 = k_1 [KA]$$

а скорость обратного процесса — ассоциации — составляет *:

$$v_2 = k_2 [K^+] [A^-]$$

* Концентрации ионов выражают обычно в молях на 1 л раствора.

Тотчас же после растворения вещества обе эти скорости выравниваются и наступает состояние подвижного химического равновесия, при котором $v_1 = v_2$ или

$$k_1[KA] = k_2[K^+][A^-]$$

Разделив обе части уравнения на k_2 и [KA], получим:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = K_д$$

Величина $K_д$ называется *константой диссоциации электролита* и показывает отношение произведения концентраций ионов в растворе слабого электролита к концентрации недиссоциированных молекул. Константа диссоциации для слабого электролита — величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации.

Следует подчеркнуть, что поскольку для сильных электролитов в разбавленных растворах не существует недиссоциированных молекул, то для них понятие константы диссоциации не имеет смысла. С учетом кажущейся степени диссоциации для сильного электролита формально можно вычислить константу диссоциации. Однако с изменением концентрации этого электролита она не останется постоянной.

Таким образом, константа диссоциации может служить критерием деления электролитов на *сильные* и *слабые*. Слабые электролиты характеризуются константой диссоциации, а у сильных электролитов она отсутствует. Константа диссоциации слабых электролитов является мерой их относительной силы: чем она больше, тем значительнее при прочих равных условиях электролит диссоциирует на ионы, т. е. тем он сильнее.

§ 48. Закон разбавления. Ступенчатая диссоциация. Степень диссоциации, константа диссоциации и концентрация раствора связаны между собой законом разбавления (разведения) Оствальда. Допустим, что имеется раствор слабой кислоты HA, которая диссоциирует по схеме:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Если концентрация кислоты C моль/л, а степень ее диссоциации α, то концентрация ионов водорода равна:

$$[H^+] = C\alpha$$

Так как при диссоциации одноосновной кислоты число катионов равно числу анионов, то концентрация последних будет равна концентрации ионов водорода:

$$[A^-] = [H^+] = C\alpha$$

Если первоначально в 1 л раствора было C молей, а распалось на ионы $C\alpha$, то недиссоциированными осталось $C - C\alpha$. Подставив в уравнение константы диссоциации эти значения концентраций, получим:

$$K_д = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Это уравнение является математическим выражением закона разведения Оствальда. При $\alpha \ll 1$ уравнение упрощается, поскольку значением α в знаменателе можно пренебречь:

$$K_д = C\alpha^2$$

Отсюда степень диссоциации равна:

$$\alpha = \sqrt{K_д/C}$$

Из этого упрощенного уравнения особенно наглядно вытекает формулировка закона разведения: с увеличением разведения (уменьшением концентрации) степень диссоциации электролита возрастает.

Для большинства слабых электролитов значения $K_д$ сведены в таблицы, что помогает производить различные расчеты для электролитов.

Пример. Определить α 0,1 M раствора уксусной кислоты при 18 °С, $K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2} \cdot \sqrt{1{,}8} \approx 0{,}013 \text{ или } 1{,}3\%.$$

Слабые многоосновные кислоты и основания при растворении в воде диссоциируют на ионы ступенчато, последовательно отдавая в раствор один, два и более ионов водорода или гидроксид-ионов. Рассмотрим примеры ступенчатой диссоциации многоосновных кислот.

а. Двухосновная сероводородная кислота диссоциирует в две ступени:

$$\text{I ступень} - H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

(гидросульфид-ион)

$$\text{II ступень} - HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

б. Трехосновная ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени:

$$\text{I ступень} - H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$\text{II ступень} - H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$\text{III ступень} - HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Естественно, что для каждой ступени равновесного состояния существует своя константа диссоциации, уменьшающаяся от первой к последней ступени.

Для H_2S:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}; \qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-13}$$

Для H_3PO_4:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}; \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

Ступенчатой диссоциации могут подвергаться основания, содержащие несколько гидроксид-ионов в молекуле:

$$\text{I ступень} - Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgOH^+ + OH^-$$

$$\text{II ступень} - MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$$

Соответственно:

$$K_1 = \frac{[MgOH^+][OH^-]}{[Mg(OH)_2]}; \qquad K_2 = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[MgOH^+]}$$

Ниже приведены значения констант диссоциации при 25 °С некоторых слабых электролитов:

	K_1	K_2	K_3
HNO_2	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$		
HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$		
CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		
$HClO$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$		
H_2SO_3	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	
H_2CO_3	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	
H_2S	$8{,}9 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$	
H_3PO_4	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$
NH_4OH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		

Ионное произведение воды. Если в цепь для определения проводимости дистиллированной воды включить чувствительный гальванометр, то он покажет наличие электрического тока. Это значит, что молекулы воды в небольшой степени диссоциируют на ионы:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

или упрощенно

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Применяя закон действия масс к диссоциации воды, имеем:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{или} \quad K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

Поскольку на ионы диссоциирует небольшая часть воды, то ее концентрацию можно считать неизменной и постоянной. Обозначая $K[H_2O]$ через $K_в$, получаем:

$$K_в = [H^+][OH^-]$$

Эта величина показывает, чему равно произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде, а потому называется *ионным произведением воды.*

Установлено, что при 25 °С ионное произведение воды $K_в = 10^{-14}$. Зная численное значение $K_в$, можно определить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в воде (в моль/л).

Поскольку $K_в = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ и при диссоциации воды $[H^+] = [OH^-]$, то ионное произведение воды можно представить в виде: $[H^+]^2 = 10^{-14}$ или $[OH^-]^2 = 10^{-14}$. Таким образом, $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$.

Концентрацию ионов водорода в водном растворе электролита можно определить через концентрацию гидроксид-ионов и наоборот:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{или} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $[OH^-] = 10^{-9}$ моль/л.

Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов можно выражать и в граммах на 1 л раствора. Для этого нужно умножить значение концентраций (в моль/л) на соответствующую массу моля ионов (для ионов водорода — на 1, для гидроксид-ионов — на 17).

Изменение концентрации ионов водорода, а отсюда, естественно, и концентрации гидроксид-ионов приводит к изменению кислотности или щелочности среды (в моль/л):

Водородный показатель. Концентрации ионов водорода, выраженные в молях на 1 л, обычно составляют малые доли единицы. Использование таких чисел не всегда удобно. Поэтому введена особая единица измерения концентрации ионов водорода, называемая водородным показателем и обозначаемая pH. *Водородным показателем называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода*:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Таким образом, если, например, концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна 10^{-5} моль/л, то $\lg 10^{-5} = -5$, а $-\lg 10^{-5} = 5$. Значит, pH = 5.

Примерами перехода от концентрации ионов водорода к водородному показателю могут быть следующие:

$[H^+] = 10^{-7}$	$\lg [H^+] = -7$	pH = 7,0
$[H^+] = 10^{-9}$	$\lg [H^+] = -9$	pH = 9,0
$[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$	$\lg [H^+] = 0{,}70 - 3 = -2{,}30$	pH = 2,30
$[H^+] = 3 \cdot 10^{-7}$	$\lg [H^+] = 0{,}48 - 7 = -6{,}52$	pH = 6,52
$[H^+] = 2$	$\lg [H^+] = 0{,}30$	pH = −0,30

Аналогично отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов называется *гидроксильным показателем* и обозначается pOH. Характер среды, выраженный через pH и pOH, можно показать следующим образом:

pH = 7 — среда нейтральная
pH < 7 — среда кислая
pH > 7 — среда щелочная

pOH = 7 — среда нейтральная
pOH > 7 — среда кислая
pOH < 7 — среда щелочная

Зная pH, легко установить pOH, так как pH + + pOH = 14. Например, при pH = 5, pOH = 9.

Химическим путем pH растворов можно определить при помощи кислотно-основных индикаторов. Индикаторы — это специальные реактивы, окраска которых зависит от кислотности среды. Она обратимо изменяется в сравнительно узком интервале pH. Наиболее распространенными индикаторами являются лакмус, метиловый оранжевый и фенолфталеин. Лакмус изменяет цвет в интервале pH от 5,0 до 8,0, метиловый оранжевый — от 3,1 до 4,4 и фенолфталеин — от 8,2 до 10,0. Это показано на следующей схеме (заштрихованные места обозначают область изменения окраски индикатора):

Существует большое число и других, менее распространенных, кислотно-основных индикаторов.

С определением кислотности среды приходится иметь дело на химических предприятиях и в химических лабораториях, в кондитерском и хлебопекарном производстве. В биолого-почвенных лабораториях следят за кислотностью почв: при ее возрастании выше допустимых пределов рекомендуется известковать почвы. В медицине важной характеристикой физиологических растворов, в частности желудочного сока, также является кислотность.

§ 49. Ионные реакции. Большая скорость многих химических реакций в растворах электролитов объясняется тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами. Для выявления сущности химических реакций их удобнее записывать не в молекулярном, а в ионно-молекулярном виде. Для простоты такие уравнения называют *ионными*. Выражение уравнений химических реакций в ионном виде позволяет решить, в каких случаях реакции идут только в одном направлении и когда они обратимы.

Разберем несколько типов химических реакций с точки зрения теории электролитической диссоциации и попытаемся установить закономерности их обратимости или необратимости.

Обратимые реакции. Если смешать растворы хлорида натрия и нитрата калия, то никаких изменений не произойдет. Хлорид натрия в растворе диссоциирует на ионы натрия и хлорид-ионы, а нитрат калия — на ионы калия и нитрат-ионы. В молекулярном виде уравнение этой реакции запишется так:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl$$

Образующиеся вещества хорошо растворимы в воде, являются сильными электролитами и поэтому в растворе находятся в виде ионов. Предполагаемая реакция в ионном виде может быть изображена следующим образом:

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \rightleftarrows Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Видно, что как в левой, так и в правой частях уравнения в растворе находятся одни и те же ионы: Na^+, K^+, NO_3^- и Cl^-. Таким образом, реакции фактически не происходит. Если выпарить раствор досуха, то твердый остаток будет представлять собой смесь четырех солей:

$NaCl$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3. Преимущественное выделение при упаривании раствора той или иной соли зависит от их растворимости.

Необратимые реакции. Среди практически необратимых реакций можно выделить несколько типов.

1. *Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества.*

При сливании растворов хлорида натрия и нитрата серебра выпадает белый осадок $AgCl$ (соли натрия и азотной кислоты растворимы в воде). В молекулярной форме уравнения стрелка вниз указывает на вещество, выпадающее в осадок:

$$NaCl + AgNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + AgCl\downarrow$$

Далее запишем уравнение так, чтобы растворимые вещества были изображены в виде ионов, а труднорастворимые вещества, практически не дающие ионов, — в виде молекул:

$$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightleftarrows Na^+ + NO_3^- + AgCl$$

Из этого уравнения видно, что реакция между $NaCl$ и $AgNO_3$ сводится к взаимодействию ионов Ag^+ и Cl^-, так как все остальные ионы, присутствующие в растворе, не принимают участия в реакции. Таким образом, указанную реакцию можно выразить следующим уравнением:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

Такая запись получила название краткого ионного уравнения или просто ионного уравнения. В нем записывают только те ионы, которые действительно принимают участие в реакции. Для написания ионных уравнений надо знать, растворимы ли в воде вещества, которые участвуют в реакции и образуются в результате реакции. Для решения этого вопроса можно пользоваться таблицей растворимости кислот, солей и оснований в воде. Целесообразно отметить, что все соли натрия и калия, а также нитраты и большинство ацетатов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды всех металлов, кроме металлов главной подгруппы I группы и некоторых металлов главной подгруппы II группы периодической системы, нерастворимы в воде.

Таким образом, реакции, происходящие с образованием малорастворимых веществ, направлены только в одну сторону, т. е. протекают практически до конца.

2. *Реакции с образованием газообразных малорастворимых веществ.*

Примером таких реакций может служить взаимодействие карбоната натрия с какой-либо сильной кислотой. Запишем уравнение этой реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightleftarrows 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$

Если эту реакцию проводить в открытом сосуде, то диоксид углерода удаляется из сферы реакции и не может участвовать в обратном процессе. Поэтому практически данная реакция идет до конца.

3. *Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ* (вода, уксусная кислота, гидроксид аммония, циановодородная кислота и т. д.):

а) реакции нейтрализации с образованием воды

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

б) реакции с образованием малодиссоциирующих оснований (например, гидроксида аммония с $K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$)

$$NH_4Cl + NaOH \rightleftarrows NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH + Na^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

в) реакции с образованием малодиссоциирующих кислот (например, уксусной с $K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$)

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$2CH_3COO^- + 2Na^+ + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

При образовании малодиссоциирующих соединений происходит связывание ионов реагирующих веществ, поэтому растворы становятся слабыми проводниками электрического тока. Это можно проверить на опыте с нейтрализацией гидроксида бария серной кислотой. Если опустить электроды в насыщенный раствор гидроксида бария, предварительно прибавив к нему несколько капель фенолфталеина, то электрическая лампочка, включенная в цепь, горит. При осторожном добавлении из бюретки разбавленного раствора серной кислоты и энергичном перемешивании лампочка станет гореть менее ярко и, наконец, совсем погаснет, а малиновая окраска раствора исчезнет. Раствор практически перестал проводить электрический ток. Это произошло потому, что все имеющиеся в растворе ионы образовали малодиссоциирующее (H_2O) и малорастворимое ($BaSO_4$) вещества и раствор практически превратился в неэлектролит:

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

$$Ba^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

4. *Ионные реакции окисления-восстановления.*

В растворах многие окислительно-восстановительные реакции являются практически необратимыми*. Например:

$$Zn + H_2SO_4\ (разб.) = ZnSO_4 + H_2$$

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

$$2KMnO_4 + 16HCl\ (конц.) = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

§ 50. Гидролиз солей. При растворении некоторых солей в воде нарушается равновесие диссоциации воды. Так, если испытать с помощью индикаторов — лакмуса, фенолфталеина или метилового оранжевого — растворы карбоната натрия и сульфата алюминия в воде, то окажется, что раствор Na_2CO_3 обладает щелочными свойствами, а раствор $Al_2(SO_4)_3$ — кислотными. Растворы же таких солей, как хлорид натрия или нитрат калия, обладают нейтральными свойствами. Изменение pH не-

* Более подробно об окислительно-восстановительных реакциях см. в гл. III.

которых растворов солей по сравнению с pH растворителя (воды) объясняется тем, что они реагируют с водой. Это явление получило название гидролиза.

Гидролиз («гидро» — вода, «лиз» — разложение) — *разложение вещества водой.* В данном случае нас интересует гидролиз солей.

Гидролизом соли называется обратимое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к изменению соотношения между ионами водорода и гидроксид-ионами в растворе. Рассмотрим гидролиз в зависимости от природы оснований и кислот, образующих соль.

1. *Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой.* Примером такой соли может служить ацетат натрия, образованный сильным основанием (гидроксидом натрия) и слабой уксусной кислотой. При растворении этой соли в воде происходит ее частичный гидролиз:

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCH_3COO$$
$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows Na^+ + OH^- + HCH_3COO$$

Исключив одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения, напишем сокращенное ионное уравнение:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCH_3COO$$

Видно, что в результате гидролиза $NaCH_3COO$ в растворе образовался избыток гидроксид-ионов, и реакция среды стала щелочной. Как уже сказано, вода хоть и в малой степени, но диссоциирует по уравнению: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Ацетат-ионы, связывая ионы водорода, смещают равновесие диссоциации воды в правую сторону.

Аналогичным образом гидролизуется и карбонат натрия. Реакцию гидролиза в молекулярном и ионном виде можно написать следующим образом:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$$

Нетрудно видеть, что гидролиз иона по существу является процессом, обратным диссоциации:

$$CO_3^{2-} + \underbrace{H^+ + OH^-}_{H_2O} \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad \text{(гидролиз)}$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(диссоциация)}$$

В процессе гидролиза происходит присоединение ионов водорода к остатку слабой кислоты. Таким образом, в соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, гидролизу подвергается анион слабой кислоты. При диссоциации, наоборот, ионы водорода отщепляются от кислотного остатка или кислоты.

Поскольку диссоциация слабых электролитов протекает ступенчато, то и гидролиз также должен идти по стадиям. Отрыв первого иона водорода от угольной кислоты

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

характеризуется константой диссоциации $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$, отрыв второго иона водорода

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

константой диссоциации $K_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$. Таким образом, второй ион водорода удерживается кислотным остатком гораздо прочнее, чем первый. Поэтому присоединение ионов водорода по первой ступени гидролиза

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

должно быть выражено более сильно, чем во второй ступени:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

При гидролизе карбонат-иона в качестве продукта реакции образуются гидроксид-ионы, накопление которых в соответствии с принципом Ле Шателье должно препятствовать протеканию гидролиза. Поэтому в присутствии щелочей гидролиз карбоната натрия подавляется, а в кислой среде происходит связывание гидроксид-ионов и гидролиз усиливается.

2. *Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.* Примером такой соли может служить хлорид аммония. При растворении этой соли в воде происходит диссоциация на ионы. Остаток слабого основания — ион аммония взаимодействует с водой по реакции:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В результате реакции появляются свободные ионы водорода, и следовательно, реакция среды становится

кислой. В молекулярной форме гидролиз хлорида аммония можно написать следующим образом:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

Примером гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, может быть также сульфат алюминия. При растворении этой соли в воде происходит ее частичный гидролиз:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2AlOHSO_4 + H_2SO_4$$

$$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2AlOH^{2+} + 2H^+ + 3SO_4^{2-}$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

Из этого уравнения видно, что гидролизуется ион алюминия, в результате чего в растворе имеется избыток ионов водорода и реакция среды становится кислой. Следующие ступени гидролиза практически не наблюдаются. В присутствии кислот гидролиз сульфата алюминия подавляется, а в щелочной среде — усиливается.

3. *Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.* В зависимости от силы основания и кислоты, которыми образованы эти соли, возможны три случая гидролиза.

а. *Соль образована слабым основанием и слабой кислотой различной силы.* Примером такой соли служит цианид аммония NH_4CN ($K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_{HCN} = 5{,}0 \cdot 10^{-10}$).

Гидролиз NH_4CN можно изобразить следующим образом:

$$NH_4CN + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

$$NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

Поскольку гидролизу подвергается как анион, так и катион, то реакция смещена в правую сторону значительно сильнее, чем это было бы для солей NH_4Cl и $NaCN$. В этой реакции катионы соли связывают гидроксид-ионы, а анионы — ионы водорода. Таким образом, гидролиз катиона способствует гидролизу аниона. Поскольку ионы CN^- связывают ионы водорода прочнее, чем ионы NH_4^+ гидроксид-ионы, концентрация свободных ионов OH^- в растворе будет выше, чем концентрация ионов H^+, и среда станет слабощелочной.

б. *Соль образована слабым основанием и слабой кислотой одинаковой силы.* Примером такой соли может служить ацетат аммония NH_4CH_3COO. Константы диссоциации NH_4OH и CH_3COOH практически одинаковы и равны $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Реакция гидролиза в ионно-молекулярном виде:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

Поскольку концентрации ацетат-ионов и ионов аммония в растворе одинаковы, а соответствующие кислота и основание равны по силе, то реакция среды будет нейтральной.

Таким образом, реакция среды в результате гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, определяется относительной силой соответствующих основания и кислоты. При одинаковой силе основания и кислоты среда будет нейтральной.

в. *Соль образована слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой.* Примером такой соли может служить сульфид алюминия Al_2S_3, получаемый при спекании алюминия с серой. В таблице растворимости солей соли Al_2S_3 нет, так как при растворении происходит ее полный гидролиз. В результате этого выпадает студенистый осадок гидроксида алюминия и раствор пахнет сероводородом.

Вследствие гидролиза ион алюминия связывает гидроксид-ионы

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

а сульфид-ион, напротив, — ионы водорода:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

В результате в растворе не накапливаются в избытке ни ионы H^+, ни ионы OH^-, и гидролиз не останавливается на первых стадиях, а протекает дальше, вплоть до образования конечных продуктов — $Al(OH)_3$ и H_2S. Уравнение реакции гидролиза этой соли имеет вид:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Таким образом, соли, образованные слабыми многокислотными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, в водных растворах подвергаются глубокому гидролизу, который часто протекает до конца.

4. *Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются.* При их растворении в воде не происходит нарушения равенства между количеством ионов водорода и гидроксид-ионов, поэтому реакция среды остается нейтральной. Уравнения реакции такой соли с водой будут следующими:

$$NaNO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HNO_3$$
$$Na^+ + NO_3^- + H_2O \rightleftarrows Na^+ + OH^- + H^+ + NO_3^-$$

Исключив одноименные ионы в обеих частях уравнения, получим сокращенное ионное уравнение, показывающее сохранение равновесия реакции диссоциации воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Такой раствор, конечно, имеет нейтральную реакцию.

Температура является одним из существенных факторов, влияющих на гидролиз. Ее повышение приводит к усилению гидролиза. Так, если к раствору ацетата натрия прибавить несколько капель фенолфталеина, то при комнатной температуре изменения окраски фенолфталеина не произойдет (в концентрированном растворе ацетата натрия появится лишь слабое розовое окрашивание). Однако стоит раствор нагреть, как он окрасится в малиновый цвет, что указывает на наличие избытка гидроксид-ионов:

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

При охлаждении раствора малиновая окраска исчезает, т. е. процесс является обратимым:

$$CH_3COO^- + H_2O \underset{\text{понижение температуры}}{\overset{\text{повышение температуры}}{\rightleftarrows}} CH_3COOH + OH^-$$

Влияние температуры на гидролиз можно наблюдать и в растворе $FeCl_3$, когда при нагревании появляется осадок смеси основных солей и гидроксида железа(III), что свидетельствует об усилении гидролиза соли:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows FeOHCl_2 + HCl$$
$$FeOHCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + HCl$$
$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl$$

В ионном виде:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$

$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+$$

Усиление гидролиза с повышением температуры объясняется увеличением эндотермической диссоциации воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- - 57 \text{ кДж/моль}$$

При повышении температуры равновесие этой реакции смещается в сторону образования ионов H^+ и OH^-, т. е. тех ионов, которые необходимы для осуществления гидролиза.

Степень гидролиза — это отношение количества гидролизованной соли к общему количеству растворенной соли. Чем слабее кислота или основание, тем больше степень гидролиза: например, 0,1 н. раствор ацетата натрия гидролизован на 0,08%, а карбоната натрия — на 2,9%.

Гидролиз соли — процесс обратимый, поэтому к нему применим закон действия масс. Исходя из этого, можно найти математическое выражение константы гидролиза. Уравнения гидролиза ацетата натрия можно записать так:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Отсюда

$$K = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]\,[H_2O]}; \qquad K\,[H_2O] = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_{\text{гидр}}$$

Поскольку произведение $K[H_2O]$ постоянно, то и $K_{\text{гидр}}$ будет постоянной величиной, показывающей способность соли гидролизоваться. Она получила название *константы гидролиза соли.*

§ 51. Электролиз. Ранее показано, что электролиты как проводники электрического тока резко отличаются от твердых проводников первого рода (металлы, графит). В электролитах под влиянием постоянного электрического поля направленное движение получают разноименно заряженные ионы, находящиеся в растворе, расплаве или твердом электролите. На катоде или аноде они принимают или отдают электроны, претерпевая при этом качественные изменения. Таким образом, если электрический ток в проводнике первого рода есть на-

правленное движение электронов, то в электролите* — это направленное движение ионов.

Окислительные и восстановительные процессы, происходящие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через систему, включающую электролит, называются *электролизом*. Химические реакции, протекающие при электролизе, осуществляются при помощи энергии электрического тока, подведенного извне. Следовательно, при электролизе происходит преобразование электрической энергии в химическую. Процессы окисления и восстановления в этом случае протекают раздельно, т. е. на различных электродах. Электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*, а электрод, на котором происходит окисление, — *анодом*. Катод подключен к отрицательному полюсу, и поэтому к нему движутся катионы, анод — к положительному полюсу, и к нему движутся анионы. Вследствие этих процессов осуществляется перемещение электронов по внешней цепи.

В качестве примера рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия.

В расплаве хлорид натрия диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^-. При подведении напряжения к электродам через расплав начинает протекать электрический ток. Это происходит вследствие того, что катионы подходят к катоду, получают электрон и превращаются в атомы:

$$Na^+ + e = Na$$

Последние выделяются на данном электроде. К аноду подходят хлорид-ионы, отдают по одному электрону и также превращаются в атомы:

$$Cl^- - e = Cl$$

Два атома хлора объединяются в молекулу

$$2Cl = Cl_2$$

и в результате над расплавом выделяется газообразный хлор.

Электролиз водных растворов электролитов часто осложняется участием в электродных процессах ионов H^+ и OH^-. Они могут разряжаться на электродах наряду с ионами электролита. Кроме того, молекулы воды

* Твердые электролиты называют проводниками второго рода.

сами могут подвергаться электродному окислению или восстановлению. Например, электролиз хлорида натрия в водном растворе протекает иначе, чем в расплаве. В водном растворе на катоде разряжаются не ионы Na^+, а ионы H^+. В результате этого у катода выделяется водород. У анода процессы в данном случае и в расплаве и в растворе аналогичны.

Из нескольких возможных параллельных электродных процессов будет протекать тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Последнее зависит от значений электродных потенциалов соответствующих электрохимических реакций при данных условиях. На катоде восстанавливаются ионы, участвующие в электрохимической реакции, имеющей наибольший положительный электродный потенциал E. Например, из ионов Na^+ и H^+ восстанавливаться на катоде будут ионы H^+, так как $E_{2H^+/H_2} = 0$, а $E_{Na^+/Na} = -2{,}71$ В. Из нейтрального водного раствора NaI восстанавливаться на катоде также будут ионы H^+, поскольку $E_{2H^+/H_2} = -0{,}41$ В (в нейтральной среде), а $E_{Na^+/Na} = -2{,}71$ В. Окисляться же на аноде будут в первую очередь ионы, которые участвуют в электрохимической реакции, имеющей наименее положительный электродный потенциал. Так, в последнем примере окисляться на аноде могут ионы I^- или молекулы воды. Однако, поскольку $E_{I_2/2I^-} = 0{,}54$ В а $E_{O_2/H_2O} = 0{,}81$ В (в нейтральной среде), то окисляться будут ионы I^-.

При электролизе нейтральных водных растворов NaCl с платиновыми электродами, судя по потенциалам ($E_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}35$ В, $E_{O_2/H_2O} = 0{,}81$ В), в первую очередь должен выделяться кислород. Однако на платиновом электроде реакция окисления молекул воды с выделением кислорода сильно заторможена вследствие большой энергии активации этого процесса *. Поэтому преимущественно идет разряд ионов Cl^-.

Можно попытаться вычислить значение прилагаемого напряжения, при котором должен начаться электролиз. Например, при электролизе водного раствора соляной кислоты с платиновыми электродами на катоде выделяется водород, а на аноде — хлор. Эти газы ад-

* В электрохимии говорят о большом перенапряжении реакции.

сорбируются на электродах и, по существу, возникают два новых электрода — водородный и хлорный. Они образуют соответствующий гальванический элемент, электродвижущая сила (э. д. с.) которого равна:

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ_{2H^+/H_2} = 1{,}358 - 0{,}000 = 1{,}358 \text{ В}$$

Если бы не было осложняющих обстоятельств, то для осуществления электролиза водного раствора соляной кислоты к электродам нужно было бы приложить напряжение, лишь немного превышающее 1,358 В. Знак прилагаемого к электродам напряжения должен быть противоположен знаку э. д. с. образовавшегося гальванического элемента. Однако для осуществления данных электродных процессов необходимо, чтобы ионы подошли к электродам, адсорбировались на них, после разрядки объединились в молекулы и десорбировались. Эти процессы протекают с определенными скоростями и на их осуществление требуется затрата дополнительной энергии, т. е. необходимо повысить прилагаемое напряжение. Это дополнительное напряжение называют *перенапряжением*. Оно складывается из перенапряжения на катоде $\Delta E_к$ и перенапряжения на аноде $\Delta E_а$. Кроме того, дополнительное напряжение требуется для преодоления сопротивления раствора электролита (ΔU), как и любого проводника тока. Таким образом, напряжение, при котором будет происходить электролиз (напряжение разложения), равно

$$U = E^\circ_а - E^\circ_к + \Delta E_а + \Delta E_к + \Delta U$$

Перенапряжение для катодных реакций, в процессе которых выделяются металлы, обычно невелико. Однако перенапряжение водорода достигает довольно больших значений — примерно до 1,8 В. Оно зависит от многих факторов, в частности от материала катода, состояния его поверхности, плотности тока и других. Высокое перенапряжение водорода позволяет выделять на катоде металлы, электродный потенциал которых более отрицателен, чем потенциал водородного электрода, т. е. металлы, которые в ряду напряжений стоят левее водорода.

Протекание анодных реакций часто сопровождается выделением газов, и для них характерно довольно

высокое перенапряжение. Перенапряжение кислорода, как правило, достигает больших значений (порядка 1,5 В).

В таблицах обычно приводят значения стандартных электродных потенциалов. На практике электрохимические процессы проводят в условиях, отличающихся от стандартных. Реальные равновесные электродные потенциалы зависят от концентрации, температуры, состава электролита и могут зависеть в некоторых случаях от кислотности среды. Учет всех факторов, определяющих напряжение, необходимое для протекания электролиза, требует знания многих величин. Обычно значение этого напряжения сначала лишь оценивается, а точно устанавливается экспериментальным путем.

Важную роль играет материал, из которого изготовлены электроды. В зависимости от материала аноды могут быть *инертными* (материал не подвергается окислению) или *активными* (материал может окисляться в процессе электролиза).

Рассмотрим электролиз водного раствора медного купороса с инертным и активным анодом. В качестве инертного анода может быть взят графитовый. Электродный потенциал $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ равен 0,34 В, т. е. он значительно положительнее водородного электрода. Значит, на катоде в процессе электролиза будет выделяться медь:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Поскольку $E^{\circ}_{OH^-}$ более отрицателен, чем $E^{\circ}_{SO_4^{2-}}$, то на аноде будет происходить процесс

$$OH^- - 2e = O + H^+ \qquad 2O = O_2\uparrow \qquad \text{(в щелочной среде)}$$

или

$$H_2O - 2e = O + 2H^+ \qquad 2O = O_2\uparrow \qquad \text{(в кислой среде)}$$

В соответствии со значениями электродных потенциалов анодное окисление гидроксид-ионов должно происходить легче, чем воды. Однако концентрация ионов OH^- значительно меньше, чем концентрация воды, и поэтому оба процесса вероятны. Их преимущественное протекание будет зависеть от характера среды (щелочная, нейтральная или кислая).

Если в качестве активного анода взять металлическую медь, то анодному окислению будет подвергаться не вода или гидроксид-ионы, а материал анода. Это происходит потому, что $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ менее положителен, чем потенциал окисления воды. В результате ионы Cu^{2+} из раствора будут выделяться на катоде, а атомы меди анода будут окисляться и переходить в раствор в виде ионов Cu^{2+}. Таким образом, сколько ионов меди выделится из раствора на катоде, столько их перейдет в раствор в процессе окисления анода. Процесс электролиза будет продолжаться до полного растворения анода. Электролиз раствора медного купороса с анодом из меди используют для ее электрохимической очистки. В процессе электролиза и растворения медного анода содержащиеся в ней примеси окисляются и переходят в раствор или выпадают на дно электролизера в виде шлама.

Для качественного предсказания результатов электролиза водных растворов электролитов можно руководствоваться следующими фактами:

1. При электролизе простых солей металлов, электродный потенциал которых отрицательнее потенциала алюминия включительно, на катоде разряжаются ионы водорода.

2. При электролизе простых солей металлов, электродные потенциалы которых положительнее водородного, на катоде выделяются соответствующие металлы.

3. При электролизе солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и водород.

4. Если электролизу подвергаются соли бескислородных кислот или сами бескислородные кислоты (HCl, HBr, HI, H_2S), то на аноде выделяются соответствующие элементы (Cl_2, Br_2, I_2, S).

5. Если электролизу подвергаются соли кислородсодержащих кислот или сами кислоты (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4), то на аноде выделяется кислород, так как анодное окисление претерпевают гидроксид-ионы или вода.

Количественное описание процессов, протекающих при электролизе, дано в 30-х годах XIX в. английским физиком и химиком Фарадеем. Им сформулированы следующие законы:

Масса образующихся при электролизе веществ пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролизер.

Равные количества электричества вызывают превращения при электролизе эквивалентных количеств различных химических соединений.

Для превращения одного эквивалента любого вещества нужно пропустить через электролизер 96 500 Кл электричества. Это количество электричества называется *фарадеем* и обозначается буквой F.

Законы электролиза могут быть выражены в математической форме

$$g = zIt/F$$

где g — масса вещества, подвергшегося химическому превращению; z — химический эквивалент вещества; I — сила тока, А; t — продолжительность электролиза, с.

Анализ этой формулы позволяет сделать следующие заключения.

1. Если $It = 96\,500$ Кл, то $g = z$. Для химического превращения эквивалента* вещества необходимо пропустить через электролит 96 500 Кл или 26,8 А·ч электричества (1 А·ч = 3600 Кл).

2. Если $It = 1$ Кл, то $g = z/F$. Отношение z/F называется *электрохимическим эквивалентом.* Оно характеризует массу вещества, подвергшуюся химическому превращению при прохождении через электролит одного кулона электричества.

3. При прохождении одного и того же количества электричества через ряд электролитов массы веществ, восстановившихся на катоде и окисляющихся на аноде, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Таким образом, законы электролиза позволяют прямым способом определять эквиваленты различных элементов.

Электролиз широко используют в промышленности для выделения и очистки металлов, получения едких щелочей, хлора, водорода, надсерной кислоты и ее солей, перманганата калия и диоксида марганца. Алюминий, магний, натрий, кадмий получают исключительно электролизом. Очистку меди, никеля и свинца проводят целиком электрохимическим способом.

---

* Здесь речь идет об окислительно-восстановительном эквиваленте.

Электролиз лежит в основе гальваностегии и гальванопластики. *Гальваностегия* — это процесс нанесения на поверхности металлических изделий слоев других металлов. Чаще всего это делают с целью защиты от коррозии и придания изделиям красивого внешнего вида. В качестве защитных металлов наносят хром, никель и др. Изделия, на которые наносят защитные слои, при электролизе выполняют функции катода.

Гальванопластика служит для получения отпечатков и копий изделий *. Например, для изготовления типографских клише или металлической копии граммофонной пластинки вначале получают их отпечатки на пластинке воска. Затем на поверхность восковой матрицы наносят порошок графитовой пыли. В результате поверхность становится проводником электрического тока. В процессе электролиза восковая матрица является катодом и на ней происходит отложение соответствующего металла в форме точной копии исходного предмета. Воск легко может быть удален с полученного предмета путем расплавления при нагревании.

§ 52. Химические источники электрического тока. Различные виды энергии, необходимые человеку, часто получают из химической энергии, освобождающейся в результате реакций. Превращение химической энергии ** в теплоту происходит наиболее просто. Оно может быть осуществлено простым сжиганием различных веществ на воздухе. Значительно сложнее химическую энергию превращать в электрическую [3*]. На тепловых электростанциях химическая энергия, содержащаяся в угле или нефти, путем сжигания последних превращается в тепловую, которая при помощи тепловых двигателей превращается в электрическую. Принципиально в гальванических элементах химическая энергия может превращаться в электрическую с коэффициентом полезного действия (сокращенно к. п. д.), равным 100%. На практике к. п. д., конечно, ниже, но все же достигает 90%. На тепловых электростанциях значения к. п. д. составляют около 35%.

Важнейшей народнохозяйственной задачей является разработка экономичных способов непосредственного превращения химической энергии в электрическую. Эта задача, в частности, решается путем создания новых типов гальванических элементов и аккумуляторов.

Гальванические элементы — первые источники тока — появились в начале XIX в. С их помощью стало возможным получать довольно большие количества энергии. Благодаря им изучено и нашло широкое применение явление электролиза. Одним из первых

---

* Гальванопластика была открыта в 1836 г. русским академиком Б. С. Якоби.

** Химическая энергия — это та часть внутренней энергии, которая связана не с хаотическим движением частиц, а с взаимодействием ядер и электронов, определяющим химическую структуру вещества.

[3*] Электрическая энергия — это энергия упорядоченного движения электронов. В электрическом токе электроны и ионы участвуют в тепловом движении, и поэтому их движение не полностью упорядоченно. Вследствие этого заряженные частицы движутся не точно вдоль силовых линий электрического поля, а временами отклоняются от них, хотя в среднем перемещаются в определенном направлении.

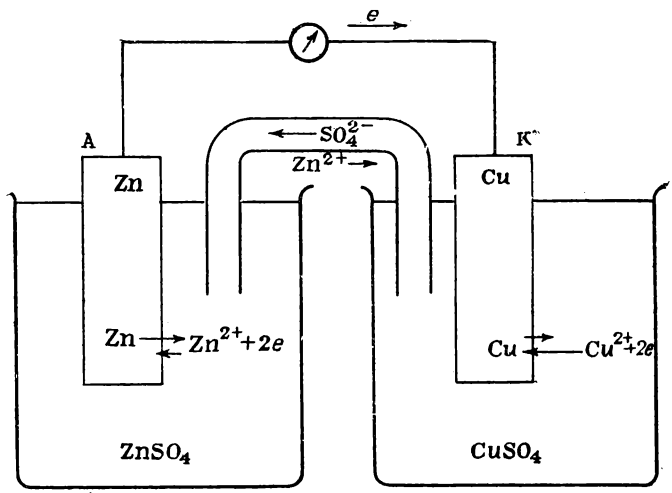


Рис. 54. Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля — Якоби.

гальванических элементов является элемент Даниэля — Якоби. Он состоит из цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, и медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди. Оба электродных пространства разделены пористой перегородкой или соединены электролитической перемычкой.

Рассмотрим принцип действия гальванических элементов на примере элемента Даниэля — Якоби. Если в раствор сульфата меди поместить цинковую пластину, то на ее поверхности будет происходить окислительно-восстановительная реакция:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu; \quad Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Сущность этого процесса заключается в том, что ионы меди, подходя к цинковой пластине, принимают электроны и восстанавливаются до атомов, которые выделяются на поверхности пластины. Атомы цинка, лишенные электронов, переходят в раствор в виде ионов. Таким образом, на поврехности металлического цинка происходит упорядоченное движение ионов и электронов, т. е. появляется электрический ток на коротком расстоянии. Для практического использования этого тока необходимо пространственно разделить процессы отдачи и присоединения электронов. Это и осуществляется в элементе Даниэля — Якоби.

При погружении металлического цинка в раствор $ZnSO_4$ часть атомов с поверхности, оставляя электроны, переходит в раствор в виде ионов (рис. 54). Через некоторое время устанавливается равновесие:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e \qquad (1)$$

Аналогичный процесс происходит при погружении в раствор $CuSO_4$ металлической меди:

$$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e \qquad (2)$$

В случае цинка равновесие смещено вправо больше, чем в случае меди. Это означает, что на пластине цинка осталось больше электронов, чем на пластине меди. Таким образом, цинковая пластина будет заряжена отрицательнее медной. Иными словами, по отношению к медному цинковый электрод будет более отрицательным. Если электроды соединить проводником электричества, то количество электронов на них будет выравниваться, т. е. электроны будут переходить с цинковой пластины на медную. Такой переход в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает смещение равновесий (1) и (2). Удаление электронов с цинкового электрода приводит к смещению равновесия (1) вправо, т. е. цинк будет растворяться. Равновесие (2), наоборот, будет смещаться влево, так как на медной пластине появится дополнительное количество электронов. Вследствие этого ионы меди будут подходить к электроду, получать электроны и выделяться в виде атомов на поверхности металла. В результате смещения равновесий (1) и (2) около цинкового электрода будет накапливаться избыток положительных ионов Zn^{2+}, а около медного — избыток отрицательных ионов SO_4^{2-}. Чтобы электрическая цепь была полностью замкнута, необходимо соединить растворы обоих электродов проводником ионов. Таким проводником может быть стеклянная трубка, заполненная растворами $ZnSO_4$ или $CuSO_4$. В этом случае ионы SO_4^{2-} от медного электрода будут мигрировать к цинковому, а ионы цинка, наоборот, от цинкового электрода к медному. В результате произойдет выравнивание зарядов в растворах и будет обеспечена работа гальванического элемента.

Таким образом, гальванический элемент принципиально нельзя создать только из одних металлов. Для его осуществления необходим электролит. Источником электрической энергии в гальванических элементах являются окислительные и восстановительные превращения, которым отвечает скачок потенциала между электродом и раствором.

Одной из важнейших характеристик гальванического элемента является разность потенциалов (напряжение) между его электродами. Она относится к такому состоянию элемента, когда электроды находятся в химическом равновесии с окружающим их раствором и между ними протекает бесконечно малый ток, что соответствует состоянию, когда электроды разъединены. Это напряжение называется электродвижущей силой (сокращенно э. д. с.). Для ее вычисления нужно взять разность соответствующих электродных потенциалов. Так, зная стандартные потенциалы электродов

$$Zn^{2+} + 2e = Zn; \qquad E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ В}$$

$$Cu^{2+} + 2e = Cu; \qquad E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34 \text{ В}$$

можно получить стандартную э. д. с. элемента Даниэля — Якоби

$$E^{\circ}_{Cu-Zn} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10 \text{ В}$$

вычтя из потенциала более положительного электрода значение потенциала менее положительного электрода.

Электроды гальванических элементов могут быть двух типов. В первом из них материал электродов сам участвует в окислительно-

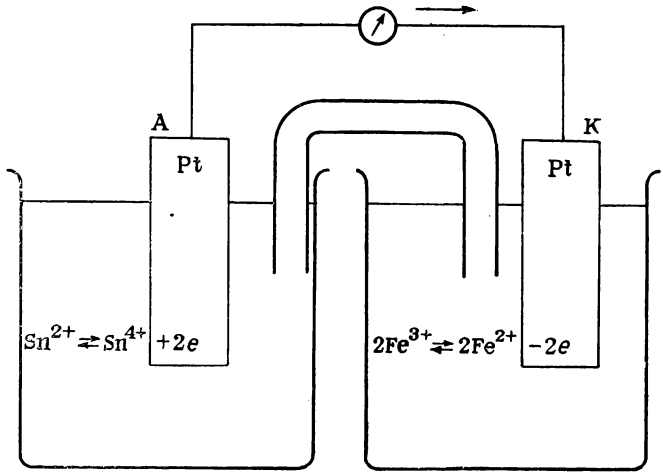


Рис. 55. Окислительно-восстановительный гальванический элемент с инертными электродами.

восстановительных реакциях, как, например, в рассмотренном элементе Даниэля — Якоби. Такие гальванические элементы называются *элементами с расходуемым (активным) электродом.* В электродах второго типа материал является лишь передатчиком электронов. Пример гальванического элемента с электродами второго типа представлен на рис. 55. Левый полуэлемент представляет собой раствор, состоящий из смеси солей Sn^{2+} и Sn^{4+}, в который погружен платиновый электрод. На поверхности электрода устанавливается равновесие

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$$

которое и определяет потенциал электрода. В правом полуэлементе платиновый электрод погружен в раствор смеси солей Fe^{2+} и Fe^{3+}. На его поверхности осуществляется равновесие $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$, определяющее потенциал второго электрода. Такие гальванические элементы называются *элементами с инертными электродами.*

В свою очередь, гальванические элементы также делят на два типа: первичные и вторичные. Первичные элементы не могут быть возвращены в рабочее состояние после того, как их активное вещество уже однажды израсходовано. У таких элементов нельзя обращать электродный процесс, пропуская ток в обратном направлении. Этот тип гальванического элемента на практике называют просто *элементом.* Вторичные элементы можно регенерировать (заряжать) после истощения путем пропускания тока в обратном направлении. Это становится возможным вследствие электрохимической обратимости электродов. Такие гальванические элементы, используемые для получения электрической энергии, называют *аккумуляторами.* Аккумуляторы являются накопителями электрической энергии в виде химической. Рассмотрим наиболее распространенные на практике ак-

кумуляторы — кислотный (свинцовый) и щелочной (железо-никелевый).

Свинцовый аккумулятор. Положительным полюсом свинцового аккумулятора является электрод из диоксида свинца. Последний в виде пасты наполняет ячейки свинцовой решетки. Отрицательным полюсом служит свинцовый электрод. В качестве электролита используют 25—30% водный раствор серной кислоты. Процесс генерирования тока в свинцовом аккумуляторе можно выразить уравнением реакции, протекающей слева направо

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

При заряде реакции протекают в обратном направлении.

На отрицательном полюсе происходит реакция:

$$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$$

Образующиеся ионы Pb^{2+} осаждаются на поверхности анода в виде малорастворимого сульфата свинца $PbSO_4$. На положительном полюсе осуществляется реакция

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$$

и образующиеся ионы Pb^{2+} осаждаются на поверхности катода в виде $PbSO_4$.

Э. д. с. свинцового аккумулятора растет с увеличением концентрации серной кислоты в электролите. Например, если электролит содержит серной кислоты 240 г/л, то его э. д. с. равна 2,0 В, а при концентрации 420 г/л э. д. с. составляет 2,1 В. Так как во время разряда аккумулятора серная кислота связывается, то при его работе э. д. с. уменьшается. По концентрации серной кислоты можно судить о степени разряда аккумулятора. На практике измеряется не сама концентрация, а плотность раствора H_2SO_4, являющаяся функцией концентрации.

Свинцовый аккумулятор не должен сильно разряжаться. Если э. д. с. свинцового аккумулятора падает до 1,8 В, то можно считать, что он полностью истощен. Присутствие в аккумуляторе каких-либо примесей снижает его к. п. д. Поэтому материалы, из которых изготавливаются аккумуляторы, должны быть высокой чистоты. При его работе происходит испарение воды и частичное ее разложение в процессе заряда. Поэтому периодически необходимо добавлять дистиллированную воду. В разряженном состоянии оставлять аккумулятор надолго не следует. Как уже сказано, при его разряде образуется сульфат свинца. Первоначально он находится в мелкодисперсном состоянии, но со временем происходит процесс перекристаллизации и появляются крупные кристаллы. Растущие кристаллы $PbSO_4$ разрушают стенки электродов и приводят к выходу аккумулятора из строя. Данный процесс, называемый *сульфатизацией*, можно предотвратить, если заряжать аккумулятор сразу после разряда.

Щелочной аккумулятор. Отрицательным полюсом щелочного аккумулятора служит железная (или кадмиевая) пластина с большой поверхностью. Положительный полюс изготовлен из никеля, заполненного оксидом никеля(III). В качестве электролита используют 20% раствор гидроксида калия. Процесс заряда и

разряда (генерирования тока) щелочного аккумулятора происходит в соответствии с уравнением:

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

На отрицательном полюсе протекают реакции:

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$$

На положительном полюсе:

$$Ni_2O_3 + 3H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ni^{2+} + 6OH^-$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2$$

Электроды, как и в свинцовом аккумуляторе, делают пористыми с большой поверхностью. Э. д. с. щелочного аккумулятора равна 1,3 В. Щелочные аккумуляторы обычно выпускают в продажу в форме батарей, состоящих из нескольких ячеек, включенных последовательно.

В настоящее время не стоит вопрос о получении больших количеств электрической энергии при помощи гальванических элементов единичной мощности. Эта задача гораздо проще и экономичнее решается путем создания тепловых, гидро- и атомных электростанций. Однако в технике и быту с каждым годом растет число приборов, аппаратов и устройств, требующих автономных, легких и малогабаритных источников тока. Современные автомобили и самолеты, транзисторная радио- и электроаппаратура, электрические часы и сигнальные устройства, искусственные спутники Земли и космические лаборатории нуждаются в широком ассортименте гальванических элементов. В некоторых случаях как источники тока они совершенно незаменимы. Гальванические элементы могут быть различных размеров и формы, в них отсутствуют подвижные, подверженные износу части. Они относительно легки, автономны, мало чувствительны к вибрации и колебаниям, работают бесшумно и хорошо регулируются.

Глава VIII

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ

ВОДОРОД

§ 53. **Водород в природе.** Положение водорода в периодической системе элементов не однозначно. Раньше его помещали в главную подгруппу I группы; в настоящее время его чаще располагают в начале подгруппы галогенов. В пользу помещения водорода в начале подгруппы щелочных металлов существуют следующие аргументы:

1. Водород, как и щелочные металлы, проявляет в большинстве соединений степень окисления +1.

2. Подобно щелочным металлам, водород обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

3. Для водорода и металлов, в том числе и щелочных, характерны реакции взаимного вытеснения.

Сходство водорода с галогенами заключается в следующем:

1. Подобно атомам галогенов, атом водорода может присоединять электрон с образованием иона водорода, который является изоэлектронным атому ближайшего благородного газа.

2. Как и легкие галогены, простое вещество — водород — газообразно при обычных условиях и молекула водорода состоит из двух атомов.

3. Водород в соединениях замещается галогенами. Многочисленные примеры таких реакций имеются в органической химии.

4. Потенциал ионизации водорода соизмерим с потенциалами ионизации галогенов. Так, потенциал ионизации атома водорода равен 13,6 эВ, атома фтора 17,4 эВ, а атома лития всего лишь 5,6 эВ.

Водород — один из наиболее распространенных элементов на Земле. Его общее содержание в земной коре составляет 1% (масс.). При пересчете на атомарные

количества оказывается, что из каждых 100 атомов земной коры на долю водорода приходится 17.

Кроме легкого водорода ${}_{1}^{1}H$ широко известны два другие его изотопа: дейтерий ${}_{1}^{2}D$ и тритий ${}_{1}^{3}T$. Дейтерий играет важную роль в атомной технике. Тяжелую воду D_2O используют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Тритий является радиоактивным изотопом водорода. В результате радиоактивного распада ядро трития испускает β-частицу и превращается в ядро атома гелия (изотоп гелия с массовым числом 3):

$$ {}_{1}^{3}T \longrightarrow \beta + {}_{2}^{3}He $$

В результате замены в соединениях легкого водорода на тритий получают «меченые» препараты, которые широко используют в химических исследованиях и медицинской практике.

§ 54. Получение и свойства. В лабораториях водород чаще всего получают действием кислоты (разбавленной серной или соляной) на цинк:

$$ Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 $$

Технические способы получения водорода основаны на более дешевом сырье. В частности, водород получают при взаимодействии водяного пара с раскаленным углем:

$$ C + H_2O = CO + H_2 $$

Образующаяся смесь называется *водяным газом.* В присутствии катализатора (Fe_2O_3) при 500 °С оксид углерода(II) может быть превращен в CO_2 по реакции:

$$ CO + H_2O = CO_2 + H_2 $$

Очистка водорода от CO_2 трудностей не представляет.

Водород в больших количествах используют в промышленности для производства аммиака. Путем гидрогенизации (присоединение водорода) превращают твердое топливо (например, каменный уголь, сланцы), а также тяжелое жидкое топливо (тяжелые остатки от переработки нефти и каменноугольной смолы) в легкое моторное топливо.

Гидрогенизацией жидких растительных жиров (подсолнечного, хлопкового, соевого) получают твердые жиры, используемые для выработки маргарина, в мыловарении и др. В процессе гидрогенизации жиров образуются предельные глицериды с более высокой температурой плавления, чем исходные жиры.

По химическим свойствам водород является довольно активным веществом. При нагревании он легко взаимодействует с многими неметаллами: хлором, бромом, кислородом, серой и др. С фтором реакция идет со взрывом уже при комнатной температуре:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 535 \text{ кДж}$$

Восстановительные свойства водорода проявляются при выделении металлов из солей и оксидов:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

При взаимодействии с активными металлами, такими, как щелочные или щелочноземельные, водород выступает в роли окислителя:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов водород находится в степени окисления —1. Гидриды щелочных металлов по внешнему виду и физическим свойствам напоминают галогениды соответствующих металлов. При взаимодействии с водой они образуют водород:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$$

В настоящее время известны гидриды для большинства химических элементов. По свойствам и строению они могут быть разделены на четыре группы:

газообразные или легколетучие — $(BH_3)_2$, NH_3, CH_4;

солеобразные — NaH, CaH_2;

полимерные — $(BeH_2)_x$, $(AlH_3)_x$;

металлообразные — эти соединения не имеют постоянного состава и могут рассматриваться как твердые растворы водорода в металлах (например, водород, растворенный в палладии).

Химическая активность водорода особенно высока в момент выделения. Это объясняется тем, что в начальный момент, например при взаимодействии цинка с кислотой, водород находится в виде атомов. В реакциях с атомарным водородом отпадает необходимость затраты энергии на разрыв связи, как это происходит в молекуле H_2. Известно, что молекула водорода

обладает довольно большой прочностью: энергия химической связи составляет 430 кДж/моль. В отличие от молекулярного, атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает оксиды металлов, соединяется с молекулярным кислородом, серой, фосфором и мышьяком.

ГАЛОГЕНЫ

§ 55. Общая характеристика элементов. К галогенам относятся фтор, хлор, бром, иод и астат*.

Таблица 15

Некоторые свойства атомов галогенов

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм	Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
F	9	$1s^2\,2s^2\,2p^5$	0,072	1682	4,0
Cl	17	$2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$	0,099	1255	3,0
Br	35	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^5$	0,114	1142	2,8
I	53	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^5$	0,133	1008	2,6

Из электронной структуры атомов галогенов (табл. 15) видно, что у каждого из них не хватает одного электрона до устойчивого восьмиэлектронного слоя, а потому атомы галогенов могут присоединять один электрон, образуя отрицательный ион:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + e \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:^- \quad \text{или} \quad \mathrm{Cl} + e \longrightarrow \mathrm{Cl}^-$$

Путем спаривания электронов в атомах хлора образуется молекула:

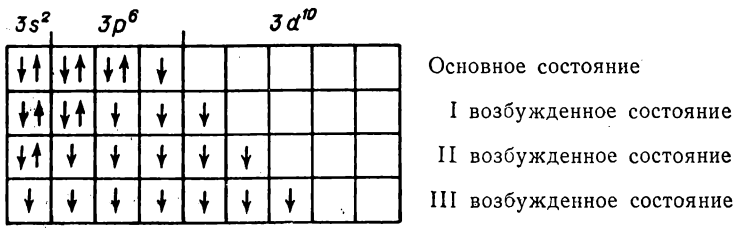
$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:$$

Наличие в атомах галогенов одного неспаренного электрона на внешнем энергетическом уровне обусловливает проявление ими одновалентного состояния. Для проявления более высоких валентностей необходимо возбуждение атомов, т. е. расспаривание электронных пар

* Элемент астат в этой книге не рассматривается.

и переведение одного из *p*- или *s*-электронов на следующий энергетический подуровень (*d*).

Поскольку возбуждение электрона, связанное с переходом на следующий энергетический уровень, требует очень большой затраты энергии, то фтор бывает только одновалентным. У атомов следующих галогенов в пределах валентного слоя имеются вакантные *d*-орбитали. Переход электронов в пределах одного и того же энергетического уровня требует гораздо меньшей энергии. Например, для атома хлора такое возбуждение можно представить так:



Таким образом, **хлор**, бром и иод в соединениях могут проявлять валентность, равную 1, 3, 5 и 7. Энергия, затрачиваемая на возбуждение атомов, окупается той, которая выделяется при образовании дополнительных химических связей.

§ 56. Физические свойства галогенов. Фтор и хлор при обычных условиях — газы (табл. 16). Фтор окрашен в светло-желтый цвет, а хлор — в желто-зеленый. Бром является красно-бурой жидкостью, а иод — твердое вещество темно-бурого цвета с металлическим блеском, образующее при нагревании пары темно-фиолетового цвета. При охлаждении паров иод превращается в твердое вещество, минуя жидкое состояние *.

Переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое, называется *возгонкой* или *сублимацией*. Сублимацией часто пользуются для очистки веществ. Иод, очищенный от примесей путем возгонки, называется сублимированным иодом.

С ростом заряда ядра атомов летучесть галогенов уменьшается, так как увеличиваются межмолекулярные силы, удерживающие молекулы галогенов в решетках.

* При быстром нагревании, особенно при повышенном давлении, иод плавится при 113,7 °С.

Таблица 16

Физические свойства галогенов

	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Агрегатное состояние при 20 °С	Газ	Газ	Жидкость	Твердое вещество
Цвет в газо- или парообразном состоянии	Светло-желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Темно-фиолетовый
Степень термической диссоциации молекул при 1000 °С, %	4,3	0,035	0,23	2,8
Плотность, кг/м^3	1110 (ж.)	1560 (ж.)	3120	4940
Температура, °С:				
плавления	—219,6	—101,3	—7,3	113,7
кипения	—188,1	—34,1	57,9	182,8

Все галогены имеют резкий запах, *очень токсичны.* Вдыхание их даже в небольших дозах вызывает раздражение дыхательных путей и слизистой оболочки горла и носа, а в больших количествах — удушье. Фтор вызывает воспаление слизистых оболочек и сильные ожоги кожи. Ожоги жидкими галогенами долго не заживают.

Растворимость галогенов в воде различна. Раствор фтора в воде получить нельзя, так как он с водой взаимодействует. В одном объеме воды растворяется 2,3 объема хлора при 20 °С. Желто-зеленый раствор хлора в воде называют *хлорной водой.* Растворимость брома в воде составляет около 3,5 г/л, а иода — 0,3 г/л. Раствор брома в воде окрашен в красно-бурый цвет и называется *бромной водой. Иодную воду* обычно приготавливают, добавляя в воду небольшое количество иодида калия.

Бром и иод лучше растворяются в различных органических растворителях (спирте, бензоле, бензине и др.). Благодаря этому при перемешивании брома или иода с органическим растворителем большая их часть переходит в растворитель. Галогены с неполярной ковалентной связью молекул лучше растворяются в тех органических растворителях, молекулы которых тоже неполярны или малополярны («подобное растворяется в подобном»).

§ 57. Химические свойства галогенов. Галогены образуют двухатомные молекулы, распадающиеся на атомы только при высоких температурах (см. табл. 16). При сближении двух атомов галогена облака неспаренных *p*-электронов перекрывают друг друга, образуя молекулу $Г_2$ (Г — галоген), причем атом галогена в ней приобретает восьмиэлектронную структуру. Галогены энергично, с выделением теплоты соединяются с металлами, образуя соли (название «галоген» от слов «рождать соль»). Так, нагретая медная проволока при взаимодействии с хлором раскаляется, то же происходит с нагретыми железными опилками, а порошок железа горит в хлоре и без предварительного нагревания. Взаимодействие хлора с медью и железом протекает по реакциям:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2; \qquad 2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Фтор и хлор соединяются с большинством металлов при обычных условиях. В отсутствие воды на поверхности металлов иногда образуется плотная пленка, предохраняющая металл от разрушения (сжиженный сухой хлор транспортируют в стальных баллонах). Активность брома и иода меньше, чем хлора, но все же со многими металлами они способны взаимодействовать при обычных условиях.

Галогены вступают в реакцию с водородом, образуя соединения состава НГ:

$$H_2 + Г_2 = 2НГ$$

Фтор соединяется с водородом со взрывом, выделяя при этом 535 кДж энергии. Хлор при обычных условиях очень медленно взаимодействует с водородом, но на прямом солнечном свету или при нагревании реакция идет также со взрывом. Это явление нашло свое объяснение в теории цепных реакций *.

В ряде фотохимических реакций один поглощенный квант света вызывает цепь последовательных реакций. В синтезе хлороводорода из водорода и хлора на каждый поглощенный квант света образуется до 100 молекул HCl. Сущность этой реакции заключается в том, что с помощью энергии ультрафиолетовых лучей молекулы хлора диссоциируют на атомы, которые затем реагируют с молекулами водорода, образуя молекулу хлороводорода и атом водорода. Последний, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора, образуя

* За разработку теории цепных реакций советскому академику Н. Н. Семенову в 1956 г. присуждена Нобелевская премия.

молекулу хлороводорода и атом хлора и т. д. Таким образом, получается цепь последовательных реакций:

$$Cl_2 + \text{Квант света} \longrightarrow Cl\bullet + Cl\bullet$$
$$Cl\bullet + H_2 \longrightarrow HCl + H\bullet$$
$$H\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\bullet$$

Реакции подобного типа называются *цепными.*

Бром и иод взаимодействуют с водородом лишь при нагревании, причем иод реагирует не полностью, так как образующийся по реакции $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ иодоводород легко разлагается.

Как самый электроотрицательный из химических элементов (см. табл. 15) фтор во всех соединениях, в том числе и с кислородом (OF_2), проявляет степень окисления —1. Остальные галогены могут проявлять в соединениях и положительную степень окисления. Фтор реагирует почти со всеми простыми и сложными веществами, включая некоторые благородные газы. При реакции с аморфным оксидом кремния(IV) фтор воспламеняется:

$$2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$$

Являясь очень сильным окислителем, фтор разлагает воду:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Хлор реагирует с водой и на свету образует с ней соляную и хлорноватистую кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

При растворении брома в воде также образуются бромистоводородная и бромноватистая кислоты, которые находятся в равновесии с бромом.

При нормальных условиях или при нагревании галогены непосредственно соединяются с многими неметаллами. Так фосфор, внесенный в хлор, загорается, образуя хлорид фосфора(III) и хлорид фосфора(V):

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3; \qquad PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Фосфор энергично соединяется с бромом на холоду и с иодом при нагревании. Азот, кислород и некоторые

другие неметаллы непосредственно с галогенами не взаимодействуют.

Характерной реакцией для иода является его взаимодействие с крахмалом. При этом образуется соединение, окрашенное в интенсивно синий цвет. Этой реакцией иод можно обнаружить при содержании его в растворе менее 10^{-5} моль/л. Иод-крахмальную реакцию широко используют в аналитической химии.

В ряду F—Cl—Br—I химическая активность (окислительная способность) последовательно уменьшается от фтора к иоду, что находится в соответствии с последовательным увеличением радиусов и уменьшением первого потенциала ионизации их атомов (см. табл. 15). Так, фтор вытесняет из соединений хлор, бром и иод, хлор — бром и иод, а бром — только иод:

$$Cl_2 + 2NaBr = Br_2 + 2NaCl; \qquad Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

$$Br_2 + 2KI = I_2 + 2KBr$$

§ 58. Галогены в природе. Все галогены, кроме иода, в природе в свободном виде не встречаются. Соли, в состав которых они входят, находятся в виде залежей или в растворенном виде в воде морей, озер, в буровых водах нефтеносных источников.

Фтор встречается в виде минералов — *флюорита* CaF_2, *криолита* Na_3AlF_6 и *апатита* $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$. Общее содержание фтора в земной коре составляет 0,08% (масс.).

Природным соединением хлора является *каменная соль* — NaCl. Залежи ее образовались в результате усыхания морей и озер. Значительные количества хлорида натрия находятся в воде океанов, морей и соленых озер. Хлор входит в состав горной породы, состоящей в основном из кристаллической смеси минералов — *галита* NaCl, *сильвина* KCl и *карналлита* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Содержание хлора в земной коре — 0,2% (масс.).

Иод и бром встречаются в виде изоморфной примеси в хлоридах Na, K и Mg. В свободном виде иод находится в буровых нефтеносных водах и некоторых морских водорослях, например в ламинарии (морская капуста). Общее содержание брома в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}$, а иода — $4 \cdot 10^{-4}$ % (масс.).

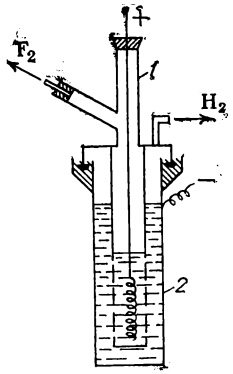


Рис. 56. Электролизер для получения фтора: *1, 2* — внутренний и наружный медные цилиндры соответственно.

§ 59. Получение галогенов. Фтор получают электролизом фтористых соединений и чаще всего расплава KHF_2 по схеме:

$$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$$

$$2HF \rightleftarrows 2H^+ + 2F^-$$

На катоде: $2H^+ + 2e = H_2$ ←

На аноде: → $2F^- - 2e = F_2$

Для получения фтора в лаборатории легкоплавкую соль KHF_2 помещают в медный сосуд *2* (рис. 56), являющийся катодом. Внутри медного цилиндра *1*, снабженного в нижней части отверстиями, укреплен анод из толстой никелевой проволоки. Электролизер снабжен газоотводными трубками.

В промышленности электролиз проводят в стальном электролизере, стенки которого служат анодом, а катодом являются стержни из графита. Катод и анод отделены друг от друга диафрагмой для разделения водорода и фтора.

Хлор получают электролизом концентрированных водных растворов хлорида натрия. На угольном аноде выделяется хлор, а на катоде — водород. В растворе накапливается гидроксид натрия. Реакции протекают по схеме:

$$2NaCl \rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^-$$

На катоде: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$.

На аноде: $2Cl^- - 2e = Cl_2$.

В растворе: $2Na^+ + 2OH^- = 2NaOH$.

В лаборатории хлор получают взаимодействием концентрированной соляной кислоты с сильными окислителями:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

Бром добывают из воды некоторых соленых озер, из морской воды, частично из бромистых соединений, находящихся в природных месторождениях солей, из

буровых вод. Иод получают из буровых вод и извлекают из золы морских водорослей. При получении брома и иода можно воспользоваться вытеснением их хлором из галогенидов (см. стр. 259).

§ 60. Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и их соли. Галогеноводородами называются вещества, образованные водородом и каким-либо галогеном. Все галогеноводороды, кроме фтороводорода, — бесцветные газы. Фтороводород при обычных условиях представляет собою легкокипящую жидкость — плавиковую кислоту. Ее сравнительно высокая температура кипения (табл. 17) обусловлена ассоциацией молекул HF. Галогеноводороды обладают резким запахом, дымят на воздухе, раздражающе действуют на стенки дыхательных путей (особенно сильно — фтороводород).

Таблица 17

Свойства галогеноводородов

	HF	HCl	HBr	HI
Теплота образования из элементов, кДж/моль	268	92	38	—25
Длина связи Н—Г, нм	0,092	0,128	0,141	0,162
Дипольный момент газообразной молекулы $\mu \cdot 10^{-30}$ Кл·м	6,34	3,5	2,71	1,25
Температура, °С:				
плавления	—83	—114	—87	—51
кипения	20	—85	—67	—35
Растворимость при 10 °С, моль/л	—	14	15	12
Степень диссоциации в 0,1 н. растворе, %	9,00	92,6	93,5	95,0

Молекулы галогеноводородов полярны, поэтому все галогеноводороды хорошо растворяются в воде, образуя кислоты с общей формулой НГ, диссоциирующие в водных растворах по схемам:

$$НГ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Г^- \quad \text{или} \quad НГ \rightleftarrows H^+ + Г^-$$

Фтороводород получают взаимодействием флюорита CaF_2 с концентрированной серной кислотой в стальных печах при 120—300 °С:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Хлороводород получают несколькими способами. Современный промышленный способ — синтез из элементов:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 185 \text{ кДж}$$

Большие количества хлороводорода образуются в качестве побочного продукта при хлорировании органических соединений: $RH + Cl_2 = RCl + HCl$ (где R — органический радикал).

В промышленности HCl получают также при нагревании хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

Бромо- или иодоводород указанным способом получить нельзя, так как они окисляются концентрированной H_2SO_4. Получают их при гидролизе бромида фосфора(III) или иодида фосфора(III):

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr; \quad PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

За исключением HF остальные галогеноводороды, растворенные в воде, образуют сильные кислоты. Константа диссоциации *плавиковой кислоты* равна $6{,}7 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, в 0,1 н. водном растворе HF диссоциирует только на 9% и это обусловлено наличием водородных связей и ассоциацией молекул HF.

Особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является их взаимодействие с оксидом кремния(IV):

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Ввиду того, что в состав стекла входит оксид кремния(IV), фтороводород и плавиковую кислоту нельзя получать и хранить в стеклянных или керамических сосудах. В безводном жидком фтороводороде легко растворяются многие соли.

Соляная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, содержит 42% HCl при 18 °C.

В продажу поступает соляная кислота различных концентраций. Реактивная соляная кислота имеет плотность 1190 кг/м^3 и содержит около 37% хлороводорода; техническую соляную кислоту выпускают с содержанием не менее 31% HCl (синтетическая, полученная прямым синтезом из хлора и водорода). Соляную кислоту транспортируют в стеклянных бутылях или гуммированных (покрытых внутри слоем резины) металлических емкостях.

Иодистоводородная и *бромистоводородная* кислоты существенно отличаются от соляной кислоты отношением к окислителям. Они окисляются молекулярным кислородом уже при нормальной температуре (под действием света реакция ускоряется), причем бромистоводородная кислота значительно медленнее, чем иодистоводородная.

Соли галогеноводородных кислот по-разному ведут себя в воде. Большинство *хлоридов* хорошо растворимы в воде, малорастворимы хлориды Ag(I), Pb(II), Cu(I) и Hg(I). Растворимость *бромидов* и *иодидов* сходна с растворимостью хлоридов. *Фториды* же в основном малорастворимы в воде; хорошо растворяются лишь фториды Na, K, Al, Sn и Ag.

На весьма малой растворимости и различной окраске AgCl (белый), AgBr (светло-желтый) и AgI (желтый) основана качественная реакция открытия анионов хлора, брома и иода.

§ 61. Кислородсодержащие соединения галогенов. Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют, но косвенными путями для всех галогенов, кроме фтора, могут быть получены кислородсодержащие соединения, в которых они проявляют степени окисления от +1 до +7. Фтор образует соединение OF_2, в котором его степень окисления равна —1.

Фторид кислорода — OF_2 — бесцветный газ, по запаху напоминающий озон. Это единственное соединение, в котором кислород проявляет положительную степень окисления. Его получают взаимодействием фтора с водой или при действии фтора на 2% раствор NaOH.

При растворении хлора в воде (гидролиз) происходит обратимая реакция

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

в которой равновесие устанавливается тогда, когда прореагирует около трети всего растворенного хлора. Это взаимодействие связано с поляризацией молекулы хлора, т. е. смещением общей пары электронов в сторону одного из атомов хлора под влиянием полярных молекул воды:

Таким образом, гидролиз хлора является окислительно-восстановительной реакцией, при которой один из атомов хлора восстанавливается, а другой — окисляется.

Хлорноватистая кислота — очень слабая (при 18 °С $K = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$), малоустойчивая даже в разбавленных растворах. По мере ее разложения ($HClO \rightleftarrows HCl + O$) равновесие реакции $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$ смещается вправо; в конце концов весь хлор прореагирует с водой, и в растворе останется только соляная кислота. Свет ускоряет эту реакцию, поэтому хлорную воду рекомендуется всегда хранить в темноте. Хлорноватистая кислота — очень сильный окислитель.

Совершенно сухой хлор не действует на красители, но в присутствии влаги происходит быстрое разрушение красящих веществ атомарным кислородом, образующимся при распаде хлорноватистой кислоты.

Соли хлорноватистой кислоты называются *гипохлоритами.*

Равновесие гидролиза хлора можно сместить вправо, если хлор пропускать не в воду, а в раствор щелочи:

$$Cl_2 + 2KOH = KClO + KCl + H_2O$$

При взаимодействии хлора с гашеной известью $Ca(OH)_2$ образуется *хлорная известь*

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

которую можно рассматривать как смешанную соль хлорноватистой и соляной кислот $\left(Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}\right)$. Хлорная известь — белый порошок с сильным запахом хлора.

Разложением хлорноватистой кислоты в присутствии водоотнимающих веществ (например, $CaCl_2$) можно получить неустойчивый желто-бурый газ с запахом хлора — *оксид хлора*(I) Cl_2O, являющийся ангидридом хлорноватистой кислоты.

Безводная хлорноватистая кислота испытывает в водном растворе три различных превращения, протекающие одновременно и независимо друг от друга (параллель-

ные реакции *):

$$HOCl = HCl + O \quad (а)$$

$$2HOCl = H_2O + Cl_2O \quad (б)$$

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3 \quad (в)$$

Изменением условий можно добиться преимущественного протекания реакции по какому-нибудь одному направлению: под действием прямого солнечного света или в присутствии веществ, способных соединяться с кислородом, а также в присутствии некоторых катализаторов (соли кобальта и др.) — по уравнению (а); в присутствии водоотнимающих веществ (например, $CaCl_2$) — по уравнению (б); при нагревании — по уравнению (в).

При пропускании хлора в горячий раствор щелочи происходят следующие процессы:

$$3Cl_2 + 3H_2O \rightleftarrows 3HCl + 3HOCl$$

$$3HOCl \longrightarrow 2HCl + HClO_3$$

$$5HCl + HClO_3 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 6H_2O$$

Суммарно:

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Образующийся *хлорат калия* (*бертолетова соль*) $KClO_3$, плохо растворимый в воде (в отличие от хлорида калия), по охлаждении раствора выкристаллизовывается.

Хлорноватая кислота образуется по обменной реакции

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$$

и существует только в растворах. Это сильная кислота и энергичный окислитель, хотя ее соли в растворах не обладают окислительными свойствами. Все соли $HClO_3$ (*хлораты*) *ядовиты*. Ангидрид, соответствующий хлорноватой кислоте, не установлен.

Осторожным восстановлением хлоратов может быть получен весьма неустойчивый желтый газ — оксид хлора(IV) ClO_2. Например, при нагревании увлажненной смеси хлората калия со щавелевой кислотой до 60 °С идет реакция:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O + 2ClO_2$$

---

* Если вещества могут одновременно взаимодействовать по двум или более направлениям, то такие реакции называются параллельными.

При взаимодействии оксида хлора(IV) с раствором щелочи образуется *хлорит* (соль кислоты $HClO_2$):

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

Хлористая кислота $HClO_2$ неустойчива; по силе и окислительной способности она занимает промежуточное положение между хлорноватистой и хлорноватой кислотами.

При нагревании $KClO_3$ вначале плавится, а при 400 °С в зависимости от условий начинает разлагаться по двум направлениям:

$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ (с катализатором MnO_2)
$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$ (в отсутствие катализатора)

Малорастворимый *перхлорат калия* $KClO_4$ легко отделяется от хорошо растворимого KCl.

Безводная *хлорная кислота* $HClO_4$, солью которой является перхлорат калия, — сильно дымящая, очень гигроскопичная жидкость. Она нестойка и может *взрываться* при хранении. При нагревании выше 90 °С $HClO_4$ разлагается со взрывом. Она взрывается также при соприкосновении с органическими веществами (дерево, уголь и т. д.). Хлорная кислота относится к числу наиболее сильных. Ее разбавленные растворы не проявляют окислительных свойств. Подобно самой кислоте большинство перхлоратов бесцветны, хорошо растворяются в воде и органических растворителях, при нагревании выше 300—600 °С разлагаются с выделением кислорода. В промышленности перхлораты получают электролизом растворов хлоратов:

$$KClO_3 + H_2O = H_2 + KClO_4$$

Если сопоставить кислородсодержащие кислоты хлора по их важнейшим химическим свойствам — кислотности и окислительной способности, то можно видеть, что с возрастанием степени окисления хлора кислотные свойства усиливаются, а окислительные ослабевают:

Усиление кислотных свойств →

$HOCl$; $HClO_2$; $HClO_3$; $HClO_4$

← Усиление окислительной активности

Соли кислородных кислот хлора в нейтральной или щелочной средах окислительных свойств не проявляют,

Усиление кислотных свойств в указанном ряду может быть объяснено ослаблением связи Н—О, вызванным увеличением положительного эффективного заряда атома хлора и, следовательно, большим его притяжением к атомам кислорода. Кроме того, с ростом заряда атома хлора усиливается взаимное отталкивание одноименно заряженных атомов водорода и хлора. Эта общая закономерность ослабления связи Н—О с увеличением положительного эффективного заряда центрального атома (серы, азота и других элементов) наблюдается у всех кислородсодержащих кислот.

Кислородсодержащие кислоты галогенов легко восстанавливаются, являясь сильными окислителями. Чем меньше степень окисления, тем более сильным окислителем будет галоген и тем легче он восстанавливается. Образование тех или иных продуктов восстановления зависит от кислотности среды, силы и количества восстановителя, температуры. Ниже приведены примеры реакций, в которых кислородсодержащие соединения хлора выступают в роли окислителей:

$$5HClO_3 + 6P + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl$$

$$HClO_4 + 4SO_2 + 4H_2O = 4H_2SO_4 + HCl$$

$$5HOCl + Br_2 + H_2O = 2HBrO_3 + 5HCl$$

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

При рассмотрении кислородсодержащих соединений брома и иода удобно исходить из обратимой реакции:

$$Г_2 + H_2O \rightleftarrows НГ + НОГ$$

При переходе от хлора к брому и затем к иоду равновесие этой реакции все более смещается влево.

Бромноватистая и *иодноватистая кислоты* известны только в растворах. В ряду HOCl—HOBr—HOI уменьшаются устойчивость, окислительная способность и сила кислот. Наряду с распадом по реакции

$$НОГ = НГ + O$$

для бромноватистой и иодноватистой кислот характерно также равновесие

$$3НОГ \rightleftarrows НГO_3 + 2НГ$$

которое ведет к образованию *бромноватой* $HBrO_3$ и *иодноватой* HIO_3 *кислот.*

Бромноватая кислота может быть только в растворе, а иодноватая — в виде легкорастворимых бесцветных кристаллов. Бромноватая кислота очень похожа по свойствам на хлорноватую, тогда как окислительные и кислотные свойства иодноватой кислоты выражены значительно слабее, чем у $HClO_3$.

Подобно хлоратам, *броматы* и *иодаты* в нейтральных и щелочных средах не проявляют окислительных свойств. Осторожным обезвоживанием HIO_3 может быть получен белый порошок оксида иода(V) I_2O_5, расплывающийся на воздухе и при растворении в воде вновь образующий иодноватую кислоту. Оксид иода(V) — сильный окислитель. Применяют его в газовом анализе для определения оксида углерода(II) ($I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$). Недавно получена, но еще недостаточно изучена *бромная кислота* $HBrO_4$.

Иодная кислота HIO_4 — бесцветное кристаллическое вещество, выделяющееся обычно в виде кристаллогидрата состава $HIO_4 \cdot 2H_2O$, — может быть получена электролизом иодноватой кислоты:

$$HIO_3 + H_2O = H_2 + HIO_4$$

Эта кислота и ее соли (*периодаты*) хорошо изучены. Кислотные свойства HIO_4 выражены слабее, чем у $HClO_4$, окислительные — гораздо более отчетливо. Иодная кислота $HIO_4 \cdot 2H_2O$ ведет себя как пятиосновная.

§ 62. Применение галогенов и их соединений. В жидком виде фтор применяют как окислитель ракетных топлив. В больших количествах его используют для получения фторорганических соединений, в небольших — для получения ClF_3 (окислителя жидких реактивных топлив и фторирующего реагента), SbF_3, фторидов Ca, Ag, Mn, Al (фторирующих реагентов). Получили признание многочисленные соединения фтора: *фтороводород* применяют для получения фтора, синтетического криолита K_3AlF_6, для травления стекла и синтеза разнообразных фторуглеводородов. Фтор- и фторхлоруглеводороды жирного ряда под общим названием *хладоны* нашли широкое применение в качестве хладоносителей в холодильных машинах.

Хлор используют для получения хлороводорода и соляной кислоты, для отбеливания тканей и бумажной массы, обеззараживания питьевой воды (примерно 1,5 г

на 1 $м^3$ воды), в производстве хлорной извести, хлорпроизводных органических соединений, отравляющих веществ. Хлороводород, соляную кислоту и ее соли широко применяют в промышленности; *хлороводород* — в производстве синтетических смол, каучуков и других продуктов гидрохлорирования органических соединений, *соляную кислоту* — для получения хлоридов цинка, марганца, железа и других металлов, для очистки поверхностей металлов и скважин от карбонатов, оксидов и других осадков и загрязнений.

Хлорид натрия — необходимая приправа к пище, средство для предохранения пищевых продуктов от порчи. Хлорид натрия служит для получения хлора; является основой в производстве гидроксида и карбоната натрия; применяется в красильном деле, мыловарении и т. д.

Бром применяют для выработки специальных добавок к моторным топливам и получения соединений брома, *бромиды калия* и *натрия* — в медицине, в фотографии.

Из иода (сублимированного) приготавливают иодную настойку (5% раствор иода в спирте). *Иодид калия* используют в медицине, аналитической химии, а *иодид серебра* — при изготовлении фотоматериалов.

Из кислородсодержащих соединений галогенов наибольшее применение находят гипохлориты, хлораты и перхлораты. *Гипохлорит калия*, обладающий сильными окислительными свойствами, используют для отбеливания хлопчатобумажных и льняных тканей, а также бумажной массы. Реакция идет по схеме:

$$KClO + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HClO; \quad HClO = HCl + O$$

Хлорную известь $CaOCl_2$ используют как дегазатор и для дезинфекции, *бертолетову соль* $KClO_3$ — в спичечном производстве, *перхлораты* — в пиротехнике.

Глава IX

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ

§ 63. Общая характеристика элементов. К главной подгруппе VI группы периодической системы относятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. Атомы этих элементов содержат (табл. 18) на внешнем энергетическом уровне по шесть электронов (два на *s*- и четыре на *p*-подуровнях), поэтому они проявляют стремление к дополнению электронами внешнего энергетического уровня до октета.

Таблица 18

Некоторые свойства атомов элементов главной подгруппы VI группы

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм	Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
O	8	$1s^2\,2s^2\,2p^4$	0,073	1314	3,2
S	16	$2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$	0,102	999	2,5
Se	34	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	0,116	941	2,4
Te	52	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	0,135	870	2,1
Po	84	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	—	—	2,3

Атомы рассматриваемых элементов (за исключением полония) не склонны к образованию катионов, хотя и образуют соединения, в которых они несут на себе положительный эффективный заряд (SF_4, TeF_4). В то же время для них характерно образование анионов $Э^{2-}$.

У элементов данной подгруппы ярко выражены неметаллические свойства, но меньше, чем у галогенов. Эти элементы сравнительно легко образуют соединения

с металлами (например, Na_2O, Na_2S, Na_2Se, Na_2Te), называемые соответственно оксидами, сульфидами, селенидами и теллуридами. С водородом рассматриваемые элементы дают соединения состава $H_2Э$ (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te).

Вода — амфотерный электролит, поскольку она при диссоциации образует как ионы водорода, так и гидроксид-ионы. Водные растворы сероводорода, селеноводорода и теллуроводорода являются слабыми кислотами, сила которых от сероводородной к теллуроводородной кислоте возрастает, а устойчивость падает. Разложение воды начинается только при 1000 °С, тогда как теллуроводород неустойчив даже при комнатной температуре. При образовании 1 моля H_2O из элементов выделяется 243 кДж, а при образовании 1 моля H_2S — только 19 кДж энергии. Образование же 1 моля H_2Se и 1 моля H_2Te происходит с поглощением соответственно 80 и 143 кДж энергии. С другой стороны, теплота образования кислородных соединений в ряду S—Se—Te возрастает, а следовательно, увеличивается и их химическая стойкость.

В пределах валентного электронного слоя у атома кислорода нет вакантных орбиталей (см. табл. 18). Поэтому, в отличие от других элементов этой группы, кислород не проявляет валентности, равной 4 или 6. Вследствие высокой электроотрицательности (см. табл. 19) он несет на себе в соединениях отрицательный эффективный заряд. Исключением является только OF_2, где степень окисления кислорода равна +2. Остальные

Таблица 19

Физические свойства элементов главной подгруппы VI группы

	Кислород	Сера	Селен	Теллур
Агрегатное состояние	Газ	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество
Плотность, кг/м³	1140 (ж.)	2070	4790	6240
Температура, °С:				
плавления	—218,9	119	220,2	452
кипения	—182,96	444,6	688	1396

элементы данной подгруппы в соединениях с кислородом проявляют положительные степени окисления вплоть до +6.

Некоторые физические свойства кислорода, серы, селена и теллура в свободном состоянии даны в табл. 19. Полоний и его соединения рассматриваться не будут, поскольку их химические свойства изучены сравнительно мало.

КИСЛОРОД

§ 64. Свойства и получение кислорода. Кислород в природе, его значение. Кислород — газ без цвета, запаха и вкуса. Мало растворим в воде: в 100 объемах воды при 20 °С растворяется около 3 объемов кислорода. При нормальном давлении он сжижается при —183 °С и затвердевает при —219 °С (см. табл. 19). В жидком и твердом состоянии кислород имеет бледно-синюю окраску. Молекула кислорода — двухатомная, неполярная.

В промышленности кислород получают в основном фракционированной разгонкой жидкого воздуха. Его хранят и транспортируют в стальных баллонах. В лаборатории его получают разложением соединений, богатых кислородом. Чаще всего для этих целей используют хлорат (см. стр. 266) или перманганат калия ($KMnO_4$). Разложение $KMnO_4$ происходит по реакции:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Наиболее важное химическое свойство кислорода — его способность соединяться с большинством простых веществ с выделением теплоты и света. Чтобы вызвать горение веществ в кислороде, часто приходится нагревать их до определенной температуры — температуры воспламенения, так как при обычной температуре кислород является довольно инертным веществом (связь между атомами кислорода характеризуется значительной прочностью). Наряду с горением известны многочисленные процессы медленного окисления при участии кислорода: дыхание живых организмов, ржавление металлов, гниение, тление и др. Выделяющаяся при этом теплота рассеивается в окружающее пространство, но в определенных условиях она может скапливаться и тогда происходит воспламенение. Так, самовоспламе-

няются масляные тряпки, влажное сено, солома, уголь и другие горючие материалы.

Все окислительные процессы протекают гораздо энергичнее в чистом кислороде, чем на воздухе. Например, лучина, тлеющая на воздухе, при внесении в сосуд с чистым кислородом вспыхивает и ярко горит. Сера, горящая на воздухе едва заметно, в чистом кислороде горит ярким лиловым пламенем. Стальная игла (предварительно раскаленная на воздухе) при внесении в сосуд с чистым кислородом энергично окисляется, разбрасывая сноп искр.

Кислород — самый распространенный элемент на нашей планете: он составляет 49% от массы земной коры, гидросферы и атмосферы вместе взятых. В воздухе находится около 21% (об.) или 23% (масс.) кислорода.

Кислород воздуха непрерывно расходуется при дыхании, в процессах горения, гниения, ржавления и др. Его количество в воздухе все время пополняется на солнечном свету. Общее количество кислорода, выделяемое растениями в атмосферу в процессе питания, примерно в 6 раз больше потребляемого ими при дыхании.

Кислород весьма распространен в природе в виде соединений. Он входит в состав воды, минералов, горных пород и живых организмов. В воде имеется 88,89% (масс.) кислорода. Доступная нам часть твердой земной коры содержит 47,3% (масс.) кислорода (в виде оксидов и кислородных солей). Кислород как элемент входит в состав тела человека, животных и растений. Содержание кислорода в живых организмах составляет около 65% (масс.).

Велико значение кислорода в технике и промышленности. При сжигании горючих газов в специально сконструированных горелках в токе чистого кислорода температура пламени резко повышается по сравнению с пламенем на воздухе. Пламя водорода, сжигаемого в токе кислорода, достигает 2000 °С, а ацетилена — 3000 °С. Пламенем таких горючих газов пользуются для сварки и резки металлов, для плавления платины, кварца и других очень тугоплавких материалов. Жидкий кислород или жидкий воздух, сильно обогащенный кислородом, применяют для изготовления взрывчатых смесей.

Смесь любой горючей пористой массы с жидким кислородом является *взрывчатой*. Такие взрывчатые смеси называются оксиликвитами.

Это — мощные взрывчатые вещества, с успехом заменяющие динамит при прокладке тоннелей и разработке рудных месторождений взрывным методом.

Оксиликвитный патрон — мешочек, наполненный пористой горючей массой (сено, солома, древесные опилки, уголь и др.), в который вставлен электрический запал. Патрон заряжается перед закладкой в шпур путем погружения его в жидкий кислород.

Жидкий кислород является одной из составляющих при заправке ракет. Кислород служит для интенсификации ряда процессов металлургической и химической промышленности. Более широкое использование кислорода в этих отраслях промышленности в значительной степени способствовало успешному выполнению плана десятой пятилетки. Все большее значение он приобретает в специальных аппаратах, используемых экипажами самолетов, подводных лодок, в горно-рудном деле, медицине и т. д.

§ 65. Озон. Аллотропическое видоизменение кислорода, молекула которого состоит из трех атомов кислорода (O_3), называется озоном. Озон — светло-голубой газ с характерным запахом: он тяжелее кислорода в 1,5 раза. Растворимость его в воде гораздо больше, чем кислорода. Температура плавления озона — 192 °С, температура кипения —112 °С. В жидком состоянии озон — темно-синий, в твердом — почти черный.

В природе озон образуется из кислорода воздуха во время грозовых разрядов по реакции: $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$, а также при окислении смолы хвойных деревьев. Небольшое содержание озона в воздухе благотворно действует на организм человека (убивает вредные микроорганизмы). Воздух хвойных лесов считается особенно полезным, так как в нем всегда содержится небольшое количество озона.

Чаще всего озон получают действием тихого разряда (электрического разряда без искр) на газообразный кислород. Применяемый для этого в лабораторных условиях прибор-озонатор схематически изображен на рис. 57. Основную часть его составляют две вставленные одна в другую стеклянные трубки, между которыми пропускают хорошо высушенный кислород (или воздух). Через внутреннюю трубку проходит металлический стержень, а наружная обмотана металлической спиралью. Стержень и спираль присоединяют к полюсам индукционной катушки высокого напряжения. Ти-

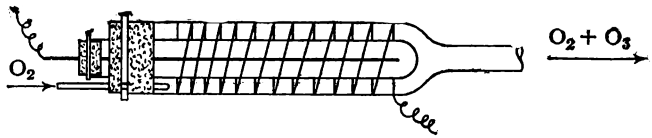


Рис. 57. Схема простейшего озонатора.

хий разряд происходит в пространстве между стенками внутренней и внешней трубок. Выходящий из озонаторов кислород содержит несколько процентов озона.

Наиболее характерным химическим свойством озона является его исключительно высокая окислительная активность. Озон взаимодействует с многими веществами, с которыми кислород при обычных температурах не реагирует. Так, при пропускании озонированного воздуха, содержащего 2—3% (масс.) озона, через водный раствор иодида калия выделяется иод (легко обнаружить по посинению крахмала):

$$O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

Металлическое серебро при действии озона чернеет, образуя на поверхности оксид серебра(II) ($Ag + O_3 = AgO + O_2$). В атмосфере озона сульфид свинца переходит в сульфат по реакции:

$$PbS + 2O_3 = PbSO_4 + O_2$$

Озон, в отличие от кислорода, на холоду окисляет многие органические вещества. Например, резиновые шланги озоном разрушаются; эфир, спирт, смоченная скипидаром вата при действии озонированного воздуха воспламеняются. Как сильный окислитель озон может быть использован для окончательной очистки воды от болезнетворных микробов и бактерий, а также для установления химического строения молекул некоторых веществ.

ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДА

§ 66. Вода. Вода — самое распространенное на Земле вещество. Поверхность земного шара на $^3/_4$ покрыта водой (океаны, моря, озера, ледники). В больших количествах вода также находится в атмосфере и земной коре. Таким образом, наша планета буквально пропитана водой и окутана водяным паром. Вода участвует

в сложном круговороте теплоты, влаги и веществ на Земле. Каждый живой организм включает в свой состав воду.

В среднем в организме животных и растений содержится более 50% воды. В организме человека она составляет 65% (в теле новорожденного — до 75%, а взрослого — до 60%). Потеря организмом человека более 10% воды может привести к смерти. Таким образом, можно сказать, что вода и жизнь на нашей планете неотделимы. Важная роль воды давно подмечена человеком. Совершенно не случайно Аристотель включил воду в число четырех элементов или основных начал природы.

Общие запасы свободной воды на Земле составляют огромное количество — 1,4 млрд. км^3. Почти столько же воды находится в физически и химически связанном состоянии с осадочными и кристаллическими породами. Однако запасы пресной воды, пригодной для питья и бытовых нужд, весьма ограниченны.

Потребность воды на нужды населения, промышленности и сельского хозяйства растет с каждым годом. Многие ученые предупреждают о водном голоде, который в будущем ожидает человечество. Демографы * считают, что к 2000 г. население Земли удвоится и превысит 6 млрд. человек, а потребление пресной воды возрастет в 5 раз. Поэтому в настоящее время охрана водных ресурсов и очистка сточных вод стали наиболее актуальными проблемами, стоящими перед человечеством.

В СССР уделяется исключительно большое внимание вопросам, связанным с рациональным использованием и особенно с охраной водных ресурсов.

Чистая вода прозрачна и бесцветна. Она не имеет ни запаха, ни вкуса (вкус питьевой воде обычно придают растворенные в ней в небольших количествах соли и газы). Вода обладает некоторыми физическими свойствами, отличающими ее от других жидкостей. Аномально высокая температура кипения воды в ряду соединений H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te уже рассматривалась ранее (см. стр. 116). Хорошо известно, что вода при за-

---

* Демография — раздел статистики, изучающий состав и движение населения.

мерзании не сжимается, как большинство других жидкостей, а расширяется. По этой причине плотность льда меньше плотности воды, и он плавает на ее поверхности. Это свойство воды имеет исключительно важное значение для флоры и фауны водоемов. Если бы плотность льда была выше плотности воды, то водоемы промерзали бы до дна, что создавало бы крайне неблагоприятные условия для живых организмов.

При понижении температуры плотность веществ, как правило, увеличивается. Плотность жидкой воды будет максимальной не при 0, а при 4 °С. Это свойство воды предохраняет водоемы от промерзания, так как при понижении температуры ниже 4 °С менее плотные поверхностные слои воды в водоемах не перемешиваются с более плотными нижними слоями.

Исключительно высокой является теплоемкость* воды, аномально изменяющаяся с температурой. Вследствие высокой теплоемкости водоемы играют важную роль аккумуляторов теплоты. Летом они поглощают теплоту, а осенью постепенно отдают ее окружающему пространству. Теплоты, полученной при охлаждении на один градус 1 м^3 воды, достаточно для нагревания на один градус почти 3000 м^3 воздуха. Поэтому в районах больших водоемов (морей, озер) обычно не происходит резкого изменения температур (зимой и летом, днем и ночью).

Превращение воды в пар требует исключительно высокой затраты теплоты. При 100 °С теплота, необходимая для превращения 1 моля воды в пар, равна 40,5 кДж. Столь высокая теплота парообразования обусловила широкое использование воды в паросиловых энергетических установках.

Важные свойства воды — ее способность смачивать поверхность, а также высокое поверхностное натяжение. Благодаря им вода может подниматься на большую высоту в узких трубках — капиллярах. Это явление имеет очень важное значение в природе: грунтовые воды поднимаются к поверхностным слоям почвы, обеспечивая влагой растения. Эти же капиллярные явления обусловливают движение соков в растениях.

---

* Теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 °С.

В свое время вода выбрана в качестве эталонного вещества при измерении таких фундаментальных физических величин, как масса, плотность, температура, теплота, удельная теплоемкость. Все аномалии воды связаны с особенностями строения ее молекул и межмолекулярного взаимодействия. В гл. II уже говорилось о наличии водородных связей между молекулами воды. Твердая вода — лед — характеризуется хорошо упорядоченной ажурной структурой. Важная роль в образовании кристаллической структуры льда принадлежит водородным связям.

Сравнительно низкая плотность льда объясняется наличием пустот в его структуре. При плавлении льда с усилением теплового движения молекул происходит разрушение его ажурной структуры и заполнение пустот. Это приводит к увеличению плотности. В жидкой воде имеются осколки кристаллической решетки льда, которые можно рассматривать как нестойкие полимеры $(H_2O)_n$. Поэтому при повышении температуры вплоть до 4 °С, несмотря на увеличение теплового движения молекул, происходит разрушение фрагментов кристаллических решеток и дальнейшее уплотнение жидкости. Выше 4 °С тепловое движение становится столь сильным, что плотность воды начинает понижаться. Установлено, что даже при комнатной температуре вода находится в основном в полимерном состоянии и количество мономерных молекул составляет всего 1%.

Вопросы электролитической диссоциации воды, гидратации ионов и реакции гидролиза уже рассмотрены выше. С химическими свойствами воды мы неоднократно будем сталкиваться при рассмотрении химии отдельных элементов. Здесь уместно отметить, что вода является весьма реакционноспособным веществом. В частности, это объясняется наличием в ее молекуле двух неподеленных электронных пар.

Следует подчеркнуть, что вода сильно влияет на свойства многих веществ и на скорость протекания многих реакций. Дело в том, что даже тщательно высушенные вещества содержат микроколичества влаги, которые могут существенно отразиться на их свойствах. Получение абсолютно сухих веществ является чрезвычайно сложной задачей. Специальными опытами установлено, что после высушивания брома в течение 9 лет темпера-

тура его кипения оказалась на 59 °С выше той, которая указана в справочниках, а температура кипения ртути, высушенной в тех же условиях, повысилась почти на 100 °С. Установлено также, что после длительного высушивания гремучий газ не взрывается при высокой температуре, оксид углерода (II) не горит в кислороде, серная кислота не взаимодействует со щелочными металлами, а щелочные металлы и водород не реагируют с хлором. Следовательно, вся химия — это химия на фоне следов воды.

§ 67. Пероксид водорода. Современными физико-химическими методами установлено, что оба атома кислорода в пероксиде водорода H_2O_2 связаны непосредственно друг с другом неполярной ковалентной связью (рис. 58). Связи же между атомами водорода и кислорода (вследствие смещения общих электронов в сторону кислорода) полярны. Поэтому молекула H_2O_2 также полярна. Между молекулами H_2O_2 возникает водородная связь, что приводит к их ассоциации с энергией связи О—О, равной 210 кДж; это значительно меньше энергии связи Н—О (470 кДж).

Чистый пероксид водорода — вязкая бесцветная жидкость плотностью 1440 кг/м^3 с температурами плавления и кипения —0,46 и 151,4 °С соответственно. В отличие от воды пероксид водорода — непрочное соединение. Он разлагается даже при комнатной температуре и очень легко — при освещении или соприкосновении с некоторыми катализаторами (MnO_2, PbO_2 и др.). Происходит реакция: $H_2O_2 = H_2O + O$. В разбавленных водных растворах пероксид водорода значительно устойчивее. Малая устойчивость молекул H_2O_2 обусловлена непрочностью связи О—О. Пероксид водорода смешивается с водой в любых соотношениях. Хранят его в посуде из темного стекла и в прохладном месте. При действии на кожу концентрированных растворов пероксида водорода образуются ожоги, причем обожженное место белеет.

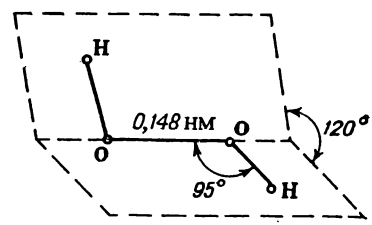


Рис. 58. Схема строения молекулы H_2O_2.

Окислительную способность пероксида водо-

рода также обусловливает непрочность связи О—О. Например, иод-крахмальная бумага, содержащая KI и крахмал, при смачивании пероксидом водорода синеет в присутствии выделяющегося иода:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH; \quad 2I^- + H_2O_2 = I_2 + 2OH^-$$

$$2I^- - 2e = I_2; \quad H_2O_2 + 2e = 2OH^-$$

Таким образом, H_2O_2 является окислителем по отношению к I^-. Пероксид водорода может выступать и как восстановитель, но только при взаимодействии с сильными окислителями:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$$

$$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+; \quad Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

Пероксид водорода широко используют в качестве окислителя, например, для отбеливания тканей и других материалов. Разрушая красящие вещества, он почти не затрагивает отбеливаемый материал.

Пероксид водорода применяют также для обновления старых картин, написанных масляными красками и потемневших от времени вследствие превращения свинцовых белил $(PbOH)_2CO_3$ в черный сульфид свинца PbS под действием содержащихся в воздухе следов сероводорода:

$$(PbOH)_2CO_3 + 2H_2S = 2PbS + 3H_2O + CO_2$$

При промывании картин пероксидом водорода черный PbS окисляется в белый $PbSO_4$:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Концентрированный 85—90%-ный H_2O_2 в смеси с некоторыми горючими материалами используют для получения взрывчатых соединений.

Как окислитель чистый пероксид водорода применяют в современной ракетной и реактивной технике; его 3% раствор используют в медицине как дезинфицирующее средство для промывания ран, полоскания горла и т. п.

Пероксид водорода обладает слабыми кислотными свойствами:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-; \quad HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-}$$

Это подтверждается его взаимодействием со щелочью:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = 2H_2O + BaO_2$$

Пероксид бария BaO_2 — соль пероксида водорода, а не оксид бария(IV). Сопоставим аналогичные по составу кислородные соединения SnO_2 и BaO_2. Они различаются отношением к кислотам, которые из солей пероксида водорода вытесняют пероксид водорода:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Пероксид водорода получают электролизом растворов серной кислоты. Концентрируют водный раствор H_2O_2 фракционированной перегонкой под вакуумом (вода испаряется легче, чем H_2O_2). Пероксид водорода можно получить из BaO_2 действием на него разбавленной серной кислоты (см. выше) или диоксида углерода под давлением:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

Образующийся H_2O_2 легко отделяется от нерастворимых солей. Пероксид водорода продается обычно в виде 3 или 30% водных растворов. Раствор, содержащий 30% H_2O_2, называют пергидролем.

СЕРА

§ 68. Свойства и применение серы. Сера в свободном виде образует три аллотропических модификации, *ромбическую* (α), *моноклинную* (β) и *пластическую*. Наиболее устойчивой является ромбическая. Моноклинная (длинные темно-желтые игольчатые кристаллы) модификация устойчива лишь при температуре выше 96,5 °С.

Ниже приведены плотности и температуры плавления модификаций серы:

	Плотность, кг/м³	Температура плавления, °С
Ромбическая	2070	112,8
Моноклинная	1960	119

При плавлении ромбическая сера превращается в желтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и около 250 °С настолько густеет, что не выливается из опрокинутого сосуда. Выше 300 °С она вновь становится жидкой, а при 444,6 °С закипает, образуя оранжево-желтые пары. При медленном охлаждении все эти явления происходят в обратном порядке.

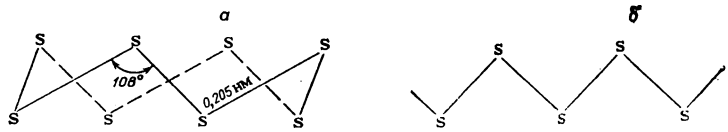


Рис. 59. Схема строения восьмиатомных кольцевых молекул серы (*а*) и макромолекул пластической серы (*б*).

Если нагретую до кипения серу быстро охладить (например, вылить тонкой струей в холодную воду), то она превращается в мягкую резиноподобную темно-коричневую массу. Эта модификация серы называется пластической. Через некоторое время она становится хрупкой, желтеет, постепенно превращаясь в ромбическую серу. Кроме рассмотренных аллотропических модификаций серы известны и другие, однако они нестойки и со временем превращаются в ромбическую.

Установлено, что строение молекул серы зависит от температуры: это и обусловливает существование аллотропических модификаций. При нормальных условиях в узлах кристаллической решетки серы находятся восьмиатомные кольцевые молекулы (рис. 59, *а*). При нагревании выше 160 °С начинается разрыв этих колец с образованием открытых цепей с большим числом атомов —S—S—S—S—S···—S—. Такие цепи могут соединяться друг с другом, что приводит к увеличению вязкости серы. При нагревании выше 190 °С длинные цепи разрываются на более мелкие и вязкость серы уменьшается. Пластическая сера состоит из макромолекул, которые содержат несколько тысяч атомов, образующих зигзагообразные цепи (рис. 60, *б*).

В парах серы обнаружены молекулы S_8, S_6, S_4, S_2, находящиеся в равновесии друг с другом, причем при 450 °С преобладают молекулы S_8, а при 800 °С — S_2. Изменение количественного соотношения молекул серы различного состава сопровождается и изменением цвета паров серы: выше 450 °С пары серы имеют красную окраску, затем снова светлеют и при 650 °С приобретают соломенно-желтый цвет. Выше 1500 °С молекулы S_2 диссоциируют на атомы.

В воде сера нерастворима; она немного растворяется в бензоле, спирте, эфире и других органических растворителях; легко растворяется в сероуглероде.

Сера — типичный неметалл. Со многими металлами она соединяется непосредственно, выделяя значительное количество теплоты:

$$S + Cu = CuS + Q; \quad 3S + 2Al = Al_2S_3 + Q_1$$

Сера образует соединения почти со всеми неметаллами, но не так легко и энергично, как с металлами. Например, при пропускании паров серы над раскаленным углем образуется сероуглерод:

$$C + 2S \rightleftarrows CS_2$$

С галогенами сера образует соединения различного состава: SF_6, SF_4, SF_2, SCl_4, SCl_2, S_2Cl_2, S_2Br_2. Эти соединения большей частью легко разлагаются водой.

При нагревании сера взаимодействует с кислотами-окислителями

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

и растворяется в водных растворах щелочей:

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

С кислородом сера образует несколько оксидов, из которых наибольшее значение имеют SO_2 и SO_3. При высокой температуре сера непосредственно соединяется с водородом, образуя сероводород.

Большая часть добываемой серы расходуется на производство серной кислоты и гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$, необходимого для выделения целлюлозы из древесины. Серу применяют в спичечном производстве, в пиротехнике, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений — главным образом на хлопковых и виноградных плантациях, — в медицине для лечения некоторых кожных заболеваний. Значительные количества серы расходуются для вулканизации каучука.

§ 69. Сера в природе. Получение серы. Сера в свободном состоянии известна человеку с глубокой древности. В древнем Египте из серы готовили краски, применяли ее для дезинфекции, лечения кожных заболеваний и т. д. Земная кора содержит около 0,1% (масс.) серы. В природе сера встречается как в свободном состоянии, так и в химических соединениях — ZnS, PbS, HgS, FeS_2, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и др. Она входит в состав различных соединений, содержащихся в природных углях, нефтях и природных газах, находится в составе растительных и животных организмов. В самородном состоянии сера в значительных количествах встречается в Туркмении в пустыне Каракум, в Узбекистане, на Волге и

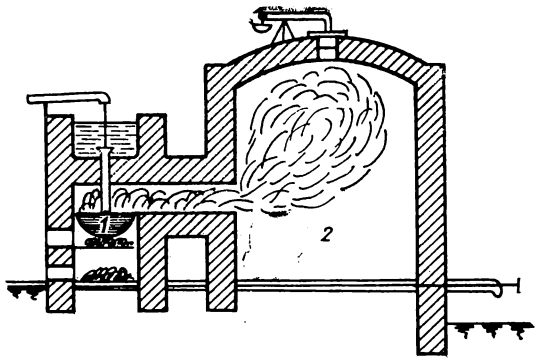


Рис. 60. Печь для очистки комовой серы:
1—чаша для перегонки серы; *2*—камера для конденсации паров серы.

в Карпатах. Крупные месторождения серы находятся в США, Италии и Японии.

Самородная сера обычно содержит посторонние вещества. Для отделения серы от примесей используют ее способность легко плавиться. Выплавленная из руды сера называется *комовой.*

Дальнейшую ее очистку проводят в специальных печах, где сера нагревается до кипения (рис. 60). Образующиеся пары серы поступают в выложенную кирпичом камеру. Пока камера холодная, пары серы осаждаются на ее стенках в виде светло-желтого (серного цвета) порошка. При нагревании камеры выше 120 °С пары серы сгущаются в жидкость, которую выпускают из камеры в деревянные формы, где она и застывает в виде палочек. Полученную таким путем серу называют *черенковой.* Элементарную серу получают также из пирита FeS_2 (нагреванием руды в шахтной печи без доступа воздуха при температуре выше 600 °С: $FeS_2 = FeS + S$), из сероводорода, содержащегося в коксовых газах, из газов крекинга нефти.

§ 70. Соединение серы с водородом и металлами. Сера с водородом образует соединения различного состава (например, H_2S, H_2S_2, H_2S_3), представляющие собой газы или маслообразные жидкости с резким запахом. Производные H_2S_2 встречаются в природе (FeS_2 — пирит).

Рассмотрим подробнее *сероводород* как наиболее устойчивый гидрид серы. В природе сероводород присутствует в вулканических газах, в воде минеральных источников; он образуется при гниении растительных и животных организмов.

В молекуле сероводорода связи S—H длиной 0,135 нм образуют угол, близкий к прямому (валентный угол H—S—H равен 92°). Молекула H_2S полярна, но полярность ее невелика: в то время как диэлектрическая проницаемость воды равна 81, для жидкого сероводорода эта величина составляет 9.

При нормальных условиях сероводород — бесцветный газ, тяжелее воздуха, с неприятным запахом тухлых яиц. Он сравнительно плохо растворяется в воде, лучше — в органических растворителях.

Сероводород можно получить путем непосредственного соединения серы с водородом: $S + H_2 \rightleftarrows H_2S$. Равновесие этой реакции смещено в сторону образования H_2S при температурах до 350 °C. Выше этой температуры ускоряется обратная реакция. При 1700 °C наступает полная термическая диссоциация сероводорода. Практически сероводород получают не прямым синтезом серы и водорода, а действием разбавленных кислот на сульфиды некоторых металлов:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

Сероводород — *очень ядовитый газ.* Уже 0,1% (об.) H_2S в воздухе вызывает тяжелые отравления, причем опасность усугубляется тем, что после легкого отравления запах сероводорода перестает ощущаться. Отравляющее действие сероводорода объясняется его способностью взаимодействовать с гемоглобином крови. В состав гемоглобина входит железо, которое с сероводородом образует сульфид FeS; окраска крови при этом изменяется до черно-зеленой. Предельно допустимой концентрацией H_2S в воздухе промышленных предприятий считается 10 мг/м^3. Противоядием при отравлении сероводородом служит чистый воздух, а также вдыхание небольших количеств хлора.

При достаточном доступе воздуха сероводород сгорает по реакции:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 + 1125\ кДж$$

Сероводород является сильным восстановителем, например обесцвечивает бромную и иодную воду:

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$
$$H_2S + I_2 = S + 2HI$$

Он медленно окисляется кислородом воздуха

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

и поэтому водный раствор сероводорода (*сероводородная вода*) постепенно мутнеет. В водном растворе сероводород ведет себя как слабая кислота и диссоциирует ступенчато:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (K_1 = 9 \cdot 10^{-8})$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad (K_2 = 4 \cdot 10^{-13})$$

Сероводородной кислоте соответствуют средние и кислые соли, называемые соответственно сульфидами и гидросульфидами. Все гидросульфиды растворимы в воде и известны лишь в растворах. Их получают путем пропускания избытка сероводорода через водные растворы щелочей:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$

Сульфиды по растворимости можно разделить на:

1) растворимые в воде (сульфиды щелочных металлов — Na_2S, K_2S);

2) нерастворимые в воде, но растворимые в соляной и разбавленной серной кислотах (FeS, MnS, ZnS и др.);

3) нерастворимые в воде и кислотах (PbS, CuS, HgS, NiS и др.).

Сульфиды можно получить непосредственным соединением металлов с серой*. Сульфиды, нерастворимые в воде и кислотах, образуются при пропускании сероводорода через растворы соответствующих солей:

$$Ni(NO_3)_2 + H_2S = NiS\downarrow + 2HNO_3$$

Сульфиды тяжелых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах, получают действием растворов сульфидов щелочных металлов на растворы соответствующих солей:

$$K_2S + ZnSO_4 = K_2SO_4 + ZnS\downarrow$$

Соли сероводородной кислоты подвержены гидролизу

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH \quad \text{или}$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

---

* Реакцией ртути с серой пользуются на практике для уничтожения разлитой ртути.

и, следовательно, их водные растворы имеют щелочную реакцию. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов бесцветны. Многие сульфиды окрашены: PbS, CuS, CoS, NiS — черного цвета; CdS — желтого цвета; ZnS — белого цвета. На различной растворимости и окраске сульфидов тяжелых металлов основан сероводородный метод качественного анализа катионов.

Кроме сульфидов известны *полисульфиды* — соли кислот H_2S_2, H_2S_3, ..., H_2S_n. Полисульфиды иногда называют многосернистыми соединениями; их можно получать или растворением серы в концентрированных растворах щелочей или при нагревании сульфидов с серой: $Na_2S + S = Na_2S_2$; $Na_2S + 2S = Na_2S_3$; $Na_2S + 3S = Na_2S_4$ и т. д. до Na_2S_9. По мере увеличения содержания серы в полисульфидах окраска их меняется от желтой (Na_2S_2) до красной (Na_2S_9). Кислотные остатки полисульфидов построены в виде цепей.

Получены многочисленные соединения типа H_2S_n, называемые многосернистыми водородами или сульфанами. При действии кислот на соответствующие полисульфиды образуется смесь сульфанов. Сульфаны мало устойчивы и легко разлагаются: $H_2S_n = H_2S + (n-1)S$. Смесью полисульфидов натрия или калия, называемой *серной печенью*, пользуются в кожевенной промышленности для снятия шерсти со шкур. Готовят ее для этой цели сплавлением соды Na_2CO_3 или поташа K_2CO_3 с серой. Полисульфид кальция применяют как средство борьбы с вредителями растений.

§ 71. Кислородсодержащие соединения серы. Оксид серы(IV), или сернистый газ, — бесцветное вещество с резким запахом, при —10 °С сгущается в бесцветную жидкость. Он более чем в 2 раза тяжелее воздуха и хорошо растворим в воде (при обычных условиях 40 объемов SO_2 растворяются в 1 объеме воды). Оксид серы(IV) *ядовит*: его содержание в воздухе более чем 30—50 мг/м^3 вызывает одышку, бронхит, воспаление легких. В некоторых местах SO_2 выделяется из трещин земной коры, а также при извержении вулканов.

В промышленности SO_2 часто получают сжиганием серы в специальных печах ($S + O_2 = SO_2$), а также при обжиге сернистых металлов, чаще всего пирита (железного колчедана):

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2\uparrow + 2Fe_2O_3$$

Поскольку сера в значительных количествах входит в состав твердых горючих ископаемых, то при их сжигании выделяется большое количество SO_2. Его улавливание является одной из важнейших технических задач, так как SO_2, с одной стороны, — ценное сырье

химической промышленности, а с другой — загрязнитель атмосферы.

В лабораторных условиях SO_2 получают действием серной кислоты на сульфиты и на медь:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4\,(разб.) = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4\,(конц.) = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Молекула SO_2 полярна; связи S—O длиной 0,143 нм располагаются под углом 120° друг к другу.

Оксид серы(IV) химически активное вещество. Как окислитель он обесцвечивает фуксин и некоторые другие органические красители. На этом свойстве основано применение SO_2 для отбеливания соломы, шерсти и шелка. При прохождении SO_2 через сероводородную воду выделяется сера:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$

Однако для SO_2 более характерны восстановительные свойства. Так, бромная вода обесцвечивается при пропускании через нее SO_2:

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = H_2SO_4 + 2HBr$$

На прямом солнечном свету SO_2 непосредственно соединяется с хлором, образуя хлорангидрид серной кислоты (хлористый сульфурил):

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Это — бесцветная жидкость с резким запахом; являясь хлорангидридом серной кислоты, легко гидролизуется:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

С кислородом SO_2 взаимодействует с достаточной скоростью только в присутствии катализаторов:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 193\ кДж$$

При сжигании серы на воздухе в SO_3 переходит менее 4% серы.

Оксид серы(IV) при растворении в воде взаимодействует с ней, образуя сернистую кислоту H_2SO_3. В водном растворе устанавливается равновесие:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

Постоянное наличие в растворе значительной доли химически несвязанного с водой оксида серы(IV) обусловливает резкий запах водных растворов SO_2.

Многообразие свойств SO_2 позволяет использовать его в различных областях. На легкой сжижаемости SO_2 (при —10 °С) и быстром испарении жидкого SO_2, сопровождающемся значительным поглощением теплоты, основано применение его в холодильных установках. Он также может быть использован как дезинфицирующее средство. Основная же масса получаемого в промышленности SO_2 расходуется на производство серной кислоты.

Сернистая кислота и ее соли. Сернистая кислота H_2SO_3 — неустойчивое соединение. Она легко распадается на SO_2 и H_2O и поэтому существует лишь в растворах. При нагревании водных растворов сернистой кислоты равновесие в системе

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$

смещается вправо, так как образуется газ. Кипячением водных растворов сернистой кислоты можно добиться полного ее разложения и удаления оксида серы(IV) из раствора. Сернистая кислота способна медленно окисляться кислородом воздуха в серную кислоту. Она двухосновна

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \qquad (K_1 = 2 \cdot 10^{-2})$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \qquad (K_2 = 6 \cdot 10^{-8})$$

и образует поэтому средние соли (*сульфиты*) и кислые соли (*гидросульфиты*):

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O; \quad NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

Сульфиты большей частью нерастворимы в воде (исключение составляют сульфиты щелочных металлов и сульфит аммония). Все сульфиты и гидросульфиты разлагаются кислотами:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3; \quad H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

Сульфиты и гидросульфиты, подобно сернистой кислоте, являются сильными восстановителями. Даже в твердом виде они постепенно окисляются кислородом воздуха:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

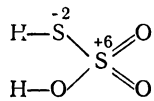
Несравненно быстрее (практически мгновенно) протекает окисление сульфитов и гидросульфитов такими окислителями, как $KMnO_4$, Br_2, I_2 и т. п. На этом свойстве основано использование $NaHSO_3$ в качестве антихлора (средства для удаления хлора из отбеленных тканей):

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Кроме кислорода сульфиты способны присоединять также серу с переходом в соли *тиосерной* (*серноватистой*) *кислоты*:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Тиосерной кислоте отвечает структурная формула



из которой видно, что один атом серы имеет степень окисления +6, а другой —2. По силе эта кислота близка к серной, но в свободном состоянии неустойчива и распадается на сернистую кислоту и серу:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3;$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

Напротив, многие соли тиосерной кислоты (известны лишь средние) вполне устойчивы. Большей частью они бесцветны и хорошо растворимы в воде. Свойства этих солей (*тиосульфатов*) обусловливаются присутствием атомов серы в различных степенях окисления. Так, наличие S^{2-} придает им восстановительные свойства. Наибольшее практическое значение имеет тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$), часто называемый *гипосульфитом*. Являясь восстановителем, тиосульфат натрия используется для связывания хлора:

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + Cl_2 = 2NaCl + H_2SO_4 + S$$

недостаток

$$S + 4H_2O + 3Cl_2 = H_2SO_4 + 6HCl$$

избыток

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

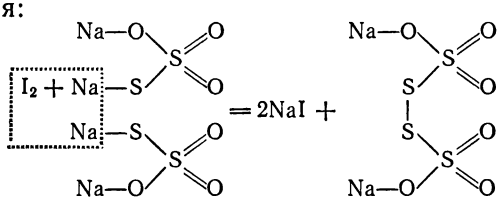
Тиосульфат натрия применяют в фотографии под названием *фиксажной соли* с целью удаления с пластинок, бумаги или пленки неразложившегося бромида серебра,

Этот процесс основан на способности раствора $Na_2S_2O_3$ давать с AgBr сложное соединение, растворимое в воде:

$$2Na_2S_2O_3 + AgBr = NaBr + Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$$

Обработанные раствором тиосульфата натрия и тщательно промытые водой фотопластинка, бумага или пленка становятся нечувствительными к дальнейшему действию света.

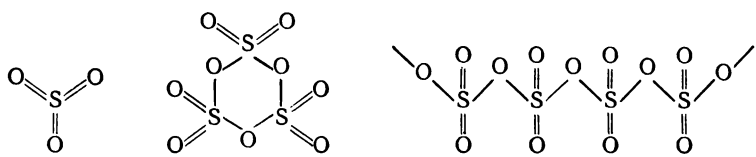
Важным свойством тиосульфата натрия является его способность образовывать с иодом бесцветный тетратионат натрия:



Эту реакцию широко используют в аналитической химии (в объемном анализе).

Оксид серы(VI), или серный ангидрид. При горении серы и обжиге сульфидов металлов образуется оксид серы(IV). Белый дымок, который можно наблюдать в продуктах горения серы, обусловлен присутствием в них до 4% SO_3. Следовательно, SO_2 медленно окисляется кислородом воздуха в SO_3. Катализаторами этого процесса могут быть мелкораздробленная платина, нанесенная на волокнистый асбест, оксид ванадия(V) V_2O_5 или оксид азота(II) NO. Пары SO_3 при 44,8 °C сгущаются в бесцветную прозрачную жидкость, а при охлаждении до 16,8 °C жидкий SO_3 затвердевает в бесцветную массу. На воздухе SO_3 сильно дымит, так как взаимодействует с парами воды, образуя мельчайшие капельки серной кислоты.

Оксид серы(VI) существует в трех модификациях: S_2O_6, S_3O_9 и $(SO_3)_x$. Молекулы SO_3 легко полимеризуются в кольца или цепочки:



мономер тример полимер

Оксид серы(VI) хорошо растворяется в серной кислоте и очень мало в воде. Безводный SO_3 является довольно сильным окислителем: при соприкосновении с ним фосфор воспламеняется, из иодида калия выделяется свободный иод и т. д.

Серная кислота. Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллическую массу при 10,5 °С. Она называется моногидратом, так как в ней на 1 моль SO_3 приходится 1 моль H_2O. В моногидрате хорошо растворяется серный ангидрид, образуя *олеум* — дымящую серную кислоту, из которой выделяется серный ангидрид. Последний, соприкасаясь с водяными парами воздуха, образует мельчайшие капельки серной кислоты (туман над олеумом). Чаще всего готовят олеум с избыточным содержанием (18—20%) SO_3 в моногидрате. При нагревании из моногидрата выделяется серный ангидрид до тех пор, пока кислота не станет 98,5%-ной. Концентрированную серную кислоту плотностью 1820—1840 кг/м^3 (92—96%) называют *купоросным маслом*. Такое название сохранилось с тех пор, когда исходным сырьем для получения серной кислоты служил железный купорос $FeSO_4$.

В водных растворах серная кислота является сильной двухосновной. Добавление серной кислоты к воде связано с выделением значительного количества теплоты. *Поэтому для приготовления разбавленных растворов* H_2SO_4 *из концентрированных нужно не воду приливать к концентрированной серной кислоте, а более тяжелую серную кислоту тонкой струей приливать к воде.*

Концентрированная серная кислота жадно поглощает влагу и поэтому ее применяют для осушки газов. Она отнимает воду от многих органических веществ, в результате чего они обугливаются. Например, взаимодействие сахара с концентрированной серной кислотой можно изобразить так:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 \longrightarrow 12C + H_2SO_4 \cdot 11H_2O$$

или

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

Концентрированная серная кислота причиняет сильные ожоги. *В случае поражения кожи серной кислотой*

следует немедленно промыть обожженное место большим количеством воды.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем, особенно при нагревании:

$$H_2SO_4 + 8HI = 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Уголь окисляется концентрированной серной кислотой при нагревании до CO_2, а сера — до SO_2:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет многие металлы, в том числе и такие, которые в ряду напряжений расположены правее водорода (медь, серебро, ртуть):

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Металлы, стоящие в ряду напряжений правее водорода, не растворяются в разбавленной серной кислоте.

Заслуживает внимания тот факт, что железо, стоящее в ряду напряжений значительно левее водорода, практически не растворяется в концентрированной H_2SO_4 (хотя легко растворяется в разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода). Устойчивость железа по отношению к концентрированной серной кислоте обусловлена образованием плотной пленки оксидов железа, не взаимодействующих с кислотой и предохраняющих железо от дальнейшего разрушения. Поэтому концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах.

В окислительно-восстановительных реакциях с металлами степень восстановления концентрированной серной кислоты зависит от активности металла-восстановителя. Например, при нагревании концентрированной H_2SO_4 с цинком вначале выделяется SO_2, а затем появляется элементарная сера и сероводород:

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S$$

Разбавленная серная кислота окислительных свойств за счет S^{6+} не проявляет. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленной

серной кислоты, если только образующаяся соль растворима в ней:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Соли серной кислоты. Серная кислота образует кислые (*гидросульфаты*) и средние соли (*сульфаты*). Чаще используют средние соли. Подавляющее большинство сульфатов растворимо в воде. Мало растворим в воде сульфат кальция $CaSO_4$, еще менее — сульфат свинца $PbSO_4$ и практически нерастворим сульфат бария $BaSO_4$.

Многие соли серной кислоты содержат кристаллизационную воду и являются кристаллогидратами. Их часто называют *купоросами*, например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — цинковый купорос. При нагревании они легко выделяют кристаллизационную воду:

$$\underset{\text{голубой}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \xrightarrow{t} \underset{\text{белый}}{CuSO_4} + 5H_2O$$

По отношению к нагреванию безводные сульфаты можно разделить на соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые не разлагаются даже при сильном нагревании (1000 °С и более), и соли тяжелых металлов, разлагающиеся при $t < 1000$ °С. Разложение безводных сульфатов приводит к образованию соответствующих оксидов.

Для серной кислоты характерно образование двойных солей, называемых *квасцами*, например, алюмокалиевые $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, хромокалиевые $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, железокалиевые $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Из солей серной кислоты большое значение имеют:

1. Сульфат кальция $CaSO_4$. В природе встречается в виде ангидрита $CaSO_4$ и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; при нагревании последнего до 150—170 °С происходит частичная дегидратация

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + 1{}^1/_2H_2O$$

с образованием *жженого гипса* или *алебастра*. Последний, будучи замешан с водой в жидкое тесто, быстро за-

твердевает, образуя камневидную массу:

$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + 1{}^1/_2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

На этом свойстве основано использование алебастра для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурных работ. В хирургии алебастр используют для накладывания повязок.

2. Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ служит для приготовления некоторых минеральных красок. Водный раствор соли используют для опрыскивания растений и протравливания зерна.

3. Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяют для пропитки дерева (предохранение от гниения), приготовления чернил, борьбы с вредителями сельского хозяйства.

4. Квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и другие используют при дублении кожи и в производстве красок.

§ 72. Применение и производство серной кислоты. Серная кислота является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Ее расходуют в огромных количествах для производства минеральных удобрений (суперфосфат, сульфат аммония), используют для приготовления других кислот из их солей, при производстве взрывчатых веществ, в больших количествах ее употребляют в нефтяной промышленности, для очистки нефтепродуктов. Концентрированная серная кислота является катализатором в производстве синтетических волокон, пластмасс и т. д. За годы десятой пятилетки наблюдался неуклонный рост производства серной кислоты. Так, только в 1980 г. получено 23 млн. т серной кислоты, что составило 103% к количеству кислоты, изготовленной в 1979 г.

Современное промышленное производство серной кислоты состоит из следующих основных процессов:

1) получение оксида серы(IV);

2) окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI);

3) поглощение оксида серы(VI) концентрированной серной кислотой.

В качестве сырья для получения SO_2 используют: пирит FeS_2; газы, образующиеся в качестве отхода при восстановлении некоторых цветных металлов из их

природных соединений (например, при обжиге галенита PbS : $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$); сероводород, содержащийся в газах при коксовании угля, а также свободную серу.

Первостепенное значение в свете задач по охране атмосферного воздуха от вредных газов приобретает использование отходящих в цветной металлургии газов для производства серной кислоты. На сессии Верховного Совета СССР в сентябре 1972 г. сообщалось, что 30% H_2SO_4 в СССР производится из этих отходов, причем стоимость ее на 30% ниже стоимости серной кислоты, полученной из пирита.

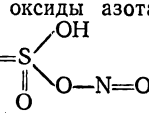
Важным сырьем для получения SO_2 является и пирит. В последние годы мощность реакционных аппаратов для обжига пирита увеличена до 1400 т в сутки. Рост производительности этих аппаратов обусловлен оптимальными условиями обжига пирита. На всех заводах СССР производится обжиг только измельченного пирита (размер частиц — десятые доли миллиметра) в токе воздуха (в «кипящем» слое) при 800 °С. Пирит взаимодействует по реакции: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$.

На некоторых сернокислотных заводах SO_2 получают непосредственным сжиганием серы ($S + O_2 = SO_2$).

Превращение SO_2 в SO_3 можно осуществлять двумя методами: нитрозным и контактным. Последний имеет ряд преимуществ перед нитрозным методом и постепенно вытесняет его из сферы производства.

Нитрозный метод производства серной кислоты заключается в следующем. Оксид серы (IV), предварительно освобожденный от пыли в электрофильтре, подают в башни, где он встречается со стекающей сверху нитрозой — раствором оксидов азота в концентрированной серной кислоте. Нитроза представляет собой сложную равновесную систему

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$$

в которой одновременно находятся оксиды азота, химически связанные в нитрозилсерную кислоту  и растворенные в серной кислоте. При соприкосновении нитрозы с горячим оксидом серы(IV) и водой происходят реакции:

$$2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$
$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Таким образом, NO в этом процессе является катализатором. Серная кислота, получаемая нитрозным методом, имеет умеренную концентрацию (70—78%).

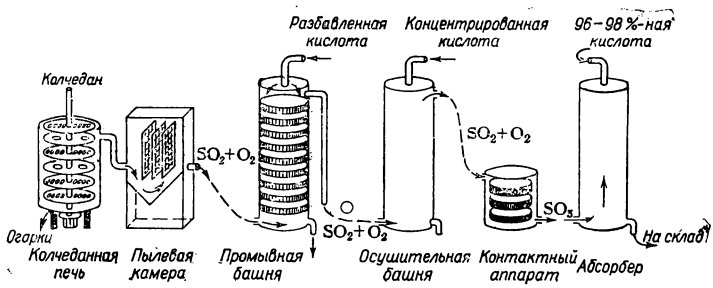


Рис. 61. Схема производства серной кислоты контактным способом.

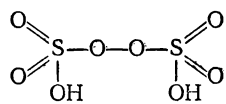
Контактный метод получения серной кислоты сводится к следующему. Оксид серы(IV), предварительно очищенный от примесей, окисляют при 400—600 °С в присутствии катализаторов (Pt, V_2O_5 и др.) кислородом воздуха в контактных аппаратах (рис. 61) по реакции:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Данная реакция экзотермическая. Поскольку повышение температуры приводит к смещению равновесия влево, необходимо отводить избыточную теплоту. Ее используют для подогревания поступающих на катализатор газов. С этой целью в контактном аппарате размещают несколько слоев катализатора и между ними теплообменники. Оксид серы(VI) поступает далее в абсорбер (башню с насадкой из колец), орошаемый концентрированной 96—98%-ной серной кислотой, где образуется олеум: $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$.

Таким образом, контактный метод производства позволяет получить серную кислоту высокой концентрации.

§ 73. Надсерная и пиросерная кислоты. Кислоты, содержащие в своем составе пероксидную цепочку (О—О), называются надкислотами, например надсерная кислота:



Надсерная кислота $H_2S_2O_8$ — это бесцветные кристаллы, жадно притягивающие влагу. Она обладает очень сильными окислительными свойствами. Обугливает не только бумагу, сахар (подобно концентрированной серной кислоте), но и парафин. Эти свойства надсерной кислоты обусловлены наличием в ней пероксидной цепочки.

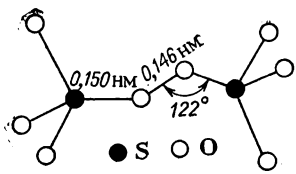


Рис. 62. Строение иона $S_2O_8^{2-}$.

Пространственное строение иона $S_2O_8^{2-}$ представлено на рис. 62. Надсерная кислота образуется при электролизе концентрированного водного раствора гидросульфата калия:

$$KHSO_4 \rightleftarrows K^+ + HSO_4^-$$

На катоде

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

На аноде

$$2HSO_4^- - 2e \longrightarrow H_2S_2O_8$$

Если катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то в результате взаимодействия гидроксида калия и надсерной кислоты образуется малорастворимый персульфат калия $K_2S_2O_8$.

Надсерная кислота образуется также при электролизе концентрированной серной кислоты:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

На катоде

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

На аноде

$$2HSO_4^- - 2e \longrightarrow H_2S_2O_8$$

При растворении в воде надсерная кислота взаимодействует с ней по уравнению:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

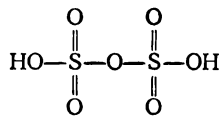
Образующийся при этом пероксид водорода отгоняют из реакционной смеси под уменьшенным давлением (во избежание его разложения). Этот процесс является промышленным способом получения пероксида водорода.

Соли надсерной кислоты — *персульфаты* — сильные окислители.

Оксид серы(VI), растворяясь в серной кислоте, взаимодействует с ней, образуя *пиросерную кислоту*:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

Олеум, содержащий 45% SO_3, и является пиросерной кислотой, которая имеет следующее строение:



Кристаллы пиросерной кислоты весьма гигроскопичны и плавятся при 35 °С. При взаимодействии с водой пиросерная кислота превращается в серную:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

Соли пиросерной кислоты (*пиросульфаты*) могут быть получены нагреванием соответствующих гидросульфатов:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

Пиросульфаты — бесцветные кристаллические вещества, при растворении в воде вновь превращающиеся в гидросульфаты. При нагревании они разлагаются:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

§ 74. Круговорот серы в природе. В далекую геологическую эпоху образования земной коры, в условиях высокой температуры и недостатка кислорода сера встречалась лишь в виде сульфидов. С появлением на нашей планете жидкой воды сульфиды, выделяя сероводород, постепенно превращались в карбонаты:

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Сероводород окислялся кислородом воздуха:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

В условиях избытка кислорода воздуха и в присутствии воды сера постепенно превращалась в серную кислоту:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

Образующаяся серная кислота взаимодействовала с различными содержащимися в почве или в воде солями (главным образом, с карбонатами):

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Большая часть сульфатов уносилась водами рек в моря, при усыхании которых образовывались пласты минералов, в основном гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Наряду с описанным рядом превращений (сульфиды → H_2S → → S → H_2SO_4 → сульфаты), наблюдаемых в природе и ведущих к повышению степени окисления серы, происходят восстановительные процессы, приводящие снова к образованию сероводорода. Сульфаты частично попадают в глубокие слои земли и при повышенной температуре реагируют с органическими веществами:

$$CaSO_4 + CH_4 \longrightarrow CaS + CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O$$

Образующийся сероводород либо выделяется в виде газа, либо растворяется в подземных водах.

Растения усваивают сульфаты из почвенной воды, и в результате сложных биохимических процессов сера попадает в белковые вещества. После отмирания животных и растительных организмов их белковые вещества разлагаются, и сера выделяется в виде сероводорода.

Весь рассмотренный выше цикл превращений серы в природе может быть выражен следующей схемой:

$$\text{Сульфиды} \longrightarrow H_2S \longrightarrow S \longrightarrow H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{Сульфаты} \begin{cases} \longrightarrow H_2S \longrightarrow \text{Сульфиды} \\ \longrightarrow \text{Белок} \longrightarrow H_2S \longrightarrow \text{Сульфиды} \end{cases}$$

СЕЛЕН. ТЕЛЛУР

§ 75. Свойства и применение селена и теллура. Селен и теллур относятся к рассеянным элементам — содержание их в земной коре соответственно составляет 10^{-5} и 10^{-7}% (масс.). Селен и теллур редко образуют самостоятельные минералы. Обычно они встречаются в природе в виде примесей к сульфидам, а также к самородной сере.

С увеличением заряда ядер атомов рассматриваемых элементов повышаются плотность, температура плавления и кипения соответствующих простых веществ (см. табл. 19).

Основными источниками селена и теллура служат отходы сернокислотного производства, накапливающиеся в пылевых камерах, а также осадки (шламы), образующиеся при электролитической очистке меди. В шламе в числе других примесей содержатся также селенид серебра Ag_2Se и некоторые теллуриды. Для выделения селена шлам подвергают окислительному обжигу

$$Ag_2Se + O_2 = 2Ag + SeO_2$$

Наряду с оксидом селена (IV) при обжиге шлама образуется оксид теллура(IV) TeO_2, а также оксиды тяжелых металлов. Оксид селена(IV) легко возгоняется и отделяется от оксидов металлов.

Селен и теллур восстанавливаются из оксидов SeO_2 и TeO_2 при действии на них оксида серы(IV) в водной среде:

$$SeO_2 + H_2O = \underset{\text{селенистая кислота}}{H_2SeO_3}$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

Селен выпадает в осадок в виде порошка ярко-красного или бордового цвета.

Для селена, как и для серы, характерно большое число аллотропических модификаций (например, аморфный селен — красного цвета; стеклообразный — почти черного; каучукоподобный; кристаллический моноклинный — красного или оранжево-красного цвета). Наиболее устойчивой формой является *кристаллический селен* серого цвета, который обладает полупроводниковыми свойствами. Его электрическая проводимость резко воз-

растает при освещении (примерно в 1000 раз). На этом свойстве основано изготовление селеновых фотоэлементов.

Теллур также образует аллотропические модификации — кристаллическую и аморфную. Кристаллический теллур — серебристо-серого цвета, хрупок, легко растирается в порошок. Его электрическая проводимость незначительна, но при освещении увеличивается. Аморфный теллур — коричневого цвета, менее устойчив, чем аморфный селен, и при 25 °С переходит в кристаллический.

По химическим свойствам селен и теллур имеют значительное сходство с серой. Они горят на воздухе (селен — синим пламенем, теллур — зеленовато-синим), образуя соответствующие оксиды $ЭO_2$. В отличие от SO_2 эти оксиды являются кристаллическими веществами, SeO_2 хорошо растворим в воде, а TeO_2 — плохо.

С водородом частично реагирует при повышенных температурах только селен:

$$Se + H_2 \rightleftarrows H_2Se$$

Теллур непосредственно с водородом не соединяется. Селен и теллур при нагревании взаимодействуют со многими металлами, образуя соответствующие соли (селениды и теллуриды), например K_2Se, K_2Te. Если аморфный селен реагирует с водой при нагревании (кристаллический селен не реагирует с водой), то теллур — даже при обычных условиях:

$$\underset{\text{аморфный}}{Se} + 2H_2O = SeO_2 + 2H_2$$

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$$

Как и сера, селен и теллур окисляются до соответствующих кислот (H_2SeO_4, $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$), но при более жестких условиях и действии других окислителей:

$$4Se + 3HClO_4 + 4H_2O = 4H_2SeO_4 + 3HCl$$

$$Te + 3H_2O_2\,(30\%\text{-ный}) = H_6TeO_6$$

В кипящих водных растворах щелочей селен и теллур, подобно сере, медленно растворяются:

$$3Se + 6KOH = 2K_2Se + K_2SeO_3 + 3H_2O$$

Из селена изготовляют выпрямители электрического тока, фотоэлементы, солнечные батареи, преобразующие

солнечную энергию в электрическую. Селен добавляют в стекло для устранения зеленоватого оттенка, вызванного примесью соединений железа. Селенид кадмия CdSe придает стеклу рубиновую окраску. В небольших количествах селен используют в резиновой промышленности.

Теллур употребляется главным образом как полупроводниковый материал.

§ 76. Свойства соединений селена и теллура. *Селеноводород* и *теллуроводород* могут быть получены действием на селениды и теллуриды разбавленных кислот:

$$Na_2Se + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2Se$$
$$Na_2Te + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2Te$$

Селеноводород и теллуроводород при нормальных условиях представляют собой бесцветные газы с характерными неприятными запахами (более неприятными, чем запах H_2S). *Селеноводород более ядовит, а теллуроводород менее ядовит, чем сероводород.* Гидриды селена и теллура проявляют восстановительные свойства в большей степени, чем сероводород. Растворимость H_2Se и H_2Te в воде примерно такая же, как у сероводорода. Водные растворы гидридов селена и теллура обнаруживают ясно выраженную кислую реакцию вследствие диссоциации по схеме:

$$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HSe^-; \quad HSe^- \rightleftarrows H^+ + Se^{2-}$$

В ряду O—S—Se—Te радиусы ионов возрастают от 0,136 до 0,211 нм; следовательно, должна уменьшаться способность ионов $Э^{2-}$ удерживать ион водорода. Это подтверждается опытными данными. Первые константы диссоциации гидридов соответственно равны: $K_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-16}$; $K_{H_2S} = 9 \cdot 10^{-8}$; $K_{H_2Se} = 1 \cdot 10^{-4}$; $K_{H_2Te} = 2 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, селено- и теллуроводородная кислоты являются более сильными, чем сероводородная кислота.

В ряду O—S—Se—Te способность к термической диссоциации гидридов увеличивается: труднее всего разложить воду при нагревании, а гидриды селена и теллура весьма неустойчивы и разлагаются даже при слабом нагревании.

Различная степень устойчивости молекул H_2O, H_2S, H_2Se и H_2Te связана с последовательным уменьшением теплот образования (в кДж/моль) их из элементов:

H_2O	288,3	H_2Se	—79,42
H_2S	20,9	H_2Te	—142,12

Как видно, вода — сильно экзотермическое соединение, менее экзотермическим соединением является гидрид серы, а гидриды селена и теллура — эндотермические соединения.

Соли селено- и теллуроводородной кислот (*селениды* и *теллуриды*) по свойствам близки к сульфидам. Их получают подобно сульфидам действием селеноводорода или теллуроводорода на растворимые соли металлов. Селениды и теллуриды сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде и в кислотах. Например, при пропускании селеноводорода через водный раствор $CuSO_4$ выпадает селенид меди, нерастворимый в воде и в разбавленных кислотах:

$$H_2Se + CuSO_4 = H_2SO_4 + CuSe\downarrow$$

С кислородом селен и теллур дают соединения SeO_2, SeO_3, TeO_2 и TeO_3, из которых SeO_2 и TeO_2 образуются при сгорании селена и теллура на воздухе, при обжиге селенидов и теллуридов, а также при сжигании гидридов селена и теллура:

$$Te + O_2 = TeO_2$$
$$2ZnSe + 3O_2 = 2ZnO + 2SeO_2$$
$$2H_2Te + 3O_2 = 2H_2O + 2TeO_2$$

SeO_2 и TeO_2 — *кислотные оксиды* (*ангидриды*). При растворении в воде они образуют соответственно *селенистую* и *теллуристую кислоты*:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$
$$TeO_2 + H_2O = H_2TeO_3$$

Эти кислоты диссоциируют в водных растворах несколько слабее, чем сернистая кислота. Селенистая кислота устойчива лишь до 70 °С и выше этой температуры распадается на ангидрид и воду. Теллуристая кислота в свободном виде не получена и существует только в водных растворах.

В то время как соединения серы со степенью окисления +4 (SO_2, H_2SO_3, сульфиты) в химических реакциях

преимущественно выступают в качестве восстановителей с повышением степени окисления серы до +6, SeO_2 и TeO_2 и соответствующие им кислоты проявляют главным образом окислительные свойства, восстанавливаясь соответственно до Se и Te.

Восстановительные свойства селенистая и теллуристая кислоты проявляют лишь при взаимодействии с сильными окислителями:

$$3H_2SeO_3 + HClO_3 = \underset{\text{селеновая кислота}}{3H_2SeO_4} + HCl$$

$$3H_2TeO_3 + HClO_3 = \underset{\text{теллуровая кислота}}{3H_2TeO_4} + HCl$$

Свободная теллуровая кислота обычно выделяется в виде кристаллогидрата $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$, который можно записать как H_6TeO_6. В *ортотеллуровой кислоте* H_6TeO_6 атомы водорода способны частично или полностью замещаться атомами металлов, образуя соли типа Na_6TeO_6.

Селеновая и *теллуровая кислоты* — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Селеновая кислота по силе приближается к серной кислоте, тогда как теллуровая кислота — весьма слабая. Селеновая кислота энергично соединяется с водой и обугливает органические вещества. Окислительные свойства у них выражены сильнее, чем у серной кислоты. Например, концентрированная серная кислота окисляет только HBr и HI (с выделением Br_2 и I_2), а селеновая и теллуровая кислоты окисляют и HCl по реакции:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2$$

Золото не растворяется даже в горячей серной кислоте, но растворимо в горячей безводной селеновой кислоте.

Оксиды, соответствующие селеновой и теллуровой кислотам (SeO_3 и TeO_3), получают различными путями. Селеновая кислота при нагревании не выделяет SeO_3, и оксид селена(VI) может быть получен при взаимодействии селената калия с избытком оксида серы(VI):

$$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$$

Оксид теллура(VI) образуется при нагревании теллуровой кислоты до 300 °С (при более сильном нагревании TeO_3 разлагается на TeO_2 и O_2):

$$H_2TeO_4 \xrightarrow{300\ °C} TeO_3 + H_2O$$

Оксид селена(VI) — бесцветное кристаллическое вещество ($t_{пл} = 118$ °С), хорошо растворяется в воде с образованием селеновой кислоты. Оксид теллура(VI) — порошок желтого цвета, не растворяется ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей, а только в концентрированных водных растворах щелочей:

$$TeO_3 + 2KOH = K_2TeO_4 + H_2O$$

Глава X

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ

§ 77. Общая характеристика элементов. В главную подгруппу V группы периодической системы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут.

Атомы подгруппы азота имеют во внешнем электронном слое по пять электронов (табл. 20). Естественно ожидать у них стремление к заполнению внешних орбиталей до восьмиэлектронного слоя. Однако это стремление должно проявляться менее резко, чем у соответствующих элементов главных подгрупп VI и VII групп, которым до восьмиэлектронной структуры во внешнем слое недостает меньшего числа электронов. Это стремление должно также уменьшаться в подгруппе от азота к висмуту. Отрыв электронов от нейтральных атомов элементов V группы будет происходить легче, чем у элементов VI и VII групп, что обусловлено ростом радиусов атомов рассматриваемых элементов. Элементы подгруппы азота в соединениях проявляют степень окисления от —3 до +5. Однако наиболее характерными

Таблица 20

Некоторые свойства атомов элементов главной подгруппы V группы

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев атома (основное состояние)	Радиус атома, нм	Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
N	7	$1s^2\,2s^2\,2p^3$	0,092	1405	3,0
P	15	$2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$	0,128	1062	2,1
As	33	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^3$	0,139	966	2,0
Sb	51	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^3$	0,159	832	1,8
Bi	83	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$	0,170	774	1,8

степенями окисления являются —3 и +5. Несмотря на то, что рассматриваемые элементы находятся в одной подгруппе, они по ряду свойств заметно отличаются друг от друга. Поэтому удобнее рассматривать отдельно свойства азота, а также фосфора и затем совместно свойства мышьяка, сурьмы и висмута.

АЗОТ

§ 78. Свойства и применение азота. Азот в природе. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов ^{14}N [99,635% (масс.)] и ^{15}N [0,365% (масс.)]. При нормальных условиях химически чистый азот представляет собой газ без цвета и запаха с температурой плавления —209,86 °С и температурой кипения —195,8 °С. Кристаллическая решетка азота в твердом состоянии — молекулярная, но взаимное притяжение молекул N_2 настолько слабо, что он сжижается и кристаллизуется лишь при очень низких температурах. Плотность газообразного азота при нормальных условиях составляет 1,2506 кг/м^3. Растворимость азота в воде незначительна (в мл на 100 мл H_2O): 2,23 (0 °С), 1,42 (40 °С) и 1,32 (60 °С). Молекула азота двухатомна (N_2) и атомы в ней связаны тройной связью — одной σ- и двумя π-связями (см. стр. 105). Она практически не распадается на атомы даже при высоких температурах. Примерно при 2700 °С и нормальном давлении диссоциирует лишь 0,1% молекул, тогда как молекулы O_2 при этих же условиях диссоциированы на 10%.

При нормальной температуре свободный азот химически инертен, при повышенной температуре он реагирует с кальцием и некоторыми другими металлами. Магний и алюминий, сгорая в азоте, образуют нитриды (Mg_3N_2 и AlN). С кислородом при 3000 °С азот образует оксид азота(II) NO. С водородом он взаимодействует только при высокой температуре, повышенном давлении и при участии катализаторов с образованием аммиака. С галогенами и серой азот непосредственно не соединяется, а с раскаленным коксом образует дициан $(CN)_2$.

Азот в природе встречается как в свободном виде, так и в виде соединений. Наибольшая часть свободного азота содержится в воздухе. Огромный воздушный «океан», на «дне» которого мы живем, представляет

собою смесь газов. Основными составляющими воздуха являются:

постоянные составные части воздуха (содержание их практически постоянно для любого района земного шара)

Азот	75,6% (масс.)	78,09% (об.)	$4 \cdot 10^{15}$ т
Кислород	23 »	21 »	$1{,}5 \cdot 10^{15}$ »
Благородные газы	1,3 »	Около 0,9 »	Около $5{,}1 \cdot 10^{13}$ »

переменные составные части воздуха (содержание их зависит от района земного шара, где взята проба воздуха)

Оксид углерода (IV) . . .	0,03—0,06% (масс.)	0,02—0,04% (об.)
Водяные пары	1,9 »	До 3 »

примеси — естественная и промышленная пыль, производственные газы, полезные и вредные микроорганизмы и пр.

Вблизи крупных промышленных городов и объектов в атмосфере содержатся значительные количества промышленных отходов. Так, в районах расположения промышленных предприятий по производству азотной и серной кислот в атмосфере много оксидов азота, SO_2. В районах добычи нефти и природного газа атмосферный воздух имеет специфический запах, обусловленный присутствием нефтяных газов. В местах сосредоточения растительных и животных остатков атмосферный воздух в заметных количествах содержит аммиак и сероводород.

Чистый воздух, освобожденный от пыли, оксида углерода(IV), водяных паров и других примесей, бесцветен, прозрачен, не имеет ни вкуса, ни запаха. Масса 1 л воздуха при 0 °С и давлении 0,1 МПа составляет 1,293 г. При —140 °С и давлении около 4 МПа воздух сгущается в бесцветную прозрачную жидкость. При атмосферном давлении жидкий воздух кипит при —190 °С. Его можно довольно долго хранить в стеклянных или металлических сосудах, контейнерах с двойными стенками, между которыми удален воздух. Так как температура кипения кислорода —183 °С, а азота —195,8 °С, то кислород легче азота превращается в жидкость. Из жидкого воздуха путем последовательного испарения получают кислород и азот.

Азот входит в состав всех живых организмов, так как он является непременной составной частью всех белковых тел.

Связанный азот содержится в воздухе в виде аммиака (образующегося при разложении азотсодержащих органических соединений) и следов кислородных соединений (NO_2 и др.). В поверхностных зонах земной коры встречаются соли аммония, а также соли азотной кислоты. Хорошая растворимость этих соединений объясняет отсутствие значительных скоплений их в земной коре. В связанном виде азот содержится также в каменных углях [от 1 до 2,5% (масс.)] и нефти [от 0,02 до 1,5% (масс.)].

Животные организмы и растения не способны усваивать свободный азот атмосферы. Однако некоторые нитрифицирующие бактерии почвы (нитрозо- и нитробактерии), «азотобактерии» или развивающиеся на клубеньках бобовых растений колонии бактерий, в отличие от животных и растений, способны усваивать свободный азот. При отмирании этих бактерий почвы обогащаются соединениями азота, которые усваиваются растениями и превращаются в растительные белки. Растительные белки, усваиваемые животными, превращаются в животные белки. Возвращается азот в почву при гниении азотсодержащих органических веществ, с дождевой водой в виде растворов аммиака, азотной кислоты и т. д. Колоссальные количества азотсодержащих органических веществ выносятся из почвы сельскохозяйственными культурами (от 100 до 200 кг с каждого гектара). Азот частично возвращается в почву в виде органических удобрений, но чаще в виде минеральных удобрений.

Ряд процессов способствует превращению связанного азота в свободный. В почве это происходит с помощью динитрифицирующих бактерий. Свободный азот также образуется при сжигании топлива и разложении органических веществ.

В промышленности азот в больших количествах получают путем сжижения воздуха и последующей его фракционной разгонки. При испарении жидкого воздуха с целью получения азота и кислорода попутно образуются благородные газы.

В лаборатории азот получают разложением смеси нитрита натрия с хлоридом аммония при нагревании:

$$NaNO_2 + NH_4Cl = NaCl + NH_4NO_2; \quad NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

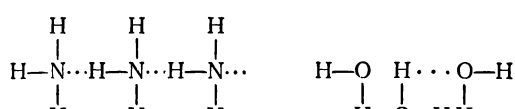
В больших количествах свободный азот применяют для синтеза аммиака, его используют также для создания инертной атмосферы при наполнении электрических ламп, при перекачке под давлением бензина и других горючих и легковоспламеняющихся жидкостей, при сушке взрывчатых веществ.

§ 79. Аммиак и его производные. Физические свойства аммиака. Аммиак NH_3 представляет собой бесцветный газ с характерным запахом, легче воздуха почти в 2 раза. Будучи охлажден до —33 °С, он сжижается при обыкновенном давлении, а при —78 °С затвердевает. Аммиак принадлежит к числу легко сжижаемых газов — он сжижается под небольшим давлением (0,6—0,7 МПа) и при обыкновенной температуре, превращаясь в летучую жидкость. Под таким давлением аммиак хранят в стальных баллонах.

Незначительное содержание аммиака в атмосферном воздухе [0,5% (об.)] приводит к раздражению слизистых оболочек. При большом содержании его в воздухе наблюдается поражение глаз и дыхательных путей, одышка и воспаление легких. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе промышленных предприятий составляет 20 мг/м^3.

Средства первой помощи при отравлении аммиаком: свежий воздух, обильное промывание глаз водой, вдыхание водяного пара.

Молекула NH_3 образуется путем спаривания трех *p*-электронов атома азота с тремя *s*-электронами атомов водорода. Оси гантелеобразных облаков *p*-электронов взаимно перпендикулярны. Три атома водорода присоединяются к атому азота так, что их связи образуют углы 100°, т. е. молекула аммиака имеет пирамидальную форму. Вследствие различной электроотрицательности азота и водорода (см. табл. 6), связи H—N полярны. Общие электронные пары смещены в сторону атома азота. Молекула аммиака в целом также сильно полярна. Молекулы жидкого аммиака, как и молекулы воды, ассоциированы за счет образования водородных связей:



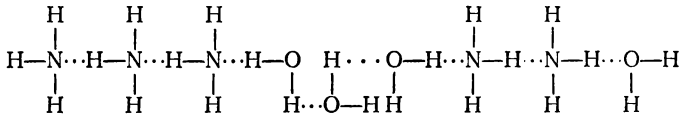
ассоциированная молекула аммиака

ассоциированная молекула воды

В связи с этим теплота испарения жидкого аммиака велика (23,5 кДж/моль), так как требуется дополнительная энергия для разрыва водородных связей, а не

только для преодоления межмолекулярных сил притяжения. Теплота испарения аммиака значительно превышает соответствующие величины для большинства других сжиженных газов. Следовательно, при испарении жидкого аммиака отнимается много теплоты от окружающей среды.

Аммиак очень хорошо растворим в воде: в одном объеме воды при 20 °С растворяется 700 объемов аммиака, а при 0 °С — около 1200 объемов. Высокая растворимость аммиака в воде в значительной степени обусловлена возникновением водородных связей между молекулами аммиака и молекулами воды:



10% раствор аммиака в воде называется *нашатырным спиртом.* Товарный концентрированный водный раствор аммиака содержит 25% аммиака и имеет плотность 910 кг/м^3.

Химические свойства аммиака. Аммиак на воздухе не горит, но сгорает в чистом кислороде:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Однако при подходящих условиях аммиак способен окисляться и кислородом воздуха. При пропускании смеси аммиака с воздухом над раскаленной платиной (катализатор) образуется *оксид азота*(II), а не азот в свободном виде:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

При высоких температурах атомы водорода в аммиаке способны полностью или частично замещаться на атомы металлов. При замещении в молекуле аммиака всех трех атомов водорода получаются *нитриды*, двух атомов водорода — *имиды*, одного атома водорода — *амиды*. Так, при пропускании NH_3 над раскаленным алюминием происходит реакция:

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$$

Нитриды — большей частью твердые вещества. Нитриды активных металлов разлагаются водой:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

При пропускании сухого NH_3 над нагретым металлическим натрием образуется солеподобное вещество — амид натрия:

$$2NH_3 + 2Na = 2NH_2Na + H_2$$

В присутствии воды амид натрия гидролизуется:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

Кроме металлических производных аммиака известны соединения, являющиеся продуктами замещения атомов водорода в аммиаке атомами галогенов. Так, при взаимодействии порошкообразного иода с концентрированным водным раствором аммиака (на холоду) образуется темно-коричневый осадок — *нитрид иода* (смесь NI_3 с NHI_2 и NH_2I), крайне неустойчивое соединение, существующее только в водной среде. *Нитрид иода в сухом виде взрывается от малейшего прикосновения.*

Получены также *нитрид хлора* NCl_3 и *нитрид фтора* NF_3. Нитрид хлора — маслянистая жидкость желтого цвета, пары ее обладают резким запахом. При нагревании выше 90 °С или ударе NCl_3 разлагается *со взрывом*:

$$2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2$$

Нитрид фтора — бесцветный газ, в отличие от нитридов иода и хлора вполне устойчив.

Известно гидроксильное производное аммиака — *гидроксиламин* NH_2OH, который образуется при электролизе азотной кислоты в результате ее восстановления:

$$HNO_3 + 6H = NH_2OH + 2H_2O$$

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество; используется в основном как восстановитель:

$$2NH_2OH + HOCl = N_2 + HCl + 3H_2O$$

Важным производным аммиака является *гидразин* $H_2N—NH_2$. Это бесцветная жидкость, легко растворимая в воде. Образуется при частичном окислении аммиака:

$$2NH_3 + NaOCl = H_2O + N_2H_4 + NaCl$$

Гидразин используется как восстановитель. Смесь паров гидразина с воздухом сгорает с выделением большого количества теплоты:

$$N_2H_4 + O_2 = 2H_2O + N_2 + 625 \text{ кДж/моль}$$

На этом свойстве гидразина основано его использование (а также некоторых его органических производных) в качестве реактивного топлива.

Наиболее характерны для аммиака реакции присоединения, протекающие при обычных условиях в соответствии со строением молекулы NH_3, имеющей неподеленную электронную пару. Так, при растворении аммиака в воде образуется *гидроксид аммония* — слабое основание:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

При взаимодействии с кислотами газообразный аммиак и его водные растворы образуют *соли аммония*:

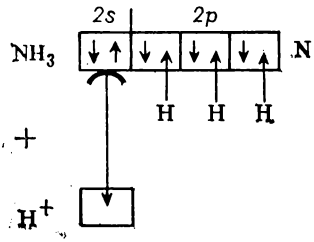
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

или

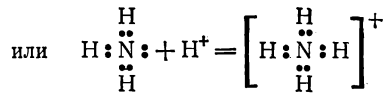
$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Образование иона аммония NH_4^+ происходит в результате того, что неподеленная электронная пара атома азота занимает вакантную орбиталь иона водорода. Взаимодействие аммиака с ионом водорода можно выразить схемой:



или



Таким образом, из-за наличия неподеленной электронной пары у атома азота возникает химическая связь между атомом азота и ионом водорода. Заряд иона водорода при этом становится общим, неподеленная электронная пара атома азота принадлежит и присоединившемуся иону водорода. Следовательно, атом азота в молекуле NH_3 выступает в роли донора, а ион водорода кислоты — в роли акцептора.

Аммиак при взаимодействии с некоторыми солями, подобно воде, образует соединения — *аммиакаты*, похожие

по характеру образования и устойчивости на кристаллогидраты:

$$CaCl_2 + 8NH_3 = CaCl_2 \cdot 8NH_3$$
$$CuSO_4 + 4NH_3 = CuSO_4 \cdot 4NH_3$$
$$CaCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 \cdot 2H_2O$$
$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Соли аммония — твердые кристаллические вещества, в основном белого цвета, хорошо растворимые в воде. При нагревании они разлагаются, причем характер разложения зависит от аниона соли. Если соль аммония образована летучей кислотой, то при нагревании выделяются аммиак и кислота, способные при охлаждении вновь образовать соль:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{нагревание}} NH_3 + HCl \xrightarrow{\text{охлаждение}} NH_4Cl$$

При разложении солей аммония, образованных нелетучими кислотами, выделяются аммиак и кислая соль:

$$(NH_4)_3PO_4 = 2NH_3\uparrow + NH_4H_2PO_4$$

Разложение солей аммония, образованных кислотами-окислителями, приводит к окислению иона аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

Характерной для солей аммония реакцией является их взаимодействие со щелочами:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

Аммиак может быть обнаружен по запаху, а также по изменению окраски влажных фенолфталеиновой или лакмусовой бумажек.

§ 80. Способы получения аммиака. Аммиак может быть получен несколькими способами.

1. *Цианамидный способ*, основанный на взаимодействии при 1000 °С карбида кальция CaC_2 с азотом

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

с последующим разложением цианамида кальция водой:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3\uparrow$$

Цианамид кальция может быть использован как азотсодержащее соединение для удобрения почв с высокой

кислотностью, так как карбонат кальция, образующийся при гидролизе $CaCN_2$, понижает кислотность почв.

2. *Выделение аммиака из аммиачной воды*, образующейся при сухой перегонке каменного угля.

3. *Синтез из элементов* с использованием азота воздуха:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92 \text{ кДж/моль}$$

Последний способ получил наибольшее распространение в промышленности. Уравнение реакции показывает, что химическое равновесие должно смещаться в сторону образования аммиака при повышении давления, а также при понижении температуры (табл. 21). Однако при низкой температуре скорость достижения равновесия делается очень малой. Поэтому необходим катализатор. Катализатор состоит из губчатого железа (получаемого восстановлением магнетита Fe_3O_4) и небольшого количества (около 3%) активирующих добавок Al_2O_3 и K_2O. Синтез аммиака ведут при 450—550 °С и давлении 15—100 МПа. При давлении 450 МПа и 850 °С выход аммиака составляет 97%, причем реакция протекает без катализатора. Однако применение очень высоких давлений ограничивается большими техническими трудностями, связанными с изготовлением специальной аппаратуры.

Таблица 21

Зависимость содержания аммиака [в % (об.)] от давления и температуры в равновесной смеси

Температура, °С	Содержание аммиака при давлении, МПа		
	0,1	30	80
400	0,405	48,18	72,34
550	0,073	18,23	50,19
600	0,047	12,84	30,92

Получение аммиака включает следующие стадии: а) получение азота и водорода; б) синтез аммиака из азото-водородной смеси; в) отделение аммиака от непрореагировавших газов.

Смесь азота и водорода (1 : 3) тщательно очищают, так как примеси, особенно сернистые соединения,

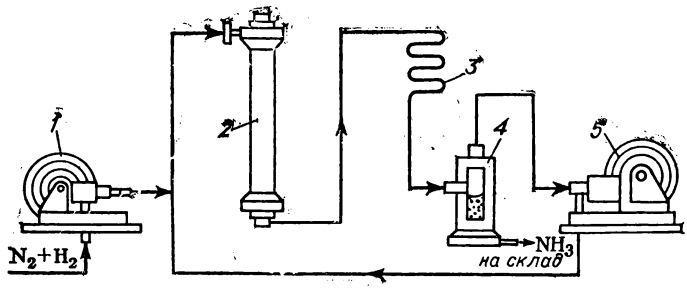


Рис. 63. Схема синтеза аммиака:
1—турбокомпрессор; *2*—колонна синтеза; *3*—холодильник; *4*—сепаратор; *5*—циркуляционный компрессор.

отравляют катализатор. Смесь сжимают компрессором до необходимого давления и направляют в колонну синтеза (рис. 63). Колонна синтеза изготовлена из специальных сортов стали, выдерживающих высокие давления. Высота ее доходит до 18 м. Азото-водородная смесь проходит между трубами теплообменника, подогревается до необходимой температуры и поступает по центральной трубе в катализаторную коробку, где происходит реакция: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$. Температура газовой смеси в коробке повышается. Однако перегрева равновесной системы не происходит, так как смесь $N_2 + H_2$, поступающая в колонну синтеза, проходя через межтрубное пространство, охлаждает катализаторную коробку и трубы. Для отделения аммиака от непрореагировавшей смеси азота и водорода (70—80%) реакционную смесь из колонны синтеза подают в холодильник. Здесь аммиак конденсируется вследствие охлаждения и далее поступает в сепаратор. Непрореагировавшая азото-водородная смесь циркуляционным компрессором возвращается обратно в колонну синтеза.

Такой технологический процесс, в котором непрореагировавшие вещества отделяются от продуктов реакции и вновь возвращаются в реактор, называется *циркуляционным*. Применяя циркуляцию азото-водородной смеси, можно ограничиться невысокими давлениями. В настоящее время синтез аммиака проводят под давлением 30 МПа, а на установках с новейшим оборудованием и при более низких давлениях — до 15 МПа.

В лаборатории аммиак получают действием щелочей на соли аммония при нагревании:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

§ 81. Применение аммиака и солей аммония. Большую часть аммиака используют для производства азотной кислоты и других азотсодержащих веществ, например $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, карбамида (мочевины) $CO(NH_2)_2$. Кроме того, его применяют:

в *холодильных установках* — благодаря поглощению большого количества теплоты при испарении сжиженного аммиака;

в *химических лабораториях* — водные растворы аммиака являются слабыми легколетучими основаниями;

в *медицине* — в виде нашатырного спирта;

в *быту* — для выведения пятен (в виде смесей: нашатырный спирт + диэтиловый эфир + этиловый спирт; нашатырный спирт + хлороформ + бензин + этиловый спирт).

Соли аммония имеют большое практическое значение. *Нитрат аммония* в смеси с *сульфатом аммония* используют как азотсодержащие удобрения. Кроме того, нитрат аммония служит для производства врывчатых веществ — *аммоналов*: в этом случае используют способность нитрата аммония в присутствии окисляющих веществ разлагаться со взрывом. Аммоналы применяют для технических взрывных работ.

Хлорид аммония (*нашатырь*) применяют при пайке металлов. При нагревании NH_4Cl реагирует с оксидами металлов (за счет HCl, выделяющейся при разложении NH_4Cl), очищая их поверхность. Хлорид аммония используют также в качестве электролита в сухих элементах.

§ 82. Кислородсодержащие соединения азота. Азот с кислородом образует пять оксидов, в которых он проявляет степень окисления от +1 до +5: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 и N_2O_5. При обычных условиях все оксиды азота, кроме оксида азота(V), — газообразны; N_2O_5 — твердое вещество.

Оксид азота(I) N_2O имеет следующую структурную формулу: $\ddot{O}::N^{\times\times}_{\times}\cdot\ddot{N}$ или $O{=}N{\rightleftarrows}N$. Атом азота, связанный с кислородом с помощью двух электронных пар

и с другим атомом азота с помощью одной электронной пары, одновременно предоставляет последнему для связи два неподеленных электрона.

Этот оксид азота можно получить разложением нитрата аммония при 250 °С:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

N_2O — бесцветный газ, со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Вдыхание его вызывает состояние опьянения и потерю болевых ощущений, и поэтому он нашел применение в медицине в качестве анестезирующего средства. При нагревании выше 500 °С N_2O разлагается на азот и кислород.

Оксид азота(II) NO образуется при электрических разрядах из элементов:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

В промышленности NO получают каталитическим окислением аммиака в присутствии платины или оксидов железа и хрома:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

В лаборатории NO образуется при действии на медь разбавленной азотной кислоты:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

NO представляет собой бесцветный газ, без запаха, мало растворимый в воде; на воздухе он легко окисляется в NO_2:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Оксид азота(III), или *азотистый ангидрид* N_2O_3 может быть получен взаимодействием нитрита натрия с разбавленной серной кислотой при 0 °С:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$

Азотистая кислота может существовать только в очень разбавленных растворах, а потому сравнительно легко разлагается:

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

N_2O_3 при охлаждении сгущается в синюю жидкость. Вещество это очень нестойкое и легко разлагается;

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Соли азотистой кислоты (*нитриты*) могут быть получены пропусканием эквимолекулярной смеси оксидов азота (II) и (IV) в раствор щелочи:

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

В отличие от самой азотистой кислоты, нитриты устойчивы. Практическое значение имеет главным образом нитрит натрия, используемый в производстве красителей и лабораторной практике.

Азотистая кислота относится к слабым кислотам ($K_д = 10^{-4}$). В химических реакциях HNO_2 и нитриты проявляют окислительно-восстановительную двойственность. При взаимодействии с сильными восстановителями они восстанавливаются, как правило, до NO:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O + I_2$$

Сильными окислителями HNO_2 и нитриты могут быть окислены до азотной кислоты и нитратов:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Оксид азота (IV) NO_2 образуется при окислении NO, а также при разложении нитратов тяжелых металлов:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

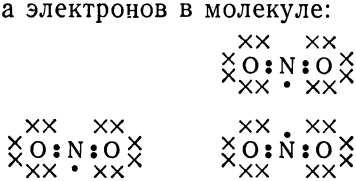
В лаборатории NO_2 получают при действии концентрированной азотной кислоты на медь:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

NO_2 — бурый газ с неприятным запахом, *очень ядовит*, хорошо растворяется в воде. При охлаждении он легко димеризуется, превращаясь в почти бесцветное вещество N_2O_4:

$$2NO_2 \underset{\text{повышение температуры до 140 °C}}{\overset{\text{понижение температуры до } -11\ °C}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

Склонность NO_2 к димеризации является следствием нечетного числа электронов в молекуле:



мономер ($5 + 6 \cdot 2 = 17$) димер ($5 \cdot 2 + 6 \cdot 4 = 34$)

При растворении NO_2 в воде образуется смесь азотистой и азотной кислот. Поскольку HNO_2 неустойчива, особенно при нагревании, то при растворении NO_2 в теплой воде основными продуктами реакции являются азотная кислота и оксид азота (II):

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$
$$\underline{HNO_2 + NO_2 = HNO_3 + NO}$$
$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Растворение NO_2 в воде при избытке кислорода под давлением идет по уравнению:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Оксид азота (V), или *азотный ангидрид* N_2O_5 получают из азотной кислоты обезвоживанием ее оксидом фосфора (V):

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

N_2O_5 неустойчив и при обычных условиях медленно разлагается:

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

Он является сильным окислителем. При растворении в воде образует азотную кислоту.

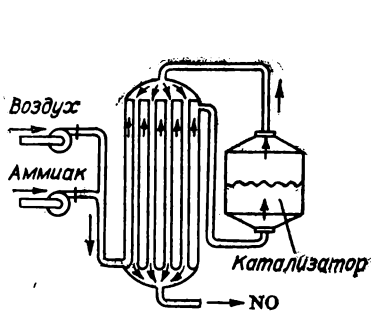
§ 83. Азотная кислота и ее соли. Существует несколько способов получения азотной кислоты.

1. *Аммиачный способ* (*промышленный*). Возможность получения азотной кислоты из аммиака основана на способности последнего окисляться при пропускании смеси аммиака с избытком воздуха над нагретым платино-родиевым катализатором по реакции:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 54 \text{ кДж/моль}$$

Сплав платины с родием обеспечивает высокий выход NO, большую скорость реакции и длительный срок службы. Однако эти металлы очень дорогие и в процессе их использования частью безвозвратно теряются. Исследованиями советских ученых установлено: окислять аммиак можно на катализаторе, состоящем из платино-родиевой сетки и слоя неплатинового катализатора (оксидов железа и других металлов).

Получение азотной кислоты по этому способу осуществляется в несколько стадий.



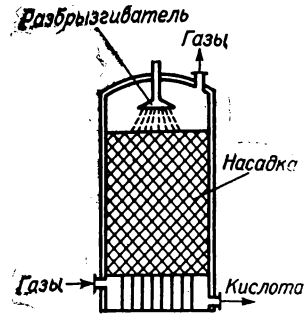


Рис. 64. Схема установки для каталитического окисления аммиака.

Рис. 65. Башня для поглощения NO_2.

Очищенный воздух смешивают с чистым аммиаком. Катализатор применяют в виде сеток, сплетенных из тонких нитей. Пакет из нескольких сеток укрепляют горизонтально в центральной части контактного аппарата (рис. 64). Перед пуском смеси NH_3 и воздуха в аппарат сетки нагревают. В дальнейшем катализатор поддерживается в нагретом состоянии за счет теплоты, выделяющейся при окислении аммиака. Из контактного аппарата смесь NO, воздуха, водяных паров, имеющая высокую температуру, поступает в межтрубное пространство теплообменника и охлаждается, нагревая входящую смесь NH_3 и воздуха, а затем дополнительно охлаждается при прохождении через трубы парового котла. При этом NO переходит в NO_2. Далее газовая смесь с NO_2 направляется в поглотительную башню, заполненную насадкой из фарфоровых колец. Сверху насадка смачивается водой (рис. 65). Для более полного поглощения NO_2 устанавливают последовательно несколько поглотительных башен. Происходит реакция:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

2. *Лабораторный способ* — действие концентрированной серной кислоты на нитрат натрия при незначительном нагревании:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

До разработки аммиачного способа данный процесс использовали для промышленного получения азотной кислоты.

3. *Дуговой способ* включает следующие стадии:

а) образование NO при пропускании струи воздуха через электрическую дугу: $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$. В связи с тем, что эта реакция обратима, NO необходимо быстро удалять из зоны электрической дуги и охлаждать во избежание разложения на азот и кислород. Поэтому электрическая дуга в электромагнитном поле растягивается в диск диаметром до 3 м;

б) окисление NO в NO_2;

в) получение HNO_3. В газовой смеси концентрация NO_2 сравнительно мала, поэтому вначале получают нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$ (норвежская селитра):

$$2Ca(OH)_2 + 4NO_2 + O_2 = 2Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

После удаления воды $Ca(NO_3)_2$ может быть использована для производства азотной кислоты.

Дуговой способ получения азотной кислоты не нашел широкого распространения из-за большого расхода электроэнергии и высокой стоимости кислоты.

Чистая азотная кислота — бесцветная жидкость; обычно она окрашена растворившимся в ней оксидом азота(IV) в желтый цвет (NO_2 образуется при разложении азотной кислоты на свету: $4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$).

Азотная кислота — сильная и характеризуется ярко выраженными окислительными свойствами. В продажу обычно поступает 65%-ная HNO_3 плотностью 1400 кг/м^3. С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях. Животные и растительные ткани при действии на них азотной кислоты очень быстро разрушаются. Даже небольшое количество разбавленной азотной кислоты оставляет желтые пятна на коже.

Концентрированная азотная кислота взаимодействует со многими неметаллами: сера окисляется ею до H_2SO_4 при кипячении, уголь — до CO_2. Тлеющая лучинка, внесенная в пары азотной кислоты, воспламеняется; скипидар, влитый в концентрированную HNO_3, загорается; синий раствор индиго обесцвечивается. Концентрированная HNO_3 не действует на золото и платину. Железо, алюминий и некоторые другие металлы пассивируются концентрированной азотной кислотой, так как на их поверхности возникает плотная защитная пленка оксидов, нерастворимая в кислотах. Это свойство азотной кислоты позволяет хранить и транспортировать ее в стальных цистернах.

При действии на металлы азотной кислотой в зависимости от концентрации кислоты и активности металла продуктами восстановления могут быть преимущественно оксид азота(IV) или оксид азота(II). В отдельных случаях HNO_3 может восстанавливаться до оксида азота(I) и даже до аммиака, который образует с HNO_3 нитрат аммония. При окислении азотной кислотой металлы, как правило, превращаются в нитраты.

Необходимо отметить, что при действии азотной кислоты на активные металлы может получаться водород. Однако водород в момент выделения (атомарный водород) обладает сильными восстановительными свойствами, а азотная кислота — сильный окислитель. Поэтому водород окисляется и превращается в воду. Если такой металл, как магний, облить небольшим количеством азотной кислоты, то образующийся водород, не успев окислиться, прорвется через слой кислоты и может быть обнаружен в газообразных продуктах реакции.

Рассмотрим несколько случаев действия азотной кислоты на металлы:

1. Действие концентрированной азотной кислоты на малоактивные металлы (например, Cu, Hg, Ag, Pb):

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

2. Действие разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

3. Действие весьма разбавленной азотной кислоты на активные металлы:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

4. Действие на золото и платину «царской водки» (смесь концентрированной HNO_3 с концентрированной HCl в соотношении 1 : 3):

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

Следует иметь в виду, что во многих случаях при действии азотной кислоты на металлы образуется смесь различных азотсодержащих соединений с низкими степенями окисления азота, в которой преобладает какое-либо из них.

Азотная кислота является одним из самых крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Ее широко применяют для получения удобрений, бездымного пороха, взрывчатых веществ (например, нитроглицерин, динамит), красителей, пластических масс.

Соли азотной кислоты (*нитраты*) — твердые кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде. Соли, образованные щелочными или щелочноземельными металлами, называются *селитрами* ($NaNO_3$ — чилийская, KNO_3 — индийская, $Ca(NO_3)_2$ — норвежская).

При нагревании нитраты разлагаются. Соли металлов, расположенных в ряду напряжений левее магния, превращаются в *нитриты* и при этом выделяется кислород:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

На этом свойстве основано использование нитрата калия в пиротехнике и для получения черного или дымного пороха, который представляет собой тонкую смесь нитрата калия, древесного угля и серы. Реакция горения черного пороха идет по схеме:

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 3CO_2 + N_2 + 617 \text{ кДж}$$

В этой реакции возможно образование и других твердых веществ, образующих дым (K_2CO_3, K_2SO_4 и др.).

Нитраты металлов, расположенных в ряду напряжений правее магния (включая медь), при нагревании разлагаются с образованием оксидов металлов, оксида азота(IV) и кислорода:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Нитраты еще менее активных металлов при нагревании разлагаются с образованием свободных металлов:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Водные растворы нитратов почти не обладают окислительными свойствами. Нитраты тяжелых металлов используют в основном для получения оксидов металлов, а селитры (нитраты натрия, калия, кальция, аммония) в больших количествах — в качестве азотных удобрений в сельском хозяйстве. Из аммониевой селитры приготавливают взрывчатые смеси — аммоналы, применяемые при взрывных работах.

§ 84. Свойства и получение фосфора. Фосфор в природе. Фосфор образует три аллотропические модификации: белый, красный и черный.

Белый фосфор — твердое вещество. На свету он быстро желтеет, затем краснеет. Белый фосфор имеет молекулярную формулу P_4. Так как в этой молекуле каждый атом фосфора непосредственно связан с тремя другими, то расстояния между атомами фосфора должны быть одинаковы. Поэтому молекула P_4 представляет собой правильный тетраэдр с углом между связями в 60°. В образовании молекулы фосфора участвуют три *p*-орбитали от каждого атома. Они образуют только σ-связи. При объединении четырех атомов фосфора в молекулу угол между *p*-орбиталями уменьшается от 90 до 60°. Поэтому молекулу P_4 можно сравнить со сжатой пружиной. По-видимому, этим и объясняется высокая реакционная способность белого фосфора.

В кристаллической решетке молекулы белого фосфора связаны межмолекулярными силами (силы Ван-дер-Ваальса), а так как они очень слабы, то белый фосфор легко распадается на молекулы под влиянием различных воздействий (температуры, растворителя). По этой же причине он легко плавится, летуч и растворим во многих растворителях. При 44 °С он плавится в бесцветную жидкость, при 287 °С кипит. В воде он мало растворим, но хорошо растворяется во многих органических растворителях, особенно в сероуглероде.

Белый фосфор очень ядовит. Смертельная доза для человека составляет 0,15 г.

Уже при комнатной температуре белый фосфор легко испаряется, и его пары окисляются. Энергия этих реакций частично переходит в световую, что и является причиной свечения белого фосфора в темноте. В связи с низкой температурой воспламенения сухого белого фосфора его медленное окисление легко переходит в горение, т. е. белый фосфор легко самовоспламеняется.

При ожогах горящим фосфором на теле остаются долго незаживающие раны. Обращаться с белым фосфором следует крайне осторожно. Хранить его необходимо в воде; если он хранится в стеклянной посуде, то последняя должна быть поставлена в металлическую

банку с песком. Разрезать белый фосфор можно только под водой и брать не руками, а пинцетом. Нужно строго следить, чтобы кусочки фосфора не разлетались по сторонам, так как это может вызвать пожар.

Белый фосфор используют главным образом для получения красного фосфора, а также в качестве боевого зажигательного и дымообразующего вещества.

Красный фосфор получают при нагревании белого фосфора до 250—300 °С под давлением и без доступа воздуха. Катализатором служит незначительное количество иода. Красный фосфор — высокополимерное вещество темно-вишневого цвета, он не ядовит. Окисляется гораздо труднее, чем белый, поэтому не светится в темноте и воспламеняется лишь при 260 °С.

В товарном красном фосфоре обычно содержится примесь белого фосфора, а это служит иногда причиной самовозгорания красного фосфора. Этим же объясняется превращение красного фосфора при хранении в плохо закрытых, незапарафиненных банках во влажную массу (белый фосфор окисляется в оксид фосфора (V), а последний образует с влагой воздуха сиропообразную фосфорную кислоту). Красный фосфор применяют в спичечном производстве: на боковую поверхность спичечного коробка намазывают смесь из красного фосфора, толченого стекла и других добавок.

Черный фосфор получают нагреванием белого фосфора при 200 °С и очень высоком давлении. Он также имеет полимерное строение с углом между связями 99°. По внешнему виду и некоторым физическим свойствам черный фосфор похож на графит. Он проводит электрический ток, жирный на ощупь. Черный фосфор весьма инертен и воспламеняется только при 490 °С.

Фосфор — активный неметалл. Однако наиболее энергично протекают реакции с белым фосфором. Фосфор легче всего взаимодействует с кислородом и хлором. При избытке кислорода или хлора образуются соединения фосфора (V), а при недостатке — соединения фосфора (III):

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \qquad 4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$
$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5 \qquad 2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

При нагревании фосфор взаимодействует с металлами, образуя фосфиды:

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2$$

С серой фосфор взаимодействует при нагревании, образуя сульфид фосфора (III), а при избытке серы — сульфид фосфора (V):

$$2P + 3S = P_2S_3; \quad 2P + 5S = P_2S_5$$

Фосфор получают из фосфата кальция, извлекаемого из фосфоритов или апатитов; восстановителем при этом является кокс C, шлакообразователем — кварц или кварцевый песок SiO_2. Процесс получения фосфора можно представить следующей схемой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$
$$\overline{Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO}$$

Образующийся CO и парообразный фосфор поступают в холодильник, где фосфор оседает в виде белого фосфора, а оксид углерода(II) удаляется. Расплавленную массу $CaSiO_3$ (шлак) периодически выпускают из печи. Этот шлак может быть использован для изготовления шлакоблочных кирпичей, технического стекла. Так как при производстве фосфора все продукты удаляются из электрической печи, то процесс является непрерывным. Шихта в печь поступает непрерывно из бункера с помощью шнековой подачи.

Фосфор встречается в природе только в виде соединений. Содержание его в земной коре составляет $12 \cdot 10^{-2}$% (масс.). Наиболее распространенным минералом, содержащим фосфор, является апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$, а из горных пород — фосфориты. Содержание P_2O_5 в фосфоритах колеблется в пределах от 12 до 24% (масс.). Огромные залежи фосфоритов (актюбинские) находятся в Казахстане. В годы Великой Отечественной войны там был построен горнохимический комбинат, обеспечивающий сырьем суперфосфатные заводы хлопководческих районов: Узбекистана, Казахстана и Туркмении. Фосфориты имеются на Украине, в верховьях Камы (вятские фосфориты), на Урале (Стерлитамакское месторождение), в Егорьевске Московской области. Месторождение апатитов (в смеси с алюмосиликатом — нефелином) находится в Хибинах.

Фосфор содержится в растениях, а также в организмах животных и человека (кости, мышечная и нервная ткани, зубная эмаль и др.).

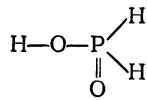
§ 85. Соединения фосфора с водородом. *Гидрид фосфора* PH_3 (*фосфин*) получают действием воды на фосфид кальция:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Подкисление способствует смещению этой реакции в сторону образования фосфина. Фосфин можно также получить нагреванием белого фосфора с концентрированным раствором щелочи:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

Гипофосфит натрия NaH_2PO_2 — соль одноосновной фосфорноватистой кислоты:



Фосфин — бесцветный ядовитый газ с запахом гнилой рыбы; он самовоспламеняется на воздухе:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

Наряду с фосфином часто образуется и другое *соединение фосфора с водородом* — P_2H_4, воспламеняющееся на воздухе еще легче, чем фосфин. Эти свойства соединений PH_3 и P_2H_4 обусловливают появление блуждающих огней на кладбищах и гниющих болотах.

Свойства фосфина как основания выражены гораздо слабее, чем аммиака: водные растворы фосфина (PH_4OH) не проявляют щелочных свойств. Слабое взаимодействие фосфина с водой приводит к тому, что он растворим в воде гораздо хуже аммиака. С очень сильными кислотами фосфин может образовывать соли фосфония:

$$PH_3 + HI = PH_4I; \qquad PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4$$

иодид фосфония — перхлорат фосфония

§ 86. Кислородсодержащие соединения фосфора. Фосфор образует с кислородом оксиды P_2O_3 и P_2O_5. Оксид фосфора (III) получается при медленном окислении фосфора с недостатком кислорода:

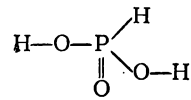
$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Оксид фосфора (III) — белое кристаллическое вещество, *очень ядовитое*. На воздухе при нагревании он окисляется в оксид фосфора (V), в воде растворяется с образованием фосфористой кислоты:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Фосфористая кислота H_3PO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе и хоро-

шо растворимое в воде. В химических реакциях она выступает как средней силы двухосновная кислота:



Соли ее называются *фосфитами*; кислота является сильным восстановителем.

Оксид фосфора(V) P_2O_5 — белые гигроскопические кристаллы. Он получается при сгорании фосфора в избытке кислорода или воздуха:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Оксид фосфора(V) используют для осушки газов и жидкостей, а в отдельных случаях — для отщепления от веществ химически связанной воды. Ему соответствуют три кислоты: мета-, орто- и пирофосфорная. При растворении P_2O_5 в воде вначале образуется *метафосфорная кислота*

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

а при длительном кипячении P_2O_5 с водой — *ортофосфорная кислота*:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

При осторожном прокаливании ортофосфорной кислоты образуется *пирофосфорная кислота*:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Все три кислоты можно представить как соединение молекулы P_2O_5 с различным количеством молекул воды.

Наибольшее применение находит ортофосфорная кислота (или просто фосфорная кислота). Она не ядовита и поэтому применяется в пищевой промышленности для изготовления сиропов.

Поскольку фосфорная кислота трехосновна, то образует средние и кислые соли (*фосфаты* и *гидрофосфаты*), например: Na_3PO_4 — фосфат натрия; Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия и NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия. Различно замещенные фосфаты отличаются друг от друга растворимостью в воде: однозамещенные растворимы в воде, двузамещенные — мало растворимы, а трехзамещенные большей частью нерастворимы в воде.

Соли фосфорной кислоты находят широкое применение в сельском хозяйстве как удобрения, например *суперфосфат*. Эту смесь солей кальция получают обработкой фосфоритов или апатитов рассчитанным количеством технической серной кислоты:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Полезная часть суперфосфата — растворимый в воде дигидрофосфат кальция, хорошо усваиваемый растениями. Сульфат кальция является балластом. Поэтому выгоднее производить двойной суперфосфат. С этой целью сначала получают техническую фосфорную кислоту

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

а затем удобрения:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

В отличие от суперфосфата, двойной суперфосфат практически не содержит балластной примеси.

Кроме суперфосфата хорошим фосфорным удобрением кислых почв служит *преципитат*: его получают нейтрализацией фосфорной кислоты гашеной известью:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O$$

Гидрофосфат кальция $CaHPO_4$ нерастворим в воде, но растворяется в почвенных кислотах.

На кислых почвах в качестве дешевого фосфорного удобрения может быть использована *фосфоритная мука* (обогащенные измельченные фосфориты или апатиты), *костяная мука* [обожженные и измельченные кости животных, содержащие в своем составе фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$].

§ 87. Производство минеральных удобрений. В условиях научно-технической революции в нашей стране уделяется большое внимание химизации сельского хозяйства. Одним из направлений развития сельскохозяйственного производства является рациональное использование фактора повышения плодородия почв.

Рациональное применение удобрений возможно только при увязке его с химией почвы и физиологией растений. Изучение взаимоотношений между растениями, почвой и удобрениями является главной задачей агрономической химии. Основателем этой науки в нашей стране является академик Д. Н. Прянишников. Он писал: «Не только почва оказывает многообразное влияние на растение, но так-

же и растение в свою очередь влияет на почву (накопление органического вещества, обогащение азотом и др.); далее удобрение не только влияет на растение, но и само подвергается его воздействию (например, фосфорит разлагается кислыми выделениями корней люпина); то же и по отношению к удобрениям — они изменяют химический состав почвы, но одновременно сами претерпевают различные изменения под влиянием почвы (таково разложение карбонатов и фосфатов в почвах...)».

С 1964 г. в СССР функционирует государственная агрохимическая служба, занимающаяся разработкой научно обоснованных рекомендаций по распределению и эффективному использованию минеральных удобрений и других химических средств.

На всей территории СССР созданы зональные агрохимические лаборатории, на которые возложено регулярное (один раз в 3—5 лет) агрохимическое обследование всех земель колхозов и совхозов. Почвоведы отбирают образцы почв, в лабораториях их анализируют, по результатам исследования составляют агрохимические картограммы содержания в почве основных элементов питания растений и передают их агрономам колхозов и совхозов. Картограммы служат основой, по которой специалисты зональных лабораторий разрабатывают рекомендации по применению удобрений на каждом поле, под каждую культуру, выращиваемую в колхозе или совхозе. Эти рекомендации предварительно проверяются на практике — как они действуют на урожай и качество сельскохозяйственных культур. Для этого специалисты зональных лабораторий закладывают полевые опыты с внесением разных доз удобрений.

Применение минеральных удобрений на научной основе по рекомендациям зональных агрохимических лабораторий в сочетании с передовой агротехникой позволяет резко повысить эффективность всех видов удобрений.

Планом одиннадцатой пятилетки предусмотрено довести выпуск минеральных удобрений в 1985 г. до 150—155 млн. т в условных единицах (36—37 млн. т в пересчете на 100%-ное содержание питательных веществ) и осуществлять поставку калийных удобрений сельскому хозяйству только в гранулированном и крупнокристаллическом виде.

Известно, что с уборкой урожая большая часть азота, фосфора, калия (основных питательных элементов растения) извлекается из почвы. Это порождает необходимость пополнения почвы питательными элементами в виде минеральных удобрений. О питательной ценности минеральных удобрений судят по процентному содержанию в них N, P_2O_5, K_2O, CaO и т. д.

Состав минеральных удобрений весьма разнообразный. Их можно условно разделить на 2 группы: простые и комплексные. К *простым* относятся удобрения, содержащие только один питательный элемент — азот, калий, фосфор. *Комплексные* удобрения характеризуются содержанием нескольких питательных элементов

в соответствии с требованиями отдельных видов растений и почвенно-климатическими условиями. Простые удобрения по химическому составу подразделяются на *азотные*, *фосфорные* и *калийные* удобрения; состав их приведен в табл. 22.

Состав [в % (масс.)] комплексных удобрений представлен ниже:

	N	P_2O_5	K_2O
Аммофос (дигидрофосфат аммония) $NH_4H_2PO_4$	10—12	58	
Диаммофос (гидрофосфат аммония) $(NH_4)_2HPO_4$	21	53	
Калийная селитра (нитрат калия) KNO_3	13,5		46,5
Нитрофоска (азотно-фосфорно-калийное удобрение)	12	12	12

Основой для производства азотных удобрений служат аммиак, азотная кислота и ее соли. Например, аммиачную селитру получают нейтрализацией 50—60%-ной азотной кислоты газообразным аммиаком

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 + 149{,}5\ кДж$$

известково-аммиачную селитру — из смеси 94—95%-ного плава аммиачной селитры и тонко размолотого известняка

$$2NH_4NO_3 + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + Ca(NO_3)_2$$

аммиакаты — путем растворения жидким аммиаком аммиачной и кальциевой селитры.

Сырьем для производства фосфорных удобрений служат фосфориты и апатиты, главной составной частью которых является фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. В процессе их химической обработки фосфат кальция, практически нерастворимый в воде, превращается в гидро- и дигидрофосфаты кальция — $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2$, — легко усваиваемые растениями (см. стр. 329).

Для производства калийных удобрений в качестве сырья используют природные минералы — каинит, карналлит и сильвинит. Например, отделение KCl от NaCl в сильвините осуществляется путем обработки последнего горячей водой. Растворимость хлорида калия при 100 °С значительно выше, чем при 0 °С, а для хлорида натрия она в этом интервале температур почти не изменяется.

Таблица 22

Минеральные удобрения, их состав

Название удобрения	Химический состав	Содержание элементов питания, % масс.
Азотные удобрения (элемент питания — азот)		
Аммиачная селитра (нитрат аммония)	NH_4NO_3	35
Известково-аммичная селитра	$CaCO_3 + NH_4NO_3$	15,6
Сульфат-нитрат аммония (сульфонитрат)	NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$ $(NH_4)_2SO_4$	25,5—26,5
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	20,5—21
Хлорид аммония	NH_4Cl	26,5
Гидрокарбонат аммония	NH_4HCO_3	17,7
Аммиак жидкий	NH_3	82,3
Натриевая селитра (нитрат натрия)	$NaNO_3$	16,5
Кальциевая селитра (нитрат кальция	$Ca(NO_3)_2$	17
Мочевина (карбамид)	$CO(NH_2)_2$	46,6
Цианамид кальция	$CaCN_2$	35
Карбамидоформ	$CO(NH_2)_2 + CH_2O$	31
Аммиачная вода	$NH_3 + H_2O$	16—20
Аммиакат	$NH_4NO_3 + NH_3$ $CO(NH_2)_2 + NH_3$ $Ca(NO_3)_2 + NH_3$	45
Фосфорные удобрения (элемент питания — P_2O_5)		
Суперфосфат порошковидный	$Ca(H_2PO_4)_2$	14—19
» гранулированный	$Ca(H_2PO_4)_2$	19,5—22
» концентрированный	$Ca(H_2PO_4)_2$	45—48
Преципитат (гидрофосфат кальция)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	25—35
Фосфоритная мука	$Ca_3(PO_4)_2$	22—30
Калийные удобрения (элемент питания — K_2O)		
Хлорид калия	KCl	63,2
Сильвинит	$KCl \cdot NaCl$	12—15
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	12—13
Каинит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	8—12
Сульфат калия	K_2SO_4	49—52
Поташ	K_2CO_3	58

Производство аммофоса основано на насыщении аммиаком фосфорной кислоты в эквимолекулярных количествах:

$$NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow NH_4H_2PO_4$$

При избытке аммиака получается диаммофос:

$$2NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4$$

Большое разнообразие производимых минеральных удобрений позволяет эффективно применять их в строгом соответствии с составом почвы и с учетом культуры, выращиваемой в колхозе или совхозе.

МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

§ 88. Общая характеристика. Элементы в природе. Несмотря на то, что электронная конфигурация атомов мышьяка, сурьмы и висмута сходна с электронной конфигурацией атомов азота и фосфора (см. табл. 20), по ряду свойств эти элементы заметно отличаются. Как видно из данных табл. 20, с увеличением размеров атомов уменьшается энергия ионизации. Это значит, что связь электронов наружного энергетического уровня с ядром у атомов ослабевает, что приводит к ослаблению неметаллических и усилению металлических свойств в ряду N—P—As—Sb—Bi.

Характерными степенями окисления As, Sb и Bi являются —3, +3 и +5, причем висмут преимущественно образует соединения со степенью окисления +3.

Содержание As, Sb и Bi в земной коре невелико; эти элементы встречаются преимущественно в виде сульфидов: FeAsS — арсенопирит, As_2S_3 — аурипигмент, AsS — реальгар, Sb_2S_3 — антимонит, Bi_2S_3 — висмутин. В свободном состоянии мышьяк, сурьму и висмут получают из сернистых руд прокаливанием на воздухе с последующим восстановлением полученных оксидов углем:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2; \qquad Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

§ 89. Мышьяк и его соединения. Известны три модификации мышьяка: *серый*, или *металлический* (плотность 5700 кг/м^3), *черный* (плотность 4700 кг/м^3) и *желтый* (плотность 2080 кг/м^3). Наиболее устойчив в обычных условиях серый мышьяк — кристаллы с металлическим

блеском. Он проводит теплоту и электричество. При нагревании (без доступа воздуха) до 610 °С серый мышьяк возгоняется.

Плотность паров мышьяка ниже 800 °С отвечает молекулярной формуле As_4, выше 1700 °С — As_2. До 2000 °С пары мышьяка представляют собой равновесную смесь, состоящую из молекул As_4, As_2 и As, а выше 2000 °С существуют лишь одноатомные молекулы мышьяка.

Желтый мышьяк имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы As_4. На воздухе желтый мышьяк (подобно фосфору) легко окисляется. При возгонке серого мышьяка в струе водорода образуется аморфный черный мышьяк: последний не окисляется на воздухе, но при 285 °С переходит в серый мышьяк. Получают мышьяк чаще всего из мышьякового колчедана, содержащего минерал арсенопирит FeAsS, путем прокаливания последнего без доступа воздуха:

$$4FeAsS = 4FeS + As_4$$

Полученный мышьяк возгоняют и собирают в специальных приемниках.

При нормальных условиях серый мышьяк на воздухе сравнительно устойчив (окисляется лишь слегка с поверхности), а при нагревании сгорает с образованием As_2O_3. В сосуде с хлором мышьяк загорается, образуя $AsCl_3$. Мышьяк взаимодействует со многими металлами и неметаллами. При взаимодействии с металлами он образует *арсениды*:

$$3Mg + 2As = Mg_3As_2$$

Арсениды разлагаются кислотами с образованием *арсина* (*гидрида мышьяка*):

$$Mg_3As_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2AsH_3$$

Арсин можно также получить по реакции:

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O$$

Арсин — бесцветный газ с запахом чеснока, очень ядовит; при нагревании до 230 °С разлагается на элементы. Он отличается от аммиака тем, что не взаимодействует ни с водой, ни с кислотами.

С кислородом мышьяк образует два оксида As_2O_3 и As_2O_5. *Оксид мышьяка* (III) получается при горении мышьяка и при обжиге руд, содержащих мышьяк. As_2O_3 — *белое кристаллическое вещество, возгоняющееся при нагревании, сильный яд.* As_2O_3 мало растворим в воде, он взаимодействует с водой, образуя мышьяковистую кислоту:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

Мышьяковистая кислота — слабая и в свободном состоянии неизвестна. При растворении As_2O_3 в воде устанавливается подвижное равновесие между орто- и метамышьяковистой кислотами:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2$$

Известны соли мышьяковистой кислоты (*арсениты*), образующиеся при взаимодействии As_2O_3 со щелочами:

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

В водных растворах арсениты гидролизуются.

Оксид мышьяка (III) проявляет амфотерные свойства, он взаимодействует с соляной кислотой, но только с концентрированной:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Кислотные свойства у As_2O_3 все же преобладают над основными. Соединения мышьяка в степени окисления +3 являются восстановителями и окисляются до соединений со степенью окисления +5. Так, мышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают при окислении As_2O_3 концентрированной азотной кислотой:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

Мышьяковая кислота — белое кристаллическое вещество, гигроскопична, хорошо растворяется в воде, является слабой кислотой ($K_1 = 5{,}62 \cdot 10^{-2}$). Она образует соли (*арсенаты*), сходные по своим свойствам с соответствующими фосфатами. В отличие от ортофосфорной кислоты ортомышьяковая кислота H_3AsO_4 проявляет окислительные свойства, например окисляет SO_2 в SO_3, а I^- в I_2. Кроме ортомышьяковой кислоты, известны *метамышьяковая* $HAsO_3$ и *двумышьяковая* $H_4As_2O_7$ кислоты.

Для мышьяка весьма характерны сернистые соединения As_2S_3 и As_2S_5, которые могут быть получены при взаимодействии арсенитов и арсенатов с сульфидами щелочных металлов:

$$2Na_3AsO_3 + 3Na_2S + 6H_2O = As_2S_3 + 12NaOH$$
$$2Na_3AsO_4 + 5Na_2S + 8H_2O = As_2S_5 + 16NaOH$$

Сульфиды мышьяка нерастворимы в концентрированной серной кислоте, но растворяются в концентрированной азотной кислоте:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

При взаимодействии с сульфидами щелочных металлов или с сульфидами аммония сульфиды мышьяка дают соответствующие *соли тиокислот*:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{тиоарсенит аммония}}{2(NH_4)_3AsS_3}$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{тиоарсенат аммония}}{2(NH_4)_3AsS_4}$$

Соли тиомышьяковистой и тиомышьяковой кислот устойчивы, однако сами кислоты неустойчивы и в водных растворах разлагаются:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 + 3H_2S$$
$$2H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3H_2S$$

Поэтому при подкислении растворов солей тиокислот выделяется в осадок соответствующий сульфид:

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

Мышьяк в небольших количествах вводят в сплавы цветных металлов для придания им твердости и стойкости против коррозии. Гораздо большее значение имеют соединения мышьяка, используемые в медицине и сельском хозяйстве. Несмотря на то, что мышьяк и все его соединения ядовиты, крайне малые дозы мышьяковистых соединений оказывают благотворное влияние на живые организмы. При употреблении малых количеств солей мышьяковой и мышьяковистой кислот повышаются аппетит и усвоение азотистых и фосфорных соединений, наступает общее укрепление организма и особенно

нервной системы. Многие лекарственные препараты содержат в своем составе мышьяк (новарсенол, сальварсан и другие). Соли мышьяковой и мышьяковистой кислот служат также для защиты растений от вредителей (инсектициды), от болезней (фунгициды) и для уничтожения сорняков (гербициды). Для этих целей, в частности, используют: гидроарсенит натрия Na_2HAsO_3, гидроарсенит кальция $CaHAsO_3$, арсенат натрия $Na_3AsO_4 \cdot 2H_2O$, гидроарсенат кальция $CaHAsO_4$. Некоторые мышьяковистые соединения могут быть использованы в качестве боевых отравляющих веществ.

§ 90. Сурьма, висмут и их соединения. Сурьма — белый, хрупкий металл с плотностью 6680 кг/м^3. Висмут — металл с красноватым отливом, хрупкий, легкоплавкий (температура его плавления 271 °С.) Сурьма легко соединяется с хлором с выделением большого количества теплоты, образуя *хлориды* $SbCl_3$ и $SbCl_5$. Порошкообразный висмут соединяется с хлором со вспышкой. Подобно гидриду мышьяка, *гидрид сурьмы* (*стибин*) может быть получен при восстановлении сурьмянистых соединений атомарным водородом:

$$Sb_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2SbH_3 + 3H_2O + 6ZnSO_4$$

Стибин менее устойчив, чем арсин, и разлагается уже при комнатной температуре; висмут с водородом образует еще более нестойкий *висмутин* BiH_3. Последний получают действием соляной кислоты на сплав висмута с магнием. На воздухе при обычной температуре сурьма и висмут не изменяются. При нагревании сурьма сгорает, образуя *оксид сурьмы*(III) Sb_2O_3 — твердое белое вещество. Висмут только при сильном накаливании окисляется до *оксида висмута*(III) Bi_2O_3 желтого цвета.

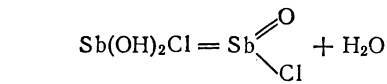
Sb_2O_3, проявляя амфотерные свойства, взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами:

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$
$$Sb_2O_3 + 2KOH = 2KSbO_2 + H_2O$$

Соли метасурьмянистой кислоты $HSbO_2$ и соли с Sb^{3+} в качестве катиона, образованные слабым основанием $Sb(OH)_3$, гидролизуются водой:

$$NaSbO_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HSbO_2 \xrightleftarrows{H_2O} NaOH + Sb(OH)_3$$
$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Хлорид антимонила $Sb(OH)_2Cl$ неустойчив и разлагается:



Поскольку $NaSbO_2$ гидролизуется значительно сильнее, чем $SbCl_3$. то основные свойства у Sb_2O_3 преобладают над кислотными.

Bi_2O_3 взаимодействует только с кислотами и, следовательно, проявляет только основные свойства:

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 не растворяются в воде. Соответствующие им *гидроксиды* $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ — твердые вещества белого цвета, также не растворяются в воде и получаются при взаимодействии растворов солей сурьмы и висмута со щелочами:

$$SbCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Sb(OH)_3\downarrow$$
$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = 3NaNO_3 + Bi(OH)_3\downarrow$$

Гидроксид висмута(III) — очень слабое основание. Поэтому соли висмута(III) легко подвергаются гидролизу, переходя в основные соли, мало растворимые в воде:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows Bi(OH)(NO_3)_2 + HNO_3$$

Известны *оксид сурьмы*(V) Sb_2O_5 — твердое желтое вещество, почти нерастворимое в воде, и *оксид висмута*(V) Bi_2O_5 — коричнево-красноватого цвета. Оксиду сурьмы(V) соответствуют кислоты: *метасурьмяная* $HSbO_3$, *ортосурьмяная* H_3SbO_4 и *двусурьмяная* $H_4Sb_2O_7$. Оксиду висмута(V) отвечают крайне неустойчивые *висмутовые кислоты* $HBiO_3$ и H_3BiO_4. Соли последних, называемые *висмутатами*, образуются при действии сильных окислителей (например, Cl_2, $NaClO$) на гидроксид или оксид висмута(III) в щелочной среде. Висмутаты являются очень сильными окислителями: так, в кислой среде они окисляют Mn^{2+} до MnO_4^-:

$$10KBiO_3 + 14H_2SO_4 + 4MnSO_4 =$$
$$= 3K_2SO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 4KMnO_4 + 14H_2O$$

Сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 по свойствам похожи на соответствующие соединения мышьяка. Для сурьмы также характерны *соли тиокислот*, например Na_3SbS_3 и Na_3SbS_4. *Тиосурьмянистая* и *тиосурьмяная кислоты* неустойчивы и разлагаются с образованием соответствующих сульфидов и сероводорода.

Висмут образует только один сульфид — Bi_2S_3.

Таким образом, сульфиды мышьяка и сурьмы могут быть отделены от сульфидов висмута путем растворения первых двух в сульфидах щелочных металлов или в сульфиде аммония.

Сурьму используют в качестве добавки при изготовлении сплавов для повышения их твердости. Сплавы сурьмы с оловом, свинцом и медью (к которым иногда добавляют цинк и висмут) служат для изготовления вкладышей подшипников. Сплавы с содержанием 6—22% (масс.) сурьмы называются *баббитами*. Они, обладая достаточной твердостью, большим сопротивлением истиранию, высокой коррозионной стойкостью, применяются в станкостроении, на железнодорожном и автомобильном транспорте. Сплав, отвечающий составу [в % (масс.)]: Pb — 82, Sn — 3 и Sb — 1,5, хорошо заполняет формы при изготовлении шрифтов (благодаря способности расширяться при затвердевании). Сурьму добавляют и к свинцу, идущему на изготовление шрапнели и пуль, а также к свинцу, используемому для изготовления оболочек телеграфных, телефонных и электрических кабелей, пластин аккумуляторов.

Из соединений сурьмы практическое значение имеют:

сульфид сурьмы (III) Sb_2S_3 — в производстве спичек и в пиротехнике;

сульфид сурьмы (V) Sb_2S_5 — для вулканизации каучука; резина, в состав которой входит Sb_2S_5, имеет красный цвет и обладает высокой эластичностью;

оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 — в производстве огнеупорных красок и тканей.

Висмут в основном служит для изготовления легкоплавких сплавов. Многие сплавы висмута при низких температурах приобретают *свойство сверхпроводимости*.

Из соединений висмута чаще всего используют *оксид висмута* (III) Bi_2O_3:

для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний;

в качестве катализатора в производстве полимеров;

в производстве эмалей, фарфора и стекла — в качестве флюса, понижающего температуру плавления смеси соединений, из которой они образуются.

Соли висмута используют в различных областях, например в производстве перламутровой губной помады, красок для дорожных знаков и т. д.

Глава XI

УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, БОР

§ 91. Общая характеристика элементов. Углерод и кремний входят в состав главной подгруппы IV группы периодической системы. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном слое $2s$- и $2p$-электроны, способные к образованию химических связей (табл. 23).

Таблица 23

Некоторые свойства атомов углерода, кремния, бора

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус атома, нм	Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
C	6	$1s^2\,2s^2\,2p^2$	0,0914	1088	2,5
Si	14	$2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^2$	0,132	787	1,8
B	5	$1s^2\,2s^2\,2p^1$	0,098	799	2,0

В зависимости от условий и природы партнера в образовании связей участвуют p-электроны или s- и p-электроны одновременно. Углерод и кремний не образуют отрицательно заряженных ионов вследствие малого сродства их атомов к электрону. Они не склонны также и к образованию положительных ионов из-за большой энергии ионизации. Характерной особенностью углерода и кремния является их способность взаимодействовать со многими элементами, образуя соединения с ковалентными связями.

В данной главе рассматривается также элемент бор, относящийся к главной подгруппе III группы периодической системы. Он отличается от углерода и кремния электронной конфигурацией, но обнаруживает большее сходство с кремнием, чем с алюминием.

УГЛЕРОД

§ 92. Углерод в природе. По содержанию в земной коре углерод уступает многим элементам. Из общего числа атомов земной коры на долю углерода приходится лишь 0,14%. Масса углерода составляет 0,35% массы земной коры. Тем не менее значение углерода огромно из-за его исключительной роли в живой природе. Соединения углерода являются основой растительных и животных организмов; он входит в состав *каменного угля*, *нефти*, *природных газов*, а также многих минералов с общей формулой $MeCO_3$ (Me — двухвалентный металл). К таким минералам относятся: *доломит* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, *магнезит* $MgCO_3$, *сидерит* $FeCO_3$, *малахит* $(CuOH)_2CO_3$. Углерод в виде $CaCO_3$ входит в состав таких горных пород, как *мел*, *мрамор*, *известняк*. Углерод является составной частью и *гидрокарбонатов кальция* $Ca(HCO_3)_2$ и *магния* $Mg(HCO_3)_2$, содержащихся в растворенном состоянии во многих природных водах. В виде *оксида углерода*(IV) (*углекислого газа*) углерод присутствует в воздухе.

На земле нет ни одного элемента, который мог бы образовать такое огромное число соединений (более трех миллионов), как углерод, что обусловлено склонностью его образовывать линейные, разветвленные и циклические гомоцепи. Изучением многочисленных соединений углерода занимается органическая химия.

В свободном состоянии в природе углерод встречается в виде двух аллотропических модификаций — графита и алмаза.

Древесный уголь или кокс, имеющие аморфное строение, нельзя рассматривать как аллотропические модификации углерода, поскольку они являются сложными органическими соединениями (хотя главной их составной частью является углерод).

Алмаз (в переводе с арабского означает «твердейший») — самое твердое из всех природных веществ с плотностью 3500 кг/м^3. Он сильно преломляет и рассеивает световые лучи, не обладает электрической проводимостью, плохо проводит теплоту. Тугоплавок и заметно испаряется при температуре белого каления. Устойчив к действию кислот и щелочей. Размер природных алмазов колеблется от микроскопических зерен до весьма крупных кристаллов массой в сотни и тысячи каратов (1 карат равен 0,2 грамма). Крупные кристаллы

с массой свыше 100 каратов встречаются редко. Масса добываемых алмазов большей частью колеблется в пределах 0,1—1 карата.

Самый крупный в мире алмаз массой в 3106 каратов (620 г) найден в 1905 г. в Южной Африке. Из него было сделано 105 бриллиантов. Ранее (1893 г.) там же найден алмаз в 971,5 карата. Позже (1934 г.) там же найден алмаз в 726 каратов. Из них также были изготовлены бриллианты различной величины.

Цвет и прозрачность алмазов различны. Встречаются алмазы от бесцветных до темных (белые, голубые, зеленые, желтоватые, коричневые, красноватые, темно-серые). В зависимости от качества кристаллов (размера, формы, цвета, числа и вида дефектов) и назначения различают два вида алмазов: ювелирные и технические.

К ювелирным относятся природные алмазы совершенной формы, высокой прозрачности, без трещин, включений и других дефектов. Им придается путем огранки (обработки алмазным порошком) такая форма, чтобы наиболее полно проявлялись оптические свойства алмаза: высокий коэффициент преломления и сильное рассеяние света. Ограненные алмазы называются бриллиантами. К техническим относятся все прочие добываемые алмазы вне зависимости от их качества и размеров.

Впервые в России алмазы обнаружены на Среднем Урале в 1829 г. За годы Советской власти выявлены новые месторождения алмазов в том числе россыпи с высококачественными алмазами.

В настоящее время все чаще в промышленности изготовляют инструменты с режущей частью преимущественно из синтетических или природных алмазов. К ним относятся: шлифовальные круги и бруски, резцы и фрезы с алмазными пластинками, буровой инструмент (алмазное долото буровое, алмазные коронки буровые для проходки твердых пород). Применение инструментов с алмазонесущей рабочей частью в промышленности сокращает стоимость изделий вследствие повышения стойкости инструмента, улучшения качества обработки, увеличения надежности и долговечности изделий, роста производительности труда. Кроме того, используют алмазные пасты — главным образом для притирки деталей и доводки поверхностей (тонкой заточки токарных резцов, сделанных из твердых режущих материалов). Добыча природных алмазов давно перестала удовлетворять непрерывно растущий спрос промышленности на алмазы. В настоящее время, наряду с природными алмазами, применяют и синтетические.

В СССР алмазы впервые синтезированы в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством академика Л. Ф. Верещагина.

Превращение графита (часто встречающегося в природе) в алмаз требует высокого давления (1000 МПа) и температуры свыше 2500 °С, а также использования некоторых металлов (например, железа, никеля и их сплавов), способствующих разрушению или деформации кристаллической решетки графита или снижающих энергию, необходимую для перестройки кристаллической решетки.

В зависимости от условий синтеза можно получать кристаллы различных размеров (до 4 мм) с разной степенью чистоты.

В СССР с 1965 г. выпускают технические синтетические алмазы обыкновенной, повышенной и высокой прочности.

По физическим свойствам *графит* резко отличается от алмаза. Он представляет собой серовато-черную жирную на ощупь массу с плотностью 2200 кг/м^3. В отличие от алмаза графит очень мягок — легко царапается ногтем и при трении оставляет черные полосы на бумаге. Он хорошо проводит теплоту и электрический ток, подобно металлам не пропускает света, отражая его от своей поверхности. В СССР большие залежи графита находятся на Алтае, в Сибири и на Украине.

Многообразие свойств графита делает его пригодным в различных областях промышленности. Так, благодаря химической инертности и электрической проводимости графит является хорошим электродом. Способность графита к стиранию (отделению от него тонких чешуек) используют в производстве карандашей и смазочных материалов. Вследствие тугоплавкости графита (он почти не испаряется даже при температуре белого каления) его в смеси с глиной применяют для изготовления огнеупорных тиглей, необходимых при плавлении металлов.

Наряду с природным графитом промышленность потребляет в больших количествах искусственный графит, отличающийся высокой степенью чистоты и легкостью, и потому ценящийся выше природного. Его, в частности, применяют в качестве эффективного замедлителя быстрых нейтронов (см. стр. 449). Синтетический графит получают путем прокаливания смеси песка и измельченного антрацита или кокса в особых электрических печах.

Отличие в свойствах алмаза и графита обусловлено различной структурой их кристаллов. При помощи рентгеновских лучей удалось установить порядок расположения атомов углерода в кристаллах этих веществ. Оказалось, что в кристаллах алмаза все атомы углерода расположены на одинаковых расстояниях (0,1545 нм) один от другого (см. рис. 1, *а*, стр. 12). Каждый атом находится в центре правильного тетраэдра и соединен

непосредственно ковалентными связями (sp^3-гибридизация) с четырьмя соседними атомами углерода, которые находятся в вершинах этого тетраэдра. Такая структура алмаза, наличие только прочных ковалентных σ-связей обусловливает его большую твердость, а также отсутствие свободных электронов, т. е. электронной проводимости.

Совершенно иное — плоско-сетчатое строение имеет графит (см. рис. 1, *б*). Кристаллы графита сложены из атомов углерода, но силы сцепления между ними неодинаковы. Атомы углерода, лежащие в одной плоскости, соединены прочными ковалентными связями в шестиугольники правильной формы с общими гранями. Таких шестиугольников в одной плоскости много. Расстояние между соседними плоскостями в кристалле графита (0,34 нм) больше расстояния между соседними атомами углерода в одной плоскости (0,1415 нм) в 2,5 раза, вследствие чего связь между атомами углерода в одной плоскости гораздо прочнее, чем связь между атомами углерода, находящимися в различных плоскостях. Поэтому достаточно незначительного усилия, чтобы расщепить графитовый кристалл на отдельные чешуйки. Значительно труднее разрушить связь между атомами углерода в одной плоскости. Отсюда высокая химическая стойкость графита — на него не действуют даже горячие щелочи и кислоты, кроме дымящей азотной кислоты. Графит термостоек. При 3700 °С он начинает возгоняться. Его можно расплавить при 3800—3900 °С под давлением 10,5 МПа. На высокой термостойкости графита основано применение его в качестве смазочного материала в машинах, работающих при высокой температуре.

В кристаллической решетке графита каждый атом углерода связан только с тремя соседними атомами. Эта связь осуществляется тремя электронами, находящимися на sp^2-гибридных орбиталях. Четвертый же электрон у каждого атома углерода не локализован, что и обусловливает хорошую электрическую проводимость графита. Существование аллотропических модификаций углерода в природе находится в соответствии с гибридными состояниями углерода: sp^3 и sp^2.

Аллотропическое видоизменение углерода (простое вещество), отвечающее возможному *sp*-гибридному состоянию углерода, в природе не найдено, оно выделено советскими учеными В. В. Корша-

ком, А.М. Сладковым и В. И. Касаточкиным при каталитическом окислении ацетилена C_2H_2 и названо *карбином*. Это — черный мелкокристаллический порошок, обладающий полупроводниковыми свойствами. Под действием света его электрическая проводимость значительно возрастает, поэтому он может служить для изготовления фотоэлементов. При нагревании до 2300 °С карбин превращается в графит. Карбин имеет линейную структуру $=C=C=C=C=$, причем каждый атом углерода образует с двумя соседними атомами углерода по 2σ и π-связи. В зависимости от гибридного состояния углерода изменяется длина связи между его атомами: она последовательно уменьшается в ряду алмаз — графит — карбин и составляет 0,1545, 0,1415 и 0,1284 нм соответственно.

§ 93. Уголь. Адсорбция на угле. Сажа. Среди полезных ископаемых, богатых углеродом, важную роль для современной промышленности играют угли. Они представляют собой окаменевшие остатки растений и животных, находившихся на нашей планете в отдаленные периоды ее существования. Различают три вида ископаемых углей: *антрацит*, *каменный* и *бурый*. Из них наибольшим содержанием углерода характеризуется антрацит [95% (масс.)] и наименьшим — бурый уголь [65—70% (масс.)]. Ископаемые угли используют как топливо, для переработки в более ценные виды топлива — кокс, жидкое и газообразное топливо. Кроме того, каменный уголь является сырьем для получения ряда ценных химических соединений. В снабжении нашей страны топливом и электроэнергией (в том числе и восточных районов) уголь начинает играть все возрастающую роль. Планом одиннадцатой пятилетки предусмотрено обеспечить добычу угля в 1985 г. в количестве 770—800 млн. т.

При нагревании древесины без доступа воздуха выделяются летучие соединения и остается твердый остаток — *древесный уголь*. В древесном угле, часто называемом *аморфным углеродом*, химическая связь между атомами углерода такая же, как и в графите, но кристаллики очень мелкие и расположены беспорядочно. Он имеет большую поверхность благодаря значительному числу мельчайших пустот и каналов.

Наиболее примечательным свойством угля является его способность поглощать (*адсорбировать*) газы, пары, красящие и пахучие вещества из растворов. Вещества, на поверхности которых происходит поглощение других веществ, называются *адсорбентами*. Адсорбционная способность веществ объясняется особыми условиями

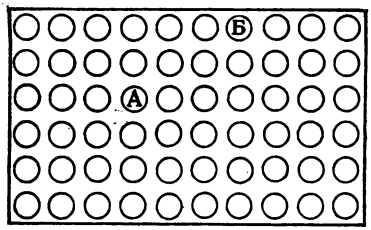


Рис. 66. Адсорбционная способность поверхностных частиц.

в которых находятся частицы на их поверхности. Если внутри вещества все силы, действующие между частицами, взаимно уравновешены, то на поверхности в равновесии находятся только те силы, которые направлены внутрь вещества (сравните условия частиц А и Б на рис. 66). Вследствие этого у поверхности адсорбента создается силовое поле, благодаря которому и притягиваются частицы газа или раствора к поглотителю.

Адсорбционные свойства определяются природой адсорбента, расположением частиц на его поверхности и размером последней. Адсорбент способен поглощать тем большее количество вещества, чем больше его поверхность; последняя зависит от степени измельчения адсорбента (принимая, что частицы адсорбента имеют форму куба):

Длина ребра куба, мм	Число кубиков в 1 см^3	Общая поверхность, см^2
10	1	6
1	10^3	60
0,1	10^6	600
0,01	10^9	6000

Длина ребра куба, мкм	Число кубиков в 1 см^3	Общая поверхность, м^2
1	10^{12}	6
10^{-3}	10^{21}	6 000
10^{-4}	10^{24}	60 000

В отдельных случаях вслед за адсорбцией происходит растворение адсорбированного вещества в поглотителе, т. е. переход его с поверхности внутрь адсорбента (*абсорбция*). В совокупности такой процесс называется *сорбцией*. Обратное выделение сорбированного вещества в окружающую среду называется *десорбцией*.

Адсорбция — обратимый процесс. Адсорбированные молекулы отрываются от поверхности и переходят в окружающую среду, а на их место поступают новые молекулы. В результате устанавливается равновесие, при котором в единицу времени поверхностью поглощается столько молекул, сколько покидает ее. Положение этого равновесия зависит от концентрации поглощаемого вещества и температуры. С увеличением концентрации абсолютное число адсорбированных молекул

растет. Адсорбция сопровождается выделением теплоты, поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры равновесие смещается в сторону десорбции. Наоборот, с понижением температуры равновесие смещается в сторону увеличения числа адсорбированных молекул.

Несмотря на пористое строение древесного угля, адсорбционная способность его невелика, так как поры большей частью забиты продуктами разложения древесины. Для освобождения пор от смолистых веществ древесный уголь (обычно березовый) прокаливают в струе водяного пара и получают *активный уголь*. Суммарная поверхность всех пор в 1 г активного угля может доходить до 1000 м^2. В табл. 24 приведены количества различных газов, адсорбируемых 1 г активного угля при 15 °С и нормальном давлении. Как видно из данных табл. 24, адсорбционная способность активного угля мала для трудно сжижающихся газов (H_2, O_2, CH_4) и достаточно велика для газов, которые легко сжижаются (SO_2, Cl_2, NH_3).

Таблица 24

Адсорбция газов активным углем

Адсорбируемое вещество	Температура кипения, °С	Количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента, см^3	Адсорбируемое вещество	Температура кипения, °С	Количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента, см^3
SO_2	—10,1	380	CO_2	—78,5	47,6
Cl_2	—34,1	235	CH_4	—161,6	16,2
NH_3	—33,5	181	O_2	—183	8,2
H_2S	—60,8	99	H_2	—252,8	4,7

Адсорбционную способность древесного угля широко используют на практике. Активный уголь в противогазах поглощает многие отравляющие вещества (хлор, фосген, иприт и др.); в нефтяной промышленности активным углем улавливают пары бензина из природных нефтяных газов; на сахарных заводах окрашенные сиропы обесцвечивают, обрабатывая их активным углем (последний поглощает красящие пигменты); винный спирт

очищают от ядовитых примесей (сивушных масел) фильтрованием через уголь.

Высокой адсорбционной способностью отличаются угли, получаемые при обугливании животных остатков. Например, *костяной уголь* получают при сухой перегонке (нагревание без доступа воздуха) обезжиренных костей животных. Он содержит от 7 до 11% (масс.) углерода и около 80% (масс.) фосфата кальция. Костяной уголь используют для обесцвечивания окрашенных растворов, а также в медицине для поглощения некоторых ядовитых веществ, попавших в организм человека.

Заслуживает внимания еще одна разновидность угля — технический углерод или *сажа*. Это — порошкообразное вещество черного цвета. Сажа образуется при сжигании многих органических веществ при недостатке воздуха. В этих условиях не весь углерод окисляется до CO_2; значительная часть его выделяется в свободном виде. Так, пламя ацетилена, керосина, бензола, горящих на воздухе, коптит. Если пламя направить на холодную поверхность, то на ней осаждается слой сажи.

В промышленности сажу получают термическим разложением метана, являющегося составной частью природного газа:

$$CH_4 = C + 2H_2\uparrow$$

Сажу также можно получить сжиганием смолы, скипидара и других веществ с большим содержанием углерода при ограниченном доступе воздуха.

Сажа служит для изготовления типографских и малярных красок, а также красок для кож. В больших количествах ее используют в качестве наполнителя резины.

94. Химические свойства углерода. В обычных условиях углерод (особенно алмаз) весьма инертен и вступает в реакции только с очень энергичными окислителями. При нагревании химическая активность углерода повышается. В аморфном виде уголь и кокс легко горят на воздухе, образуя оксид углерода(IV) CO_2. При недостатке кислорода углерод окисляется только до *оксида углерода*(II) CO. Алмаз способен гореть лишь в чистом кислороде при 700—800 °С. На способности углерода окисляться основано использование угля для восстановления многих металлов из их оксидов.

При высокой температуре углерод соединяется с серой, образуя *сероуглерод*:

$$C + 2S = CS_2$$

В промышленности сероуглерод получают пропусканием паров серы через слой раскаленного угля. Сероуглерод — низкокипящая жидкость ($t_{кип} = 46\,°C$), почти нерастворим в воде, но является хорошим растворителем для жиров, смол, серы, фосфора и иода.

С галогенами углерод непосредственно не соединяется (за исключением фтора). Эти соединения получают косвенным путем. Так, тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) CCl_4 получают пропусканием хлора через сероуглерод при 60 °С в присутствии катализатора FeS:

$$CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S$$

Тетрахлорметан — бесцветная жидкость ($t_{кип}=77\,°C$), почти нерастворим в воде, но является хорошим растворителем жиров, масел, смол и красок.

При высоких температурах углерод непосредственно соединяется с азотом, образуя *бесцветный ядовитый газ — дициан*:

$$2C + N_2 = C_2N_2 \quad \text{или} \quad (CN)_2$$

Дициан имеет линейную структуру $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$. Он хорошо растворим в воде, медленно гидролизуется:

$$(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$$

оксалат аммония

При взаимодействии дициана с водородом получается циановодород, обладающий кислотными свойствами и называемый синильной кислотой:

$$(CN)_2 + H_2 = 2HCN$$

Синильная кислота — бесцветная низкокипящая жидкость ($t_{кип} = 25\,°C$) *с характерным запахом, очень ядовита.* Синильная кислота — слабый электролит ($K_д = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$). Соли синильной кислоты называются *цианидами.* На практике чаще всего применяют цианид калия KCN — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. На воздухе в присутствии CO_2 и водяных паров цианид калия разлагается, поскольку угольная кислота сильнее синильной кислоты и вытесняет ее из соли:

$$KCN + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HCN$$

Цианиды легко гидролизуются с образованием ядовитой синильной кислоты:

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^-$$

Водные растворы цианидов калия и натрия в присутствии кислорода воздуха способны растворять золото и серебро. На этом основано их применение для извлечения золота из руды:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

С металлами углерод реагирует при высоких температурах, образуя *карбиды*. Последние могут быть получены также при взаимодействии угля с оксидами металлов. На практике часто применяется карбид кальция, получаемый накаливанием угля с негашеной известью:

$$3C + CaO = CaC_2 + CO$$

§ 95. Кислородсодержащие соединения углерода. Оксид углерода(II) CO. Молекула CO имеет структуру $\overset{\times}{\underset{\times}{}}C\overset{\times}{\underset{\times}{}}\vdots O:$ или $C \equiv O$. Неспаренные *p*-электроны атома углерода и кислорода образуют две ковалентные связи. Третья связь возникает по донорно-акцепторному механизму — за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донора) и свободной орбитали атома углерода (акцептора). В результате атомы углерода и кислорода имеют на внешнем уровне в сфере своего влияния по восемь электронов.

Оксид углерода(II) — бесцветный, *очень ядовитый газ*, немного легче воздуха, без запаха. Первыми признаками отравления газом является головная боль и головокружение с последующей потерей сознания. Воздух, содержащий 0,1% CO, смертельно опасен. Ядовитое действие CO обусловлено тем, что подобно кислороду он соединяется с гемоглобином крови, превращая его в ярко-алый карбоксигемоглобин, при этом гемоглобин утрачивает способность поглощать кислород и человек погибает как бы от удушья. Однако CO постепенно выходит из крови обратно, если вдыхать чистый воздух, а еще лучше кислород. Следовательно, основным противоядием при отравлениях оксидом углерода(II) служит свежий воздух. *При первых признаках отравления необходимо немедленно вывести человека на свежий воздух.*

Оксид углерода(II) сжижается при —191,5 °С, затвердевает при —205 °С, плохо растворяется в воде и с ней не взаимодействует. CO — несолеобразующий оксид, при обычных условиях не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами. Он образуется при горении угля и углеродсодержащих соединений в условиях ограниченного доступа кислорода, а также при взаимодействии CO_2 с раскаленным углем: $CO_2 + C = 2CO$.

Оксид углерода(II) содержится в дымовых газах [1—4% (масс.)], в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания [2—10% (масс.)]. В лаборатории его получают из муравьиной кислоты действием на нее концентрированной серной кислоты при нагревании:

$$H{-}C(=O){-}OH \longrightarrow CO\uparrow + H_2O$$

Серная кислота в этой реакции выступает как водоотнимающее средство. На воздухе CO горит голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 569 \text{ кДж}$$

Помимо кислорода на прямом солнечном свету или в присутствии катализатора (активного угля) CO соединяется с хлором, образуя фосген:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Фосген — бесцветный очень ядовитый газ, тяжелее воздуха в 3,5 раза, с характерным запахом. В воде он малорастворим, но как хлорангидрид угольной кислоты постепенно гидролизуется по схеме:

$$O{=}C(Cl)(Cl) + 2H_2O = 2HCl + H_2CO_3$$

Вследствие большой ядовитости фосген применяли в первую мировую войну как боевое отравляющее вещество. Фосген можно обезвредить с помощью гашеной извести:

$$COCl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + 2H_2O$$

В химической промышленности фосген используют как сырье для изготовления некоторых красителей.

Важным свойством CO является его способность при нагревании восстанавливать некоторые металлы из их

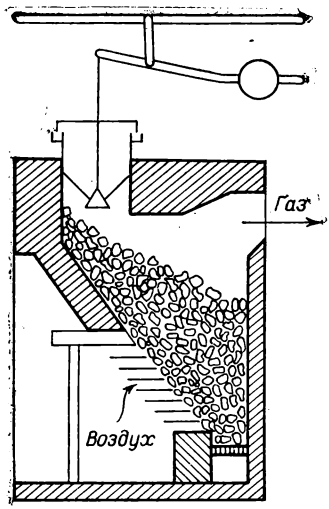


Рис. 67. Схема газогенератора для получения воздушного газа.

оксидов. На этом основана, например, выплавка чугуна из железных руд в доменных печах:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\uparrow$$

Оксид углерода (II) способен при повышенной температуре и под давлением непосредственно соединяться с некоторыми металлами, образуя *карбонилы*:

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5;$$
$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4;$$
$$Cr + 6CO = Cr(CO)_6$$

В этих соединениях металлы находятся в нулевой степени окисления.

Карбонилы металлов—низкокипящие жидкости или кристаллические вещества, хорошо растворяющиеся в органических растворителях. Все они *ядовиты*, при высокой температуре разлагаются на металлы и CO. Карбонилы металлов находят широкое применение как катализаторы при синтезе органических соединений.

Оксид углерода(II) имеет большое значение как составная часть газообразного топлива (воздушного, водяного и смешанного газа). Воздушный газ получают путем продувания воздуха через раскаленный уголь. Этот процесс осуществляют в высоких цилиндрических печах, называемых генераторами (рис. 67). Сверху в генератор загружают уголь, а снизу подают воздух. В нижней зоне генератора в условиях большого непрерывного притока воздуха (кислорода) происходит полное окисление углерода: $C + O_2 = CO_2$. Образующийся CO_2 поднимается кверху и, проходя через раскаленные слои угля, взаимодействует с последним: $CO_2 + C = 2CO$. Оксид углерода(II) вместе с азотом воздуха выходит из генератора. Смесь этих газов (CO и N_2) в объемном соотношении 1 : 2 называется *генераторным* или *воздушным газом*.

Водяной газ получают, пропуская водяные пары через раскаленный уголь:

$$C + H_2O = CO + H_2 - 132 \text{ кДж}$$

Смесь равных объемов оксида углерода(II) и водорода называется *водяным газом*. Преимущество послед-

него перед воздушным газом заключается в том, что он представляет собой смесь двух горючих газов (CO и H_2), тогда как в воздушном газе лишь CO — горючий газ. Теплотворная способность водяного газа значительно выше, чем воздушного. Однако получение водяного газа — процесс эндотермический: при пропускании водяного пара через раскаленный уголь, последний быстро охлаждается. Поэтому пропускание водяного пара чередуется с пропусканием воздуха через раскаленный уголь. При этих условиях газ, выходящий из генератора, — смешанный (состоит из H_2, CO, N_2 и CO_2). Для непрерывного получения газа, близкого по составу к водяному, через раскаленный уголь пропускают смесь водяного пара с кислородом.

В годы десятой пятилетки наблюдался неуклонный рост производства газа. Так, в 1975 г. добыто 289 млрд. $м^3$ газа, а в 1980 г. — 435 млрд. $м^3$, т. е. прирост составил 50,5%. Планом одиннадцатой пятилетки предусмотрено довести добычу газа в 1985 г. до 600—640 млрд. $м^3$.

Оксид углерода(IV), или углекислый газ, угольный ангидрид, CO_2. Молекула CO_2 имеет структуру $\ddot{O}::C::\ddot{O}$ или O=C=O. Атом углерода в ней находится в возбужденном состоянии ($C^*2s^12p^3$). Две его гибридные орбитали образуют две σ-связи с двумя *p*-орбиталями атома кислорода. У каждого атома кислорода остается по одному неспаренному *p*-электрону, которые образуют π-связи с двумя *p*-электронами атома углерода.

Оксид углерода(IV) является постоянной составной частью воздуха. Он образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков), сжигании топлива и дыхании.

Запас CO_2 в воздухе скоро бы истощился в связи с поглощением его растениями. Последние, потребляя CO_2, обогащают атмосферу кислородом по фотохимической реакции: $mCO_2 + nH_2O \longrightarrow C_m(H_2O)_n + mO_2\uparrow$. Однако в результате процессов горения, дыхания, гниения воздух постоянно снабжается оксидом углерода (IV) в большом количестве.

Содержание CO_2 в воздухе — это разность между количеством CO_2, выделенным в атмосферу и поглощенным растениями. Количество CO_2 в воздухе неуклонно повышается, так как люди все больше и больше сжигают топлива (автомобили, самолеты, корабли и т. д.). Так, концентрация CO_2 в атмосфере по сравнению с XIX в. возросла на 11% и температура приземных слоев атмосферы повы-

силась на 1 °С. Эта аномалия обусловлена способностью CO_2 и H_2CO_3 задерживать тепловое излучение с земной поверхности (но подобно стеклу они пропускают коротковолновую солнечную радиацию). В обозримом будущем содержание CO_2 может возрасти в атмосфере в 10 раз и тогда средняя температура воздуха поднимется на 10—12 °С.

Повышенное содержание CO_2 в атмосфере вредно действует на дыхательную, сердечно-сосудистую и нервную систему. Особенно чувствителен к повышенной концентрации CO_2 во вдыхаемом воздухе мозг.

Допустимая концентрация CO_2 в космических кораблях 0,5% (об.). Для поглощения CO_2 в космических кораблях применяют щелочи. Например, на американских космических кораблях пользуются специальными патронами с LiOH. Поглощение CO_2 протекает по реакции:

$$2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$$

Несколько хуже CO_2 поглощают пероксиды щелочных металлов:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

зато воздух обогащается кислородом.

В промышленности CO_2 образуется в различных процессах брожения, например при брожении глюкозы:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} = 2\underset{\substack{\text{винный}\\\text{спирт}}}{C_2H_5OH} + 2CO_2$$

а также при обжиге известняка:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$

В небольших количествах (в лабораториях) CO_2 получают действием на мрамор соляной кислоты:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

При обычных условиях оксид углерода(IV) — газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха примерно в 1,5 раза, растворим в воде, сравнительно легко сжижается: его можно превратить в жидкость при комнатной температуре под давлением 5,85 МПа. Жидкий CO_2 имеет плотность 774 кг/м^3; его хранят и перевозят в стальных баллонах. Он быстро испаряется и поэтому быстро охлаждается, а при —56,2 °С затвердевает. Твердый CO_2 способен сублимироваться (превращаться в пар, минуя жидкое состояние), он образует «сухой лед»,

который применяют, например, при перевозке скоропортящихся продуктов.

Углерод в CO_2 находится в высшей степени окисления, поэтому оксид углерода(IV) не горит и не поддерживает горения. Однако зажженная на воздухе лента магния продолжает гореть и в атмосфере CO_2. Это обусловлено сильным электроположительным характером магния, способного отнимать кислород от CO_2:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

В отличие от CO, оксид углерода(IV) при обычных условиях реагирует со щелочами:

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

Он также взаимодействует с водой, образуя угольную кислоту:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

CO_2 используют для тушения пожаров. В пенных огнетушителях CO_2 образуется при взаимодействии серной кислоты с раствором гидрокарбоната натрия, в который добавляют пенообразователь:

$$NaHCO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Недостатком пенных огнетушителей является то, что образующийся CO_2 частично увлекает капли серной кислоты. Этот недостаток отсутствует у огнетушителей, наполненных жидким CO_2. В значительных количествах CO_2 используют для приготовления шипучих напитков, получения соды и мочевины.

Угольная кислота и ее соли. Угольная кислота H_2CO_3 — соединение непрочное, существует только в водных растворах. Большая часть растворенного в воде оксида углерода(IV) находится в виде молекул CO_2, меньшая — образует угольную кислоту.

Угольная кислота — двухосновная, слабая, диссоциирующая ступенчато ($K_1 = 4{,}4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$). При растворении CO_2 в воде устанавливается следующее динамическое равновесие:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

При нагревании водного раствора CO_2 растворимость газа понижается, CO_2 выделяется из раствора, и равновесие смещается влево.

Будучи двухосновной, угольная кислота образует средние (*карбонаты*) и кислые соли (*гидрокарбонаты*). Большинство солей угольной кислоты бесцветны.

Из карбонатов растворимы в воде лишь соли щелочных металлов и аммония. В воде карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов подвергаются гидролизу, и поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

Карбонаты натрия и калия плавятся без разложения, а большинство остальных карбонатов при нагревании разлагается на оксид металла и оксид углерода(IV):

$$MeCO_3 = MeO + CO_2\uparrow$$

Сильные кислоты вытесняют из карбонатов угольную кислоту:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

В отличие от большинства карбонатов, все гидрокарбонаты в воде растворимы. Они менее устойчивы, чем карбонаты тех же металлов, и при нагревании легко разлагаются, превращаясь в соответствующие карбонаты:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Сильными кислотами гидрокарбонаты разлагаются, как и карбонаты:

$$KHCO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Наибольшее значение и применение имеет *карбонат натрия* Na_2CO_3, известный под названием *соды*. Последняя представляет собой белый порошок, растворяющийся в воде с выделением теплоты. Применяется при варке мыла, для производства стекла, в текстильной, нефтяной и лакокрасочной промышленности.

В настоящее время соду получают преимущественно аммиачным способом. Через сильно охлажденный раствор поваренной соли NaCl пропускают под давлением

смесь газов NH_3 и CO_2. При этом происходят реакции:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$
$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Образующийся гидрокарбонат натрия, плохо растворимый в холодной воде (в отличие от хлорида аммония), большей частью выпадает в осадок. Последний отфильтровывают и прокаливают. Он разлагается по реакции:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Гидрокарбонат натрия — порошкообразное вещество белого цвета, в водном растворе имеет благодаря гидролизу слабощелочную реакцию. В аптеки и продовольственные магазины поступает под названием *питьевой соды.* В медицине используют как лекарство при повышенной кислотности в желудке (происходит нейтрализация по реакции: $H\text{—}R + NaHCO_3 \longrightarrow NaR + H_2O +$ $+ CO_2\uparrow$). Гидрокарбонат натрия служит также источником CO_2 в кондитерском деле, в хлебопечении и в огнетушителях.

кислота

При брожении теста образуются органические кислоты, вступающие в реакцию с $NaHCO_3$. Выделяющийся при этом CO_2 создает в тесте газовые пузыри, делая его более рыхлым. Выпеченный из такого теста продукт получается пористым, легким и легче переваривается.

Карбонат кальция $CaCO_3$ является главной составной частью мела, известняка и мрамора. В мелкоразмолотом виде природный известняк используют для известкования почвы при излишней ее кислотности. При этом почвенные кислоты нейтрализуются по реакции: $CaCO_3 +$ $+ 2HR = CaR_2 + H_2CO_3$. Одновременно улучшается структура почвы: глинистые почвы становятся рыхлыми и проницаемыми для воды и воздуха, легче прогреваются и обрабатываются. Известняк служит также для получения негашеной извести по реакции: $CaCO_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow CaO + CO_2$.

Мел широко применяют в строительном деле, а мрамор — для облицовки зданий, изготовления электрических распределительных щитов, как материал для скульптурных работ. *Карбонат калия* (*поташ*) K_2CO_3 используют преимущественно в производстве стекла.

КРЕМНИЙ

§ 96. Получение, свойства и применение кремния. Впервые кремний получен шведским ученым Берцелиусом по реакции: $SiF_4 + 4K = Si + 4KF$ в виде коричневого порошка (*аморфный кремний*). Несколько позже стала известна другая модификация кремния — *кристаллическая.* В настоящее время имеется несколько способов получения кристаллического кремния. Один из них — воеетановление кремния коксом по реакции:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Аморфный кремний можно получить путем сильного прокаливания смеси тонкого кварцевого песка и порошка магния в тугоплавкой пробирке или тигле:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

После охлаждения реакционную смесь в тигле (Si, MgO и частично непрореагировавший SiO_2) обрабатывают последовательно соляной и плавиковой кислотами:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O; \qquad SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Кремний, не реагирующий с килотами, остается в виде бурого аморфного порошка с плотностью 2330 кг/м^3. Он растворяется в некоторых расплавленных металлах. При медленном охлаждении раствора кремния в расплавленном цинке выпадают кристаллы кремния. Кристаллический кремний так же непохож на аморфный, как алмаз на графит. Цвет его — серо-стальной. Плотность 2400 кг/м^3. Решетка кристаллического кремния сходна с решеткой алмаза, но он менее тверд, чем алмаз, и менее тугоплавок ($t_{пл} = 1420\,°C$). В отличие от алмаза кристаллический кремний обладает металлическим блеском и полупроводниковыми свойствами. В химическом отношении инертен.

Аморфный кремний взаимодействует с фтором при обычных условиях:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

При повышенной температуре он взаимодействует со многими неметаллами:

$$Si + 2Cl_2 \xrightarrow{400\,°C} SiCl_2 \qquad 3Si + 2N_2 \xrightarrow{1000\,°C} Si_3N_4$$

$$Si + O_2 \xrightarrow{600\,°C} SiO_2 \qquad Si + C \xrightarrow{2000\,°C} SiC$$

Соединение SiC (*карборунд*) по твердости близко к алмазу и применяется для изготовления шлифовальных кругов и точильных камней.

По отношению к металлам кремний ведет себя поразному: в некоторых расплавленных металлах (например, Zn, Al, Sn, Pb) он хорошо растворяется, но не взаимодействует с ними; с другими расплавленными металлами (например, Mg, Cu, Fe) кремний взаимодействует, образуя соединения, называемые *силицидами*, например, Mg_2Si. В этом случае он выступает в роли окислителя.

Кислоты на кремний не действуют при обычных условиях за исключением плавиковой:

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

Будучи нерастворим в воде, кремний растворяется в водных растворах щелочей:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Кремний имеет значительно большее сродство к кислороду, чем углерод, что подтверждается значениями их теплот сгорания: $C + O_2 = CO_2 + 395$ кДж; $Si + O_2 = SiO_2 + 861$ кДж. Поэтому его применяют для «раскисления» железных сплавов — удаления из них кислорода (например, $2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$). При этом кремний, восстанавливая оксид металла, переходит в виде SiO_2 в шлак. Как легирующая добавка, кремний повышает прочность, упругость и коррозионную стойкость стали. Сталь с содержанием 4% кремния намагничивается и размагничивается быстрее, чем чистое железо. Кремнистые стали применяют в производстве трансформаторов, рессор и пружин. Сталь, содержащая 12—18% Si, обладает высокой кислотоупорностью. Сплавы алюминия с кремнием (4,5—14% Si) — *силумины* — обладают повышенной прочностью.

Весьма важным свойством кремния является электронная проводимость — кремний, тщательно очищенный от примесей, может служить полупроводником. Его используют для изготовления выпрямителей переменного тока, солнечных батарей, преобразующих солнечную энергию в электрическую.

§ 97. Соединения кремния с водородом. Смесь водородных соединений кремния — *кремневодороды, или силаны,* — образуется при действии разбавленной соляной кислоты на силицид магния. Последний получают сильным нагреванием тонкого кварцевого песка с избытком магния:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si; \qquad 2Mg + Si = Mg_2Si$$

При обработке полученной массы соляной кислотой наблюдаются вспышки, сопровождаемые белым дымом. Вспышки обусловлены самовоспламенением силанов на воздухе, а белый дым — это SiO_2. Простейшим из силанов является *моносилан.* Применительно к нему уравнения реакций могут быть написаны следующим образом:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4; \qquad SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

По химическому составу и структурным формулам кремневодороды SiH_4, Si_2H_6 и другие аналогичны углеводородам ряда метана (CH_4, C_2H_6 и т. д.). Наблюдается некоторое сходство и физических свойств: подобно углеводордам силаны бесцветны; моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 при обычных условиях газообразны, более тяжелые силаны от Si_3H_8 до Si_6H_{12} — жидкости. *Все силаны обладают характерным запахом и весьма ядовиты.*

В отличие от углеводородов, силаны мало устойчивы, так как прочность связи Si—Si (176 кДж/моль) намного меньше, чем связи С—С (347 кДж/моль). Устойчивость силанов заметно уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле. Силаны по сравнению с углеводородами ряда метана отличаются значительно большей реакционной способностью. При нагревании они сравнительно легко разлагаются на кремний и водород. Силаны реагируют с галогенами, выделяя галогеноводород:

$$SiH_4 + Cl_2 = HCl + \underset{\text{монохлорсилан}}{SiH_3Cl}$$

Силаны медленно взаимодействуют с парами воды:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

Большое значение имеют органические производные силанов — *кремнеорганические соединения.*

§ 98. Кислородсодержащие соединения кремния. Оксид кремния(II) SiO в природе не встречается, но может быть получен в электрической печи восстановлением кремнезема кремнием, углем или карбидом

кремния:

$$SiO_2 + Si = 2SiO; \qquad SiO_2 + C = SiO + CO;$$
$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO$$

Оксид кремния (II) — желтовато-коричневое вещество с плотностью 2200 кг/м^3, медленно окисляется на воздухе

$$2SiO + O_2 = 2SiO_2$$

и легко растворяется в водных растворах щелочей:

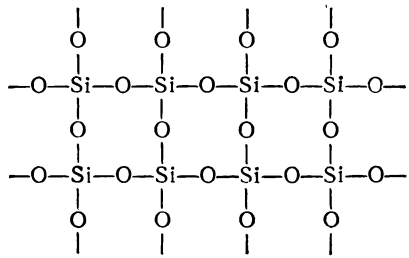
$$SiO + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2$$

Под техническим названием *монокс* SiO применяют для изготовления некоторых красок, как электроизоляционный материал, а также для фильтрования воздуха (задерживает микробы).

Оксид кремния(IV) SiO_2 — бесцветное твердое вещество, плавящееся лишь при 1713 °С, нерастворимое в воде и кислотах (кроме HF). SiO_2 — наиболее характерный и устойчивый оксид кремния. Известно несколько полиморфных модификаций SiO_2 (*кремнезема*), в том числе *кварц*, *кристобалит* и *тридимит*.

В природе чаще всего встречается кварц. Прозрачная бесцветная разновидность кварца называется *горным хрусталем*, окрашенная в дымчатый цвет — *раухтопазом*, а в фиолетовый — *аметистом*. Из мелких зерен кварца состоит обыкновенный песок. Желтоватый или красноватый цвет песка свидетельствует о наличии в нем соединений железа.

Кварц устойчив при температуре не выше 870 °С, в пределах от 870 до 1470 °С устойчив минерал кристобаллит, а с 1470 °С и выше — минерал тридимит, часто встречающийся в метеоритах. Все три разновидности кремнезема имеют сходную структуру — тетраэдр, в котором каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода:



Различие в строении решеток твердого оксида углерода(IV) и оксида кремния(IV) и обусловливает различие их свойств. Решетка твердого CO_2 — молекулярная, слагается из слабосвязанных молекул. CO_2 — летуч. Атомные решетки, состоящие из атомов кремния, связанных друг с другом через кислород, отличаются значительной прочностью, что и обусловливает его нелетучесть и, как следствие — большое распространение кремнезема в земной коре. На долю свободного SiO_2 приходится 12% от всей массы земной коры. На долю же кремния и кислорода (в виде силикатов) в горных породах приходится около 43% от массы земной коры.

Кремнезем встречается в природе не только в кристаллическом, но и в *аморфном* состоянии — *трепел, или инфузорная земля* (мелкозернистая пористая масса, образованная из остатков мелких организмов). Он содержится в заметных количествах в организмах животных и растений, придавая первым твердость (чешуя рыб, панцыри насекомых, птичьи перья, панцырь черепах, зубы), а вторым — прочность стеблей.

Мелкораздробленный SiO_2 легко растворяется в кипящих водных растворах щелочей, образуя соответствующие соли (*силикаты*):

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$$

Кремнезем также образует силикаты при сплавлении с карбонатами и с оксидами металлов:

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow; \qquad SiO_2 + PbO = PbSiO_3$$

Кремниевые кислоты и их соли. Оксиду кремния(IV) соответствует множество кислот, имеющих состав $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Кислоты данного состава со значениями $x > 1$ называются *поликремниевыми*. Простейшей поликремниевой кислотой является *двуметакремниевая* $H_2Si_2O_5$, или $2SiO_2 \cdot H_2O$. При $x = 1$ $y = 2$ — *ортокремниевая кислота* H_4SiO_4, или $SiO_2 \cdot 2H_2O$. Выделить каждую из кислот в отдельности не удается вследствие их нестойкости.

Формулы кремниевых кислот выведены на основе состава природных солей. Например, тальку $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ (силикат магния) соответствует по-

ликремниевая кислота $H_8Si_4O_{12}$ или $4SiO_2 \cdot 4H_2O$. Все поликремниевые кислоты очень слабые. Поскольку SiO_2 нерастворим в воде, кремниевые кислоты получают косвенным путем. Так, если к раствору силиката натрия Na_2SiO_3 приливать соляную кислоту, то в зависимости от концентрации взятых растворов образуется студенистый осадок (иногда весь раствор превращается в студенистую массу) или коллоидный раствор. Химический состав этого осадка неопределенный и приписываемая ему формула H_2SiO_3 по схеме реакции $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$ чисто условная.

В действительности образуется смесь кремниевых кислот $xSiO_2 \cdot yH_2O$ с большим содержанием воды. При нагревании она постепенно теряет воду, а при длительном прокаливании превращается в оксид кремния(IV). Частично обезвоженная студенистая смесь кремниевых кислот — твердая, белая, очень пористая масса, обладающая большой адсорбционной способностью (носит название *силикагель*).

Силикагель, имея гидрофильную поверхность (состоящую из полярных частиц), энергично адсорбирует воду и слабо неполярные жидкости (углеводороды, эфиры, масла и др.). Он также поглощает вещества из растворов в органических растворителях. Применяется в промышленности для улавливания некоторых газов, водяных паров, для очистки нефти, керосина и как катализатор. Промышленность изготовляет ряд марок силикагеля с различным размером и распределением пор.

Силикаты щелочных металлов, полученные в результате сплавления кремнезема со щелочами, представляют собой стеклообразную массу и вследствие растворимости в воде называются *растворимым стеклом*. В промышленности силикат натрия Na_2SiO_3 получают сплавлением песка с содой:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

или со смесью сульфата натрия и угля:

$$Na_2O \cdot CO_2 + SiO_2 = Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2\uparrow$$
$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

Водные растворы силикатов щелочных металлов вследствие сильного гидролиза имеют щелочную

реакцию:

$$2Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{двуметасиликат натрия}}{Na_2Si_2O_5} + 2NaOH$$

$$SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSiO_3^- + OH^-$$

$$2HSiO_3^- \rightleftarrows Si_2O_5^{2-} + H_2O$$

Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых *жидким стеклом*, применяют для пропитывания тканей и дерева (придает им огнеупорность), приготовления огнезащитных красок по дереву, как клеящий материал и т. д.

Обыкновенное стекло (*оконное*) изготовляют путем сплавления кремнезема (белого песка) с известняком и содой:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

или

$$Na_2O \cdot CO_2 + CaO \cdot CO_2 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Варят стекло в специальных печах при 1400 °С. Переход горячего жидкого стекла в твердое состояние происходит постепенно. Это дает возможность выдувать из стекла различные изделия (бутылки, стеклянные банки, стаканы и т. д.).

В зависимости от химического состава шихты получают стекла, отвечающие определенным требованиям. Так, при замене соды Na_2CO_3 поташом K_2CO_3 получают тугоплавкое стекло. Его применяют для изготовления химической посуды и химических приборов. Хрустальное стекло содержит оксид свинца PbO. Такое стекло обладает высоким коэффициентом преломления света и применяется для изготовления художественной посуды. Стекло с преимущественным содержанием элементов бора, алюминия, мышьяка и калия называют *пирекс* и употребляют для изготовления высококачественной химической посуды.

Весьма ценными свойствами обладает кварцевое стекло, получаемое плавлением кварца SiO_2 в электрических печах при 1755 °С. Незначительный коэффициент теплового расширения ($5{,}4 \cdot 10^{-7}$ на 1 °С) делает его нечувствительным к резким изменениям температур. Например, раскаленное докрасна кварцевое стекло можно опустить в холодную воду и оно не растрескается. Кварцевое стекло хорошо пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи (обычное стекло пропускает лишь около 1% ультрафиолетовых лучей). На этом свойстве основано применение кварцевого стекла для изготовления ртутных ламп, используемых в медицине в качество источников ультрафиолетовых лучей.

Цветные стекла получают введением в шихту при плавлении различных добавок. Так, добавление CoO придает стеклу синюю окраску, Cu_2O — красную, Cr_2O_3 — ярко-зеленую; небольшие количества серебра — желтую, а золота — ярко-красную (рубиновое стекло). Разработкой технологии цветных стекол занимался еще М. В. Ломоносов.

В настоящее время на основе обыкновенного стекла получают различные технические материалы: стеклянную вату, пеностекло (строительное пористое стекло с плотностью 200—500 кг/м^3) с низкой звукопроводимостью и хорошими теплоизоляционными свойствами; сверхпрочное стекло, особым образом закаленное (сталинит), и высокопрочную стеклянную ткань, используемую для изготовления спецодежды.

Таким образом, производство стекол сводится к получению различных силикатов. В соответствии с планом десятой пятилетки значительно расширился ассортимент и увеличено производство стекла, в том числе оконного, полированного, теплозащитного и архитектурно-строительного. Стекольное производство является лишь частью силикатной промышленности.

К природным силикатам относятся *асбест* $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$, *каолинит* $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ и др. Чаще всего в природе встречаются алюмосиликаты: *калиевый полевой шпат*, или *ортоклаз*, $K[AlSi_3O_8]$, *мусковит*, или *калиевая слюда*, $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ и др.

Под действием влаги и оксида углерода(IV), содержащегося в атмосфере, многие минералы, в том числе и полевые шпаты, медленно разрушаются, выветриваются. При этом образуются новые минералы, например:

$$4K[AlSi_3O_8] + 2CO_2 + 4H_2O =$$
$$= Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2K_2CO_3 + 8SiO_2$$

Следовательно, в результате выветривания и перемещения продуктов выветривания на земле образовались залежи глины, песка и некоторых солей.

Из природных силикатов большое практическое значение имеют глины, являющиеся исходным сырьем для производства керамических изделий и цемента.

Различают изделия *грубой* и *тонкой керамики*. К грубой керамике относятся: строительные кирпичи, гончарные, кислотоупорные и огнеупорные изделия, дренажные трубы, кровельная черепица, облицовочные плитки; к тонкой керамике — фарфоровые и фаянсовые изделия.

Изделия грубой керамики готовят из дешевых глин, в которых кроме каолинита присутствует значительное количество примесей. Глину обжигают при относительно низкой температуре (не выше 1000 °С). Изделия тонкой керамики формуют из белой глины; обжиг производят при 1200—1400 °С.

Для производства *цемента* смесь глины с известняком в определенных количественных соотношениях обжигают в специальных печах при 1400—1500 °С. Полученную спекшуюся массу размалывают в тонкий порошок. Цемент — сложный силикат, в состав которого в основном входят элементы: Ca, Al, Fe, Si, O. Ценным свойством цемента является его способность при замешивании с песком и водой спустя некоторое время образовывать камневидную массу, обладающую большой механической прочностью. Из цемента, песка, щебня, гравия, воды и некоторых других добавок получают важный строительный материал *бетон*. Он хорошо сцепляется с железом, образуя прочную массу. Бетон, армированный железом, называется *железо-бетоном*.

В годы десятой пятилетки введены в действие мощности по производству асбестоцементных листов, труб, керамических плиток, стальных и сборных железобетонных конструкций. Принята в эксплуатацию вторая очередь Киембаевского асбестового горно-обогатительного комбината. Планом одиннадцатой пятилетки предусмотрено увеличение производства цемента от 125 млн. т в 1980 г. до 140—142 млн. т в 1985 г.

БОР

§ 99. Бор в природе. Свойства и получение. В природе бор встречается в основном в виде борной кислоты H_3BO_3 и солей борных кислот (например, буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Содержание бора в земной коре составляет 10^{-3}% (масс.). Как природный элемент он состоит из двух изотопов: $^{10}_{5}B$ (19%) и $^{11}_{5}B$ (81%).

Бор входит в главную подгруппу III группы периодической системы элементов и имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$; под ним расположен алюминий. Во втором периоде при переходе от бора к углероду радиусы атомов уменьшаются, а в IV группе при переходе от углерода к кремнию — увеличиваются. Поэтому радиусы атомов бора и кремния близки. Бор существенно отличается от алюминия и обнаруживает большое сходство с кремнием. Бор образует три ковалентные связи с атомами других элементов. В зависимости от природы последних атом бора может образовать еще одну донорноакцепторную связь, предоставляя *p*-орбиталь для электронной пары другого атома. Таким образом, бор в соединениях проявляет валентность, равную трем, или ковалентность, равную четырем.

Бор получают восстановлением его оксида магнием или алюминием при высоких температурах:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Реакционную смесь после охлаждения обрабатывают соляной кислотой. При этом избыточный магний и образовавшийся оксид магния растворяются, а бор, не реагирующий с соляной кислотой, остается в виде *аморфного* темно-бурого порошка. Как и кремний, аморфный бор растворяется в некоторых расплавленных металлах, например в расплавленном алюминии. При охлаждении этого раствора выделяется *кристаллический* бор красного цвета с металлическим блеском. Аморфный бор имеет плотность 1730 кг/м^3, кристаллический — 2340 кг/м^3. По твердости кристаллический бор близок к алмазу и является полупроводником. Его электрическая проводимость при повышении температуры от 5 до 100 °С возрастает в 30 раз, а при нагревании до 6000 °С — приблизительно в 100 раз. Аморфный бор плавится при 2075 °С, а кристаллический — при температуре около 2300 °С.

Еще большее сходство с кремнием проявляется у бора в химических свойствах. При обычных условиях кристаллический бор инертен. Аморфный бор медленно окисляется на воздухе по реакции: $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$. При нагревании бор реагирует со всеми наиболее электроотрицательными элементами: кислородом, галогенами, серой и азотом. Так, аморфный бор, нагретый до 700 °С, горит на воздухе красноватым пламенем, образуя B_2O_3 (борный ангидрид). При высоких температурах бор выступает в роли восстановителя при взаимодействии даже с такими устойчивыми оксидами, как P_2O_5, CO_2 и SiO_2:

$$4B + 3SiO_2 = 2B_2O_3 + 3Si$$

Если пропускать водяной пар над сильно раскаленным бором, то последний восстанавливает водород из воды:

$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Восстановительные свойства бора в этих реакциях обусловлены высокой теплотой образования B_2O_3 (1254 кДж/моль).

Бор может выступать и в роли окислителя. При сплавлении с металлами он образует *бориды*, где его степень окисления равна —3:

$$3Mg + 2B = Mg_3B_2$$

Бориды могут иметь нормальный (Na_3B, Mg_3B_2) и аномальный (AlB_2, AlB_{12}) составы. В них проявляются различные типы химической связи (металлическая, ионная, ковалентная). По свойствам бориды напоминают силициды (соединения кремния с металлами). Многие бориды обладают большой твердостью, жаростойкостью (температура их плавления 3000 °С и выше) и химической инертностью. Поэтому они находят разнообразное применение в технике.

Известны соединения бора с углеродом — *карбиды* (например, B_4C), приближающиеся по твердости к алмазу.

Бор устойчив по отношению к кислотам и растворяется только в кислотах-окислителях:

$$B + 3HNO_3 = 3NO_2 + H_3BO_3$$

ортоборная кислота

Как и кремний, бор растворяется в водных растворах щелочей с выделением водорода:

$$2B + 2KOH + 2H_2O = 2KBO_2 + 3H_2$$

При нагревании бор взаимодействует с галогенами, образуя соединения состава $BГ_3$ (Г — галоген). *Галогениды* бора являются галогенангидридами и, вследствие гидролиза, дымят во влажном воздухе:

$$BCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3BO_3$$

Галогениды BF_3 и BCl_3 при обычных условиях газы, BBr_3 — жидкость, BI_3 — твердое вещество.

Важным свойством изотопа ^{10}B является способность ядер его атомов захватывать замедленные тепловые нейтроны, служащие возбудителями и распространителями цепной ядерной реакции. С помощью ^{10}B можно регулировать ход цепной реакции и, если нужно, гасить ее. Способностью ^{10}B активно захватывать нейтроны (благодаря наличию в ядре атома бора вакансии для нейтрона) пользуются и для защиты от нейтронного излучения.

Велика роль бора в черной и цветной металлургии. Минимальные добавки бора к стали (0,0005—0,005%) увеличивают глубину ее закалки, а следовательно, и прочность. Бор добавляют к меди для поглощения растворенных в ней газов, при этом свойства меди значи-

тельно улучшаются. Повышение износо- и жаростойкости при изготовлении сплавов черных и цветных металлов с добавками бора обусловлено образованием боридов этих металлов, обладающих высокой твердостью и прочностью.

Весьма заманчивым представляется замена углеводородного топлива бороводородным с учетом высокой теплоты сгорания бора (59 514 кДж/кг) по сравнению с углеродом (32 760 кДж/кг).

Бороводородные топлива позволят уменьшить габариты самолета при заданной дальности полета; повысив его скорость, можно увеличить полезную нагрузку и сократить разбег при взлете.

§ 100. Соединения бора с водородом. С водородом бор непосредственно не соединяется. Гидриды бора — *бораны* — получают косвенным путем. Например, при действии кислот на борид магния выделяется смесь различных бороводородов, среди которых преобладает тетраборан B_4H_{10}. Гидриды бора бесцветны; легкие гидриды являются газами, тяжелые — жидкими или твердыми веществами. Они обладают большей частью неприятным запахом и *очень ядовиты.* По химическим свойствам бороводороды сходны с силанами (гидридами кремния). Бороводороды также неустойчивы при обычных условиях. Смесь гидридов бора, образующихся при действии кислот на борид магния, на воздухе самовоспламеняется:

$$2B_4H_{10} + 11O_2 = 4B_2O_3 + 10H_2O$$

Как и силаны, бораны гидролизуются водой с выделением водорода:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

§ 101. Кислородсодержащие соединения бора. Бор с кислородом образует несколько оксидов, наибольшее значение из которых имеет B_2O_3. *Оксид бора* (III) образуется при сжигании бора (нагретого до 700 °С) на воздухе. На практике его получают путем прокаливания ортоборной (борной) кислоты:

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

B_2O_3 — бесцветное гигроскопическое вещество, растворяющееся в воде с образованием борной кислоты: $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$.

Борная кислота H_3BO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде,

является очень слабой кислотой ($K_д=5{,}8\cdot10^{-10}$). При нагревании она теряет воду, образуя последовательно *метаборную* кислоту HBO_2, *тетраборную* кислоту $H_2B_4O_7$ и оксид бора (III):

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O; \qquad 4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O;$$
$$H_2B_4O_7 = 2B_2O_3 + H_2O$$

Таким образом, оксиду бора (III) соответствуют мета-, тетра- и ортоборная кислоты, из которых ортоборная — наиболее устойчивая. Напротив, соли ее менее устойчивы по сравнению с солями мета- и тетраборной кислот. Так, при действии на раствор борной кислоты гидроксидом натрия получается не ортоборат, а *тетраборат натрия*:

$$2NaOH + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

При избытке щелочи образующийся тетраборат натрия превращается в *метаборат натрия:*

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O$$

Наоборот, при подкислении растворов солей тетраборной или метаборной кислот выделяется ортоборная кислота:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2B_4O_7; \qquad H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$$

Этим пользуются на практике для получения борной кислоты.

Борную кислоту применяют в медицине как дезинфицирующее средство, а также при дублении кож, приготовлении некоторых красок и эмалей. Из солей борных кислот наибольшее практическое значение имеет тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ (*бура*).

Из водных растворов эта соль выделяется в виде больших бесцветных кристаллов состава $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$. При нагревании бура теряет кристаллизационную воду, а затем плавится, образуя прозрачную стекловидную массу. В расплавленном состоянии бура взаимодействует с оксидами различных металлов. При этом получаются окрашенные двойные соли метаборной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + \underset{\text{синий}}{Co(BO_2)_2} = Na_2Co(BO_2)_4$$

$$Cr_2O_3 + 3Na_2B_4O_7 = \underset{\text{зеленый}}{Na_6Cr_2(BO_2)_{12}}$$

На способности буры в расплавленном состоянии растворять оксиды металлов основано ее применение при спаивании металлов: место спайки посыпают бурой, при соприкосновении накаленного паяльника с бурой оксиды металлов растворяются в ней (поверхность очищается) и припой хорошо пристает к поверхности металла. Этим свойством буры пользуются иногда и в аналитической химии для открытия таких металлов, оксиды которых дают с бурой характерное окрашивание. Буру употребляют также при нанесении глазури на фарфоровые и фаянсовые изделия, в производстве высококачественных стекол, огнеупорных эмалевых красок, мыла и синтетических моющих веществ.

Глава XII

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 102. Координационная теория Вернера. В конце XIX в. стали известны многочисленные примеры сложных соединений, которые невозможно было понять с позиций существовавших представлений о валентности. Эти соединения стали называть *комплексными*. В 1893 г. швейцарским химиком Вернером сформулирована теория, позволившая понять строение и некоторые свойства комплексных соединений. Она названа координационной теорией. Поэтому комплексные соединения часто называют координационными соединениями.

Было известно, что соль $CoCl_3$, в которой все валентности иона кобальта насыщены, способна присоединять от одной до шести молекул аммиака с образованием прочных и характерных соединений, например $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. В сложную молекулу способны объединяться соли $Fe(CN)_3$ и KCN с образованием $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$. Поэтому одно из первых определений, данных комплексному соединению, было следующее: *комплексное соединение — это продукт сочетания простых, способных к самостоятельному существованию соединений.* Такое феноменологическое определение давал, в частности, Л. А. Чугаев.

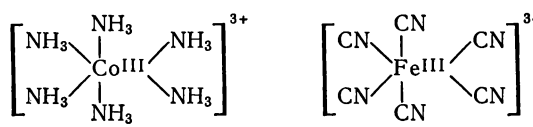
При образовании комплексных соединений, например $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ или $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$, в значительной степени изменяются или даже совсем не проявляются свойства составных компонентов. Так, в водном растворе $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ никакими известными аналитическими реагентами невозможно установить наличие иона Co^{3+} и свободного аммиака. В растворе $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$ не удается обнаружить ни иона Fe^{3+}, ни иона CN^-.

Сульфат хрома(III) и сульфаты щелочных металлов при совместной кристаллизации из воды образуют сложные соединения — квасцы $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, где

M — ион щелочного металла. Однако при растворении в воде они полностью распадаются на составные части. Поэтому квасцы не считают комплексными соединениями. В связи с этим в определение комплексного соединения внесено дополнение, а именно: *комплексные соединения существуют как в твердом состоянии, так и в растворе.*

Вернер разработал теорию строения комплексных соединений металлов главным образом для *d*-элементов (элементов вставных декад). В последнее время координационная теория стала распространяться на соединения неметаллов и сейчас развивается координационная химия непереходных элементов.

Согласно теории Вернера, центральное положение в комплексном соединении занимает ион металла. В соединении $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ это ион кобальта(III). Его называют *центральным ионом* или *центральным атомом.* Вокруг центрального иона располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки — *лиганды*:



Координация лигандов около центрального иона является характерной чертой комплексных (координационных) соединений.

Число лигандов, расположенных вокруг центрального иона, называют *координационным числом.* В приведенном аммиачном комплексе кобальта(III) и цианидном комплексе железа(III) координационные числа равны шести. Центральный ион и окружающие его лиганды составляют внутреннюю сферу комплекса. Частицу, состоящую из центрального иона и окружающих лигандов, называют *комплексным ионом.* При изображении комплексного соединения внутреннюю сферу комплекса (комплексный ион) ограничивают квадратными скобками, например $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Остальные составляющие комплексного соединения расположены во внешней сфере. Таким образом, формулы комплексов $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ и $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$ изображают так: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Суммарный заряд ионов

внешней сферы должен быть равен по значению и противоположен по знаку заряду комплексного иона:

$$\begin{array}{lll} & Cl^- & K^+ \\ [Co(NH_3)_6]^{3+} & Cl^- & K^+ \; [Fe(CN)_6]^{3-} \\ & Cl^- & K^+ \end{array}$$

Одним из основных обобщений координационной теории Вернера было то, что число лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса, равнялось шести или четырем. Весьма примечательно, что эти координационные числа проявлялись для ионов металлов, сильно отличающихся валентностью, зарядом и радиусом. Это обобщение в значительной степени способствовало признанию координационной теории. Оно позволяло легко предсказывать строение и свойства вновь получаемых соединений. Однако уже в то время были известны комплексы, координационное число которых отличалось от шести или четырех. Примером могут служить соединения молибдена $Na_4[Mo(CN)_8]$ или серебра $[Ag(NH_3)_2]Cl$, координационные числа которых соответственно равны восьми и двум.

Внутреннюю сферу комплекса могут занимать разнородные лиганды, например NH_3 и Cl^-. Имея в виду постоянство координационного числа, с позиции координационной теории можно легко предсказать строение соответствующих комплексных соединений. Например, соединения платины(II) характеризуются координационными числами, равными четырем. Таким образом, соединения стехиометрического состава $PtCl_2 \cdot 4NH_3$, $PtCl_2 \cdot 3NH_3$ и $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ можно записать в виде следующих формул: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Можно осуществить и дальнейшее замещение во внутренней сфере молекул аммиака на хлорид-ионы по реакциям:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + KCl = K[PtNH_3Cl_3] + NH_3$$
$$K[PtNH_3Cl_3] + KCl = K_2[PtCl_4] + NH_3$$

Таким образом, в зависимости от состава внутренней сферы, комплексные соединения бывают *катионного типа*, в которых комплексным ионом является катион, *анионного типа*, в которых комплексным ионом является анион, и *неэлектролитного* типа, например $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов (степеней окисления) его составных частей. Например, заряд иона $[Pt^{2+}(\overset{0}{N}H_3)\overset{-}{Cl}_3]^-$ равен —1. Это следует из алгебраической суммы $+2+0+3(-1)=-1$. Зная заряд комплексного иона, легко вычислить заряд (степень окисления) центрального атома. Например, в комплексном соединении $[\overset{x}{Co}(\overset{0}{N}H_3)_4(\overset{-}{N}O_2)_2]Cl$ заряд комплексного иона равен +1. Это следует из того, что комплексное соединение в целом нейтрально, а хлорид-ион имеет заряд —1. Отсюда алгебраическая сумма $x+4\cdot 0+2(-1)=+1$, а $x=+3$.

В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т. е. полностью диссоциируют на катионы и анионы:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$

$$K_2[PtCl_4] \longrightarrow 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

Диссоциация по такому типу называется *первичной.* Комплексный ион выступает в растворе как единое целое. Свойства составных частей (ионов и молекул) сильно отличаются от свойств, присущих им в незакомплексованном состоянии. Напротив, внешнесферные ионы, например в $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, идентичны хлорид-ионам в $CaCl_2$, а в $K_2[PtCl_4]$ внешнесферные ионы ничем не отличаются от ионов калия в K_2SO_4. *Вторичная диссоциация* связана с удалением лигандов из внутренней сферы комплексного иона:

$$[PtCl_4]^{2-} \rightleftarrows PtCl_3^- + Cl^-$$

Вторичная диссоциация происходит ступенчато, поскольку ион $[PtCl_4]^{2-}$ является слабым электролитом. Равновесия в растворах слабых электролитов характеризуются константами равновесия. Для комплексных соединений эти константы называются *константами неустойчивости.* Для первой ступени диссоциации иона $[PtCl_4]^{2-}$ выражение константы неустойчивости * имеет вид:

$$k_4 = \frac{[PtCl_3^-][Cl^-]}{[PtCl_4^{2-}]}$$

---

* Обратное значение константы неустойчивости $1/k_{\text{неуст}}$ называется *константой устойчивости* — $k_{\text{уст}}$.

Чем более прочный комплекс (чем меньше он диссоциирует), тем меньше константа неустойчивости. Вторая, третья и четвертая ступени диссоциации выражаются следующими уравнениями и соответствующими им константами неустойчивости:

$$PtCl_3^- \rightleftarrows PtCl_2 + Cl^- \qquad k_3 = \frac{[PtCl_2][Cl^-]}{[PtCl_3^-]}$$

$$PtCl_2 \rightleftarrows PtCl^+ + Cl^- \qquad k_2 = \frac{[PtCl^+][Cl^-]}{[PtCl_2]}$$

$$PtCl^+ \rightleftarrows Pt^{2+} + Cl^- \qquad k_1 = \frac{[Pt^{2+}][Cl^-]}{[PtCl^+]}$$

Произведение ступенчатых констант неустойчивости называется *общей константой неустойчивости* комплекса:

$$K = k_1 k_2 k_3 k_4$$

Для иона $[PtCl_4]^{2-}$ выражение общей константы неустойчивости следующее:

$$K = \frac{[Pt^{2+}][Cl^-]^4}{[PtCl_4^{2-}]}$$

В растворе свободные координационные места будут заниматься молекулами растворителя. Поэтому диссоциация комплексных ионов в растворе, по существу, является реакцией замещения и ее правильнее писать, например, следующим образом:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)_2]^0 + Cl^-$$

$$[PtCl_2(H_2O)_2]^0 + H_2O \rightleftarrows [PtCl(H_2O)_3]^+ + Cl^-$$

$$[PtCl(H_2O)_3]^+ + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

При схематичном изображении равновесий в растворах молекулы растворителя во внутренней сфере комплексного соединения иногда не пишут, но их наличие всегда подразумевают. Таким образом, вместо $[PtCl_3H_2O]^-$ часто пишут $PtCl_3^-$ и вместо $[PtCl_2(H_2O)_2]$ пишут $PtCl_2$. Такое условное написание комплексных частиц в растворе вызвало необходимость употребления термина *лигандность*. Координационное число в комп-

лексах платины(II) сохраняется равным четырем, а лигандность в $[PtCl_3H_2O]^-$ в растворе будет равна трем, лигандность в $[PtCl_2(H_2O)_2]$ — двум.

В твердой фазе комплексы также стремятся сохранить постоянным координационное число. Так, при нагревании $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ происходит удаление из внутренней сферы комплексного иона молекулы аммиака:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(NH_3)_3]Cl_2 + NH_3$$

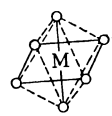
Освободившееся место во внутренней сфере будет занято ионом из внешней сферы:

$$[Pt(NH_3)_3]Cl_2 = [Pt(NH_3)_3Cl]Cl$$

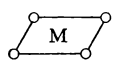
Следующая ступень термического превращения в суммарном виде может быть записана так:

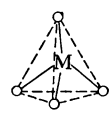
$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + NH_3$$

Одним из важных результатов координационной теории является то, что она внесла в неорганическую химию структурные представления. Еще до разработки рентгеноструктурного анализа координационная теория позволила обосновать пространственное строение многих известных комплексных соединений. Применяя принцип, используемый для вывода пространственных структур соединений углерода, Вернер пришел к заключению, что комплексные соединения с координационным числом шесть имеют октаэдрическое строение



а с координационным числом четыре — квадратное или тетраэдрическое:





§ 103. Номенклатура комплексных соединений. Наибольшее распространение имеет номенклатура координационных соединений, рекомендованная Комитетом по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии

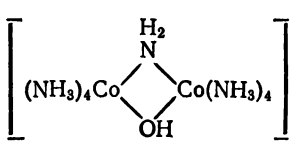
(IUPAC). В соответствии с ней в соединении вначале называют катион, а затем анион. Если соединение неэлектролитного типа, то его называют одним словом. Степень окисления центрального атома обозначают римской цифрой, помещенной в круглые скобки. Нейтральный лиганд называют так же, как и молекулу, а к лигандам-анионам добавляют суффикс *о*. При этом вначале называют отрицательные, а затем нейтральные лиганды. Для координированной молекулы воды также используют суффикс *о*. Перед названием лигандов применяют приставки (*ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т. д.) в соответствии с их числом во внутренней сфере комплекса. Приставку *моно* опускают. Название комплексного иона пишут в одно слово. Например: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — гексамминкобальт(III) хлорид; $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ — аквопентамминкобальт(III) хлорид; $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ — дибромодиамминплатина(II); $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт(III).

Слово *аммин* (с двумя *м*) пишут применительно к аммиаку. Для всех других аминов употребляют только одно *м*.

Если комплексный ион является анионом, то его название имеет окончание *ат*: $(NH_4)_2[PdCl_4]$ — аммоний тетрахлоропалладат(II); $K[PtNH_3Br_5]$ — калий пентабромоамминплатинат(IV).

Если внутренние лиганды сложные и особенно если они уже включают в свое название приставки (*ди*, *три* и т. д.), то для обозначения их числа употребляют приставки *бис*, *трис*, *тетракис* и т. д. Название сложного лиганда обычно заключают в круглые скобки. Например: $[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_2Cl_2]NO_3$ — дихлоро-бис-(этилендиамин)кобальт(III) нитрат.

В тех случаях, когда лиганд связывает два центральных иона, перед его названием употребляют греческую букву μ:



— октаммин-μ-амидо-μ-гидроксодикобальт (III) нитрат

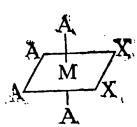
Мостиковые лиганды называются *последними*.

Номенклатура позволяет отражать пространственное строение координационных соединений. Об этом будет сказано в следующем параграфе.

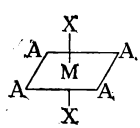
§ 104. Изомерия комплексных соединений. *Изомерными* называются такие соединения, которые имеют один и тот же количественный и качественный состав и одинаковую молекулярную массу, но отличаются химическими и физическими свойствами. Явление изомерии всегда играло важную роль в разработке и развитии теорий, отражающих строение химических соединений. Экспериментальные факты, свидетельствующие о существовании изомерных соединений, имели исключительно важное значение для создания координационной теории.

Существует несколько типов изомерии. Остановимся на наиболее распространенных.

Геометрическая изомерия. Вывод о существовании геометрических изомеров среди координационных соединений логически вытекал из пространственных представлений. Если принять, что соединения с координационным числом шесть построены по типу октаэдра, то в случае состава MA_4X_2 принципиально могут существовать пары изомерных комплексов. Их строение можно изобразить следующим образом:



цис-изомер



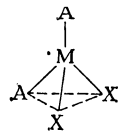
транс-изомер

Приставка *цис* означает «рядом», а приставка *транс* — «напротив». Действительно, в *цис*-изомере два лиганда X находятся рядом, а в *транс*-изомере — напротив друг друга.

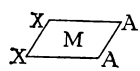
Геометрическое строение комплексов отражается в номенклатуре. При написании формул перед ними через дефис пишется тип изомера. Например, *цис*-$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ или *транс*-$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

Наличие двух изомерных соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ дало возможность Вернеру приписать комплексам платины(II) плоскоквадратное строение. Действительно, при тетраэдрическом расположении

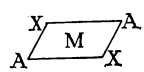
лигандов вокруг центрального атома соединения состава $[MA_2X_2]$ должны существовать только в одной форме:



Никакие перемещения лигандов A и X не могут привести к соединениям другого геометрического строения. Напротив, комплексы состава $[MA_2X_2]$, имеющие плоскоквадратное строение, могут быть построены по-разному:



цис-изомер



транс-изомер

Гидратная изомерия. Классическим примером гидратной изомерии обычно служат кристаллогидраты хлорида хрома(III). Установлено существование трех соединений состава $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, отличающихся цветом и электрической проводимостью: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Различия в строении гидратных изомеров заключаются в разном расположении молекул воды. В одном случае они входят во внутреннюю сферу комплекса, в других — часть их составляет кристаллизационную воду.

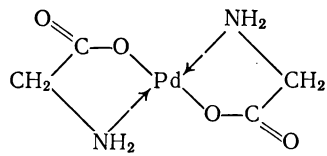
В качестве характерных примеров гидратной изомерии можно рассматривать комплексы $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$. Установлено, что в одних условиях кристаллогидрат способен переходить в аквокомплекс, а в других, наоборот, аквокомплекс можно перевести в кристаллогидрат.

§ 105. Правило циклов Чугаева. Хелатный эффект. Координационные соединения, которые включают лиганды с координационной емкостью больше единицы, известны давно. Давно замечена большая прочность этилендиаминовых комплексов кобальта и платины.

Этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$ содержит две аминогруппы, поэтому он занимает два координационных места. Диэтилентриамин $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ имеет три аминогруппы и может занимать три координационных места. В зависимости от числа занимае-

мых координационных мест, лиганды делят на *монодентатные*, *бидентатные*, *тридентатные* и т. д. Следует заметить, что в координации могут участвовать не все функциональные группы полидентатного лиганда.

Естественно, что функциональные группы, способные вступать в координационное взаимодействие с ионом металла, могут быть разными. Например, хорошим бидентатным лигандом является гликоколь NH_2CH_2COOH. Одно координационное место он занимает аминогруппой, а другое — депротонированной карбоксильной группой:



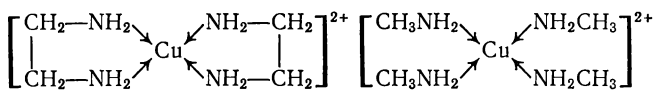
Таким образом, гликоколь в комплексном соединении одновременно играет роль кислотного остатка и нейтрального лиганда. Такие лиганды часто образуют соединения неэлектролитного типа, которые малорастворимы или легко экстрагируются малополярными растворителями. Эти комплексы нашли широкое применение в аналитической химии.

В 1906 г. Л. А. Чугаевым опубликована монография, в которой изложены, по крайней мере, два открытия, вошедшие в сокровищницу мировой химической науки. Во-первых, сформулировано правило циклов, а во-вторых, описана чувствительная реакция на никель с диметилглиоксимом.

Правило циклов гласит:

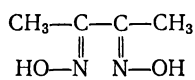
> *Комплексные соединения, в которых лиганды замыкают цикл, более прочные, чем аналогичные соединения, не содержащие цикла. Наиболее прочные циклы состоят из пяти и шести звеньев.*

Таким образом, из двух аналогичных комплексных ионов



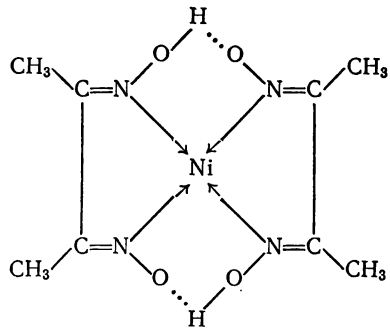
этилендиаминовый будет более прочным, так как он содержит лиганд, замыкающий цикл. Этот цикл содержит пять звеньев.

В аналитической химии хорошо известна «реакция Чугаева». Она позволяет качественно и количественно определять в растворах ионы никеля (II) при помощи органического реагента — диметилглиоксима:



Ярко окрашенный никелевый комплекс образуется при взаимодействии никеля (II) с двумя молекулами диметилглиоксима, от

которых отщеплено по одному протону:



Устойчивость комплекса обеспечивается двумя пятичленными циклическими группировками. В настоящее время установлено, что в этом соединении, кроме двух пятичленных циклов, образованных оксимными атомами азота и ионом никеля, имеются два дополнительных шестичленных цикла, образованных посредством водородных связей.

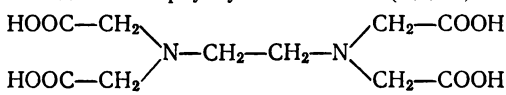
Большой заслугой Л. А. Чугаева следует считать то, что он впервые связал характер и устойчивость комплексов с конкретной группировкой атомов в органическом лиганде. Эти идеи легли в основу многочисленных работ по синтезу и аналитическому применению органических реагентов и *комплексонов* *. Вполне естественно, что лиганды, способные образовывать несколько циклов с одним и тем же ионом металла, должны в особенно большой степени способствовать комплексообразованию. Комплексоны и большинство органических аналитических реагентов при взаимодействии с ионами металлов образуют полициклические комплексные соединения.

Количественные данные о большей прочности комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с монодентатными получены лишь в 40-х годах нашего столетия. Об этом свидетельствовали значения констант неустойчивости соответствующих комплексов.

Для названия циклов, образуемых лигандами при координации около иона металла, введен термин *хелат* (что означает «клешня» или «коготь»). Комплексы, содержащие хелатный цикл, стали называть хелатными соединениями. Разницу в устойчивости хелатных соединений и аналогичных соединений, не содержащих циклов, стали называть *хелатным эффектом*. Эти термины и понятия нашли очень широкое распространение в химической литературе.

---

* Комплексонами называются органические вещества, молекулы которых содержат несколько функциональных групп. При взаимодействии с ионами металлов они способны образовывать сразу несколько циклов. Одним из наиболее распространенных комплексонов является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



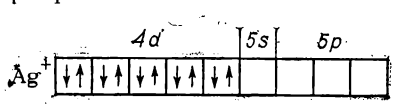
§ 106. Химическая связь в комплексных соединениях. Существует несколько теорий, описывающих химическую связь в комплексных соединениях. Наибольшей наглядностью и простотой основных принципов обладает теория валентных связей. Поэтому остановимся лишь на этой теории.

Важную роль в образовании комплексных соединений играет донорно-акцепторное взаимодействие лиганда и центрального атома. Акцептором, как правило, выступают ионы металлов, имеющие вакантные орбитали. Особенно большое число вакантных орбиталей (за счет *d*-орбиталей) можно ожидать у элементов вставных декад — *d*-элементов.

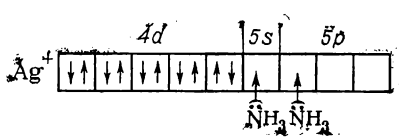
Некоторые определения комплексных (координационных) соединений прямо отражают важную роль донорно-акцепторного взаимодействия центральный атом — лиганд. Так, Б. В. Некрасов считает, что комплексные соединения — это те, которые образуются из составных частей без возникновения новых электронных пар. Другие химики называют координационным соединением продукт сочетания иона металла с донором электронов.

Важное значение в теории валентной связи имеет концепция гибридизации атомных орбиталей. Эта концепция, как уже сказано, развита главным образом Полингом. Она позволяет простыми способами интерпретировать структурные формулы в терминах метода валентных связей (см. § 22).

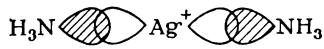
Рассмотрим строение комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ с точки зрения метода валентных связей. Электронная схема иона серебра:



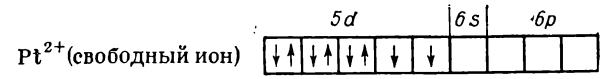
В пределах валентного слоя у иона серебра имеются пустые орбитали, которые и играют роль акцепторов электронных пар:



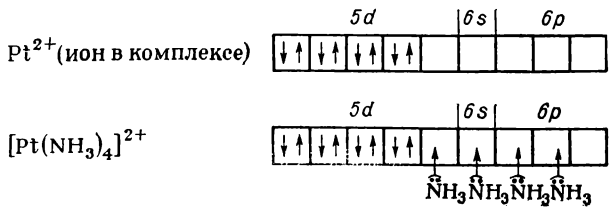
5*s*- и 5*p*-орбитали иона Ag^+ образуют две гибридные *sp*-орбитали. Перекрывание орбиталей центрального атома с орбиталями молекул аммиака можно изобразить следующим образом:



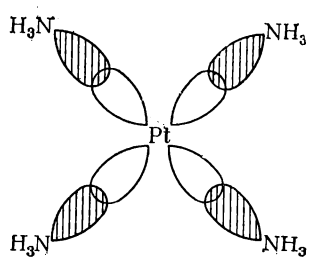
Аналогичным путем можно рассмотреть строение комплексного иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:



Для образования прочных связей энергетически выгодно освободить одну из 5*d*-орбиталей спариванием электронов:

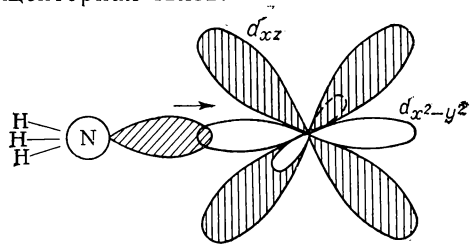


5*d*-, 6*s*- и две 6*p*-орбитали образуют четыре гибридные dsp^2-орбитали. Поскольку они направлены к вершинам квадрата, то конфигурация комплексного иона будет плоскоквадратной:

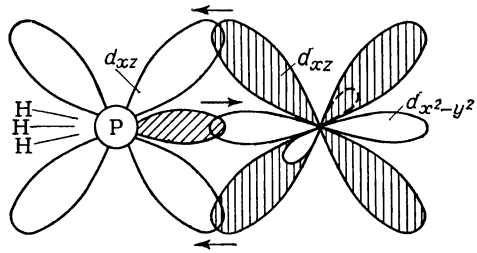


Лиганд, донорный атом которого имеет в валентном слое электронные пары и вакантные орбитали, может

одновременно быть и донором, и акцептором. Допустим, что атом металла имеет вакантную $d_{x^2-y^2}$-орбиталь и заполненную d_{xz}-орбиталь. При взаимодействии атома металла с молекулой аммиака электронная пара аммиака внедряется в вакантную $d_{x^2-y^2}$-орбиталь металла. Между атомами азота и металла образуется одинарная донорно-акцепторная связь:



В молекуле фосфина PH_3 атом фосфора, наряду с неподеленной электронной парой, имеет вакантные d-орбитали. С тем же металлом, кроме обычной донорно-акцепторной связи фосфор → металл, образуется вторая связь металл → фосфор в результате смещения электронного облака с d_{xz}-орбитали металла на аналогичную вакантную орбиталь атома фосфора:



Последняя связь, являясь разновидностью донорно-акцепторной, часто называется дативной π-связью. Дативные связи могут быть образованы и p-орбиталями. Однако d-орбитали вследствие благоприятной пространственной направленности обеспечивают лучшее перекрывание орбиталей и, следовательно, образование более прочных связей.

Глава XIII

МЕТАЛЛЫ

§ 107. Общие сведения о металлах. С давних пор простые вещества разделяли на *металлы* и *неметаллы.* К металлам относили вещества с характерным «металлическим» блеском, ковкие. М. В. Ломоносов в своем труде «Первые основы металлургии» (1763 г.) писал: «Металлом называется светлое тело, которое ковать можно». По мере развития химии было обнаружено много других отличительных свойств, присущих металлам. Если в периодической системе элементов провести диагональ от бора к астату, то в правой верхней части периодической системы будут находиться неметаллы (исключая элементы побочных подгрупп), а в левой нижней — металлы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Al, Ti, Ga, Nb, Sb), обладают двойственным характером (промежуточными свойствами). Следует подчеркнуть, что нельзя проводить резкую границу между металлами и неметаллами. Некоторые элементы (Te, As, Sb, Ge) ведут себя как металлы в одних условиях и как неметаллы — в других.

Все металлы, за исключением ртути, в обычных условиях являются твердыми веществами, они непрозрачны, обладают металлическим блеском, обусловленным способностью отражать падающие на их поверхность световые лучи. В наибольшей степени эта способность проявляется у серебра и индия, поэтому эти металлы нашли применение при изготовлении обычных зеркал, а также прожекторных зеркал и рефлекторов. Металлы имеют блеск только в компактной массе, а в мелкодисперсном состоянии большинство из них черного цвета и без блеска. Металлы, отражающие примерно в одинаковой степени все световые лучи видимого спектра, имеют серебристо-белый цвет. Алюминий и магний сохраняют металлический блеск даже в порошкообразном состоянии;

они способны отражать радиоволны, что используется в радиолокации (обнаружение различных объектов в воздухе, на воде и на суше).

Пары летучих солей некоторых металлов окрашивают пламя горелки в характерные цвета: калия — в фиолетовый, натрия — в желтый, стронция — в красный, кальция — в оранжево-красный. На этом основаны методы спектрального качественного и количественного анализа.

Все металлы — проводники теплоты и электрического тока. Лучшими проводниками являются серебро, медь и алюминий. Электрическая проводимость металлов зависит от температуры: с повышением температуры она понижается. Металлы, характеризующиеся высокой электрической проводимостью, обладают и высокой теплопроводностью.

Весьма ценными свойствами металлов являются их пластичность, упругость, прочность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь. Это свойство металлов позволяет прокатывать их в листы или вытягивать в проволоку. Прочность и пластичность металлов зависят от температуры: с повышением температуры прочность понижается, а пластичность возрастает. По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Так, калий, натрий — металлы мягкие (их можно резать ножом); хром по твердости близок к алмазу — царапает стекло. Температура плавления и плотность металлов также изменяются в широких интервалах. Самый легкоплавкий металл — ртуть (температура плавления —38,87 °С); самый тугоплавкий — вольфрам (температура плавления 3370 °С). Плотность лития — 590 кг/м^3, а осмия — 22 480 кг/м^3. Металлы отличаются также своим отношением к магнитным полям. По этому свойству они делятся на три группы:

ферромагнитные металлы — способные намагничиваться при действии слабых магнитных полей (например, железо, кобальт, никель и гадолиний);

парамагнитные металлы — проявляющие слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан и большая часть лантаноидов);

диамагнитные металлы — не притягивающиеся к магниту и даже слегка отталкивающиеся от него (например, висмут, олово, медь).

Общими физическими свойствами, характеризующими металлы, обладают в свободном состоянии 82 элемента из 105. Естественно предположить, что атомы этих элементов должны быть сходными и по строению. Атомы элементов главных подгрупп I—III групп периодической системы на внешнем энергетическом уровне имеют мало электронов (от одного до трех) и, стремясь принять более устойчивое состояние (структуру атомов благородных газов), сравнительно легко отдают эти электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Эта особенность обусловливает своеобразное строение кристаллической решетки металлов, которая состоит из положительных ионов и атомов, находящихся в узлах решетки. Между узлами находятся электроны, не принадлежащие каким-либо определенным атомам. Малые размеры электронов позволяют им более или менее свободно перемещаться по всему кристаллу металла, переходя от одного атома или иона к другому атому или иону. При достаточном сближении электронов с ионами образуются нейтральные атомы, которые снова распадаются на ионы и электроны. Следовательно, в кристалле металла существует своеобразное равновесие:

$$Me^{n+} + ne \rightleftarrows Me^0$$

где n — зарядность иона.

Характерные свойства металлов являются следствием их строения. Электроны, заполняющие межатомное пространство, отражают световые лучи. Это вызывает непрозрачность и блеск металла. Электроны в процессе своего перемещения внутри кристаллической решетки металла переносят тепловую энергию от нагретых слоев к холодным. Хаотически движущиеся электроны в металле под воздействием приложенного электрического напряжения приобретают направленное движение, т. е. они проводят электрический ток. При повышении температуры металла возрастают амплитуды колебаний находящихся в узлах пространственной решетки атомов и ионов. Это затрудняет перемещение электронов, и электрическая проводимость металла падает.

Весьма ценным свойством металлов является их способность деформироваться без разрушения, тогда как твердые вещества с атомной или ионной решеткой

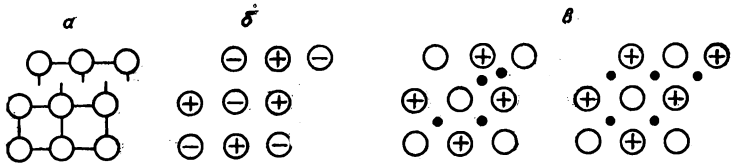


Рис. 68. Смещение слоев в атомной (*а*), ионной (*б*) и металлической (*в*) кристаллических решетках при механическом воздействии на твердые тела.

(алмаз, поваренная соль и другие) под действием ударов разрушаются. При механическом воздействии на твердое вещество с атомной решеткой смещаются отдельные ее слои, сцепление между которыми нарушается из-за разрыва ковалентных связей. Разрыв связей в ионной решетке приводит к взаимному отталкиванию одноименно заряженных ионов. Несмотря на то, что отдельные слои пространственной решетки металлов при механическом воздействии смещаются, сцепление между ними все время сохраняется благодаря возможности свободного перераспределения электронов (рис. 68).

§ 108. Химические свойства металлов. Металлы более или менее легко отдают электроны из внешнего слоя, образуя положительно заряженные ионы. В отличие от неметаллов, атомы металлов не присоединяют электроны с образованием отрицательно заряженных ионов. Это дает основание называть их электроположительными элементами и восстановителями. Способность отдельных металлов к отдаче электронов проявляется не в одинаковой степени. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне атома, тем легче он отдает электроны при химических реакциях и соответственно больше проявляет восстановительную способность. Так, металлы главной подгруппы I группы, атомы которых имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон, являются наиболее энергичными восстановителями. Наиболее ярко способность атомов металлов к отщеплению электронов проявляется в реакциях взаимного вытеснения металлов из растворов их солей. Например, железо легко растворяется в растворе сульфата меди, восстанавливая ионы меди:

$$\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}SO_4 = \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu}$$

Многие металлы взаимодействуют с кислотами, вытесняя из них водород. Почти все металлы взаимодействуют с кислородом воздуха; многие из них — при обычных условиях, особенно в присутствии влаги. Некоторые металлы окисляются кислородом воздуха только при повышенной температуре, а отдельные металлы не окисляются кислородом воздуха даже при сильном нагревании. К последним относятся так называемые благородные металлы: золото, платина, палладий и др. Оксиды этих металлов можно получить лишь косвенным путем.

Наиболее активные металлы (щелочные и щелочноземельные) даже при обычных условиях взаимодействуют с водой. Мерой активности металлов могут служить значения их стандартных электродных потенциалов (см. стр. 141). Электродные потенциалы малоактивных металлов (Cu, Hg, Ag, Au и др.) выражаются положительными значениями, а более активных металлов — отрицательными.

Ниже приведены значения электродных потенциалов некоторых металлов (в В):

← Усиление восстановительной способности атомов металлов

Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe
−3,04	−3,01	−2,92	−2,87	−2,71	−2,37	−1,66	−0,76	−0,44
Li^+	Cs^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}

Усиление окислительной способности ионов металлов →

Продолжение

← Усиление восстановительной способности атомов металлов

Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au
−0,25	−0,14	−0,13	0,00	0,34	0,80	0,86	1,50
Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Au^{3+}

Усиление окислительной способности ионов металлов →

Ряд напряжений дает представление о последовательности разряда ионов металлов при электролизе. Так,

ионы меди значительно легче разряжаются, чем ионы железа. Ряд напряжений также позволяет судить о способности металлов растворяться в кислотах и вытеснять другие металлы из растворов их солей. Ряд напряжений характеризует восстановительную способность металлов и окислительную способность их ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Из приведенных металлов металлический литий самый сильный восстановитель, а золото — самый слабый. И, наоборот, Li^+ — самый слабый окислитель, а Au^{3+} — самый сильный окислитель.

Надо иметь в виду, что ряд напряжений позволяет судить о восстановительной способности металлов, об их химической активности лишь в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде. В «сухих» реакциях цезий значительно активней лития. Например, на воздухе цезий самовоспламеняется, а с литием этого не происходит. В реакциях натрий более активен, чем кальций. Это находится в соответствии с их положением в периодической системе. Однако в водной среде, судя по электродным потенциалам, восстановительная способность натрия меньше, чем у кальция. Несмотря на то, что Cs^+ и Li^+ имеют одинаковые заряды, радиус Li^+ значительно меньше (ион лития содержит всего один электронный слой, а ион цезия — пять электронных слоев). Поэтому полярные молекулы воды притягиваются к иону лития на поверхности металла значительно сильнее, чем к Cs^+. Это облегчает переход лития в раствор. Следовательно, изменение восстановительной способности этих металлов в водной среде не соответствует изменениям их активности на воздухе.

Из значений электродных потенциалов следует, что все металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот. Однако это не означает, что вытеснение водорода практически будет происходить во всех случаях. Свинец не растворяется в разбавленной серной кислоте, хотя он расположен в ряду напряжений до водорода. Реакция начинается по схеме

$$Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2\uparrow$$

но быстро останавливается, так как металлический свинец покрывается защитной пленкой малорастворимой соли $PbSO_4$, преграждающей дальнейший доступ ионов водорода к поверхности свинца.

Значительная химическая активность металлов (склонность к окислению кислородом воздуха, взаимодействие с водой и кислотами, а некоторых металлов и со щелочами, взаимодействие с растворами солей) приводит к тому, что в земной коре они встречаются главным образом в виде соединений: оксидов, сульфидов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и т. д.

В свободном виде встречаются лишь металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода (серебро, ртуть, золото, платина и некоторые другие). Такие металлы (например, золото) могут быть выделены из пород механическим путем.

§ 109. Выделение металлов из руд. Подавляющее число металлов добывают путем соответствующей химической обработки их соединений, входящих в состав горных пород (руд).

Руда — природное минеральное образование, содержащее металлы в таких соединениях и концентрациях, при которых выделение из него чистых металлов технически возможно и экономически целесообразно. Руды, из которых извлекают только один металл, называются *простыми*, например железные руды. Руды, из которых выделяют несколько металлов, называются *комплексными*, например свинцово-цинковые. Из комплексных руд иногда получают и редкие металлы.

Кроме того, руды разделяются на отдельные группы в зависимости от окислителя, с которым связан металл в виде соединения. По этому признаку различают оксидные, карбонатные, фосфатные, силикатные, алюмосиликатные, сульфидные, галидные руды. В состав *простых оксидных руд* входят такие минералы, как *рутил* TiO_2, *пиролюзит* MnO_2, *касситерит* SnO_2.

Наряду с простыми оксидными рудами в природе встречаются *сложные оксидные руды*. В них содержатся соединения двух оксидов, из которых один обладает основным характером, а другой — амфотерным или кислотным. Например, в состав магнетита Fe_3O_4 входит FeO — основной оксид, Fe_2O_3 — амфотерный. Следова-

тельно, Fe_3O_4 или $\overset{+2}{Fe}O \cdot \overset{+3}{Fe_2}O_3$ — двойной оксид, являющийся одновременно солью: $FeO + Fe_2O_3 \longrightarrow \overset{+2}{Fe}(\overset{+3}{FeO_2})_2$

Сложная оксидная руда, содержащая минерал *хромит* — $Fe(CrO_2)_2$ или $FeO \cdot Cr_2O_3$, — двойной оксид (соль хромистой кислоты).

Встречающиеся в природе соединения оксидов металлов с оксидами неметаллов также представляют собой соли определенных кислот (например, $CaO \cdot CO_2$ или $CaCO_3$).

В состав *карбонатных руд* входят соединения оксидов металлов с оксидом углерода(IV): $MeO \cdot CO_2$ или $MeCO_3$. К ним относятся руды, содержащие такие минералы, как: *магнезит* $MgCO_3$, *сидерит* $FeCO_3$ (шпатовый железняк), *малахит* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Сульфатные и *фосфатные горные породы*, в состав которых входят соли серной и фосфорной кислот, практически не используют для получения металлов, так как в этом случае очень трудно выделить металл в чистом виде (его сопровождают примеси серы или фосфора, отрицательно влияющие на качество металла).

Силикатные и *алюмосиликатные горные породы*, содержащие соли поликремниевых кислот, отличаются большой устойчивостью. Из них добывают только те металлы, которые не встречаются в природе в виде оксидов или солей других кислот.

Сульфидные руды имеют в своем составе сульфиды и полисульфиды. К ним относятся руды, содержащие, например, следующие минералы: *пирит* FeS_2 (железный колчедан), *халькопирит* $CuFeS_2$ (медный колчедан), *сфалерит* ZnS (цинковая обманка), *галенит* PbS (свинцовый блеск).

В состав руд, содержащих соединения галогенов, входят чаще всего минералы — соли хлористоводородной кислоты: *галит* $NaCl$ (каменная или поваренная соль), *сильвин* KCl, *карналлит* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из них извлекают легкие металлы.

Для выделения металлов из их соединений, содержащихся в рудах, необходимо осуществить процесс их восстановления:

$$Me^{n+} + ne \longrightarrow Me^0 \quad (Me — металл)$$

Металлы из природных руд в свободном состоянии выделяют различными методами.

1. *Пирометаллургический метод* — восстановление металлов из руд при повышенной температуре с помощью угля, оксида углерода(II), алюминия или водорода. Например, олово восстанавливают из касситерита SnO_2, а медь — из куприта Cu_2O накаливанием с углем:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO; \qquad Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Сульфидные руды подвергают обжигу при полном доступе воздуха с последующим восстановлением металла с помощью угля:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2; \qquad ZnO + C = Zn + CO$$

Из карбонатных руд металлы выделяют также путем накаливания с углем, так как эти руды при нагревании разлагаются, превращаясь в оксидные; последние под действием угля восстанавливаются:

$$MeCO_3 = MeO + CO_2; \qquad MeO + C = Me + CO$$

Однако углем (коксом) восстанавливают лишь те металлы, которые не образуют прочных карбидов. В противном случае применяют водород:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O; \qquad MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Такие металлы можно выделить в свободном виде также и *методом металлотермии* — восстановлением металлов из их оксидов более активными металлами, обладающими большим сродством к кислороду. Для этой цели особенно часто используют алюминий, теплота образования оксида которого очень велика ($4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 1676$ кДж/моль). Лишь бериллий, магний и кальций превосходят алюминий в этом отношении.

При взаимодействии алюминия с оксидами металлов, имеющими меньшие теплоты образования, выделяется теплота, достаточная для восстановления металла из оксида, например:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3; \qquad 3MnO_2 + 4Al = 3Mn + 2Al_2O_3$$

Установлено, что для значительного выхода восстанавливаемого металла количество теплоты, выделяемое при восстановлении, должно составлять около 2310 кДж на 1 кг шихты. Теплота расходуется на расплавление металла и шихты.

2. *Гидрометаллургический метод* — извлечение металлов из руд с помощью реагентов (H_2SO_4, KCN и др.) в виде соединений, растворимых в воде, с последующей обработкой этих растворов для выделения металла в свободном виде. Так, при обработке разбавленной серной кислотой руды, содержащей CuO, медь переходит в раствор в виде сульфата:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Затем ее извлекают из раствора либо электролизом, либо вытесняют из сульфата железом:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

Гидрометаллургическим методом получают также серебро, цинк, кадмий, молибден, уран.

3. *Электротермический метод* — восстановление активных легких металлов (например, K, Na, Ca, Mg, Al) из расплавленных хлоридов, оксидов или гидроксидов с помощью электрического тока (электролиз). Электролиз используют также для очистки некоторых металлов.

Таким образом, в основе всех способов получения металлов из соединений лежат окислительно-восстановительные процессы.

§ 110. Сплавы. Металлы в чистом виде применяют на практике гораздо реже их сплавов. Это связано с тем, что сплавы часто обладают более высокими техническими качествами, чем чистые металлы. Так, латунь (сплав меди и цинка) значительно тверже меди и цинка отдельно взятых. Сплавы, как правило, плавятся при более низких температурах, чем образующие их металлы. Так, температуры плавления натрия и калия соответственно равны 97,5 и 62,3 °C. Сплав же, состоящий из 56% (масс.) Na и 44% (масс.) K, плавится при 19 °C. Удельные электрические сопротивления сплавов и образующих их металлов также значительно отличаются. Например, удельное сопротивление никеля равно $7 \cdot 10^{-6}$, хрома — $15 \cdot 10^{-6}$, а их сплава — нихрома [80% (масс.) Ni + 20% (масс.) Cr] — $110 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. В настоящее время в технике применяют большое число различных сплавов, обладающих заранее заданными свойствами, причем для их получения используют более 40 химических элементов в самых разнообразных сочетаниях и количественных соотношениях.

Изготовление сплавов основано на свойстве металлов в расплавленном состоянии взаимно растворяться и смешиваться с последующим затвердеванием при охлаждении. При этом возможны следующие типичные случаи:

1. Расплавленные металлы смешиваются между собой в любых количественных соотношениях, неограниченно растворяясь друг в друге. Это относится к металлам, кристаллизующимся в однотипных кристаллических решетках, и к тем, атомы которых близки по размерам. При охлаждении расплавов таких металлов образуются твердые растворы, например Ag—Cu, Cu—Ni, Mn—Fe, Ag—Au, Pt—Au и др.

2. Металлы в расплавленном состоянии смешиваются в любых соотношениях, но при их охлаждении образуется твердая масса, состоящая из мельчайших кристалликов отдельных металлов, которые образуют данный сплав. Такие кристаллики легко обнаружить с помощью микроскопа. Это явление характерно, например, для сплавов Pb—Sn, Bi—Cd, Ag—Pb. Сплавы данного типа неоднородны и не являются твердыми растворами.

3. Расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг с другом, образуя химические соединения, называемые *интерметаллическими.* Интерметаллические соединения образуют, например, металлы Cu и Zn, Zn и Hg, Ag и Zn, Na и Pb. В таких соединениях металлы большей частью не проявляют валентность, характерную для них в соединениях с неметаллами (например, Cu_3Sn, Zn_3Hg, Ag_2Zn_5).

Каждому из описанных типов сплавов отвечает определенная структура кристаллической решетки. Так, в кристаллических решетках твердых сплавов атомы отдельных металлов перемешаны. В кристаллической решетке металла-растворителя некоторые его атомы замещены атомами растворенного металла. Это происходит в тех случаях, когда атомы металла-растворителя и растворенного металла близки по размерам. При большой разнице размеров атомы растворенного металла располагаются не в узлах кристаллической решетки, а в промежутках между ними.

Сплавы широко используют в промышленности, так как их свойства можно регулировать. Большое значение в создании сплавов имеют добавки некоторых редких

металлов, что позволяет получать сплавы с высокой твердостью, прочностью и упругостью. Так, внесение лишь тысячных долей процента хрома в обычную углеродистую сталь резко повышает ее прочность и твердость. Небольшие добавки бериллия к меди, никелю и железу придают им высокую твердость.

§ 111. Коррозия металлов. При взаимодействии металлов с окружающей средой на их поверхности образуются соединения, обладающие совершенно иными свойствами, чем сами металлы. Подобные процессы по химической природе являются окислительно-восстановительными.

Самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов, превращения их в химические соединения вследствие химического воздействия внешней среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств, называется коррозией (лат. *corrosio — разъедание*). Скорость коррозии зависит от характера среды. В обычной атмосфере металлы могут разрушаться, взаимодействуя с кислородом, азотом, водяными парами, оксидом углерода(IV). В производственных же условиях металлоизделия могут контактировать с более агрессивными веществами — щелочами, оксидами азота и серы, кислотами и галогенами. Следовательно, с учетом еще высоких температур и давлений, при которых осуществляются производственные процессы, скорость коррозии металлоизделий заметно усиливается.

Однако в одной и той же среде разные металлы обнаруживают неодинаковую устойчивость к коррозии. Такие металлы, как алюминий, олово, цинк, свинец, в обычной атмосфере покрываются плотными пленками, предохраняющими их от контакта с воздухом. Железо на воздухе покрывается пористой пленкой оксидов, гидроксидов и солей железа, не преграждающей доступ воздуха. Поэтому железо быстро корродирует. Под влиянием окружающей среды коррозия может развиваться даже у малоактивных или сравнительно инертных металлов. Так серебро чернеет на воздухе, содержащем сероводород: $4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$.

Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия. Химическая коррозия происходит при отсутствии электролитов и чаще всего

при повышенных температурах в результате непосредственного перехода электронов от металла к веществам, находящимся в окружающей среде. Она может быть следствием действия паров воды на металлы при высокой температуре:

$$3Fe + 4H_2O = 4H_2 + Fe_3O_4$$

или

$$2Fe \cdot \overset{-2e}{Fe} + 4H_2O = 4H_2 + \overset{+2}{FeO} \cdot \overset{+2}{Fe_2O_3}$$
$$\qquad\qquad\quad -2 \cdot 3e$$

Известны две разновидности химической коррозии:

1. *Атмосферная коррозия* — возникает под влиянием газов атмосферы (O_2, N_2, CO_2) и случайных примесей. Водяные пары (составная часть атмосферы) образуют на поверхности металла тонкую пленку влаги, благоприятную для развития коррозии. Атмосферная коррозия таких металлов, как цинк, литий и железо, может быть выражена соответственно следующими уравнениями:

$$2\overset{-4e}{Zn} + O_2 \longrightarrow \overset{+2\ -2}{2ZnO}$$

$$6\overset{-6e}{Li} + N_2 \longrightarrow \overset{+1\ -3}{2Li_3N}$$

$$\overset{-2e}{Fe} + CO_2 + H_2O \longrightarrow \overset{+2}{FeCO_3} + \overset{0}{H_2}$$

2. *Газовая* (*производственная*) *коррозия* — развивается под действием агрессивных газов (SO_2, Cl_2, оксидов азота и др.). Так, в заводских условиях, паровозных депо, на железнодорожных мостах возникает и развивается коррозия в результате окисления SO_2 во влажной пленке на поверхности металла в серную кислоту, разрушающую металлоизделия. Особенно быстро развивается коррозия под действием таких газов, как фтор, хлор:

$$2\overset{-6e}{Fe} + 3Cl_2 \longrightarrow \overset{+3\ -}{2FeCl_3}$$

Электрохимическая коррозия. Наибольшие потери металлов обусловлены электрохимической

коррозией. Она возникает в присутствии электролита вследствие перехода электронов от одних участков металла к другим.

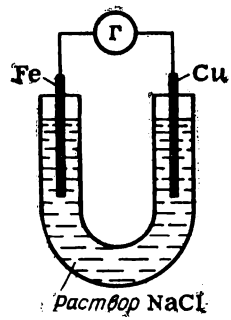


Рис. 69. Электрохимическая коррозия железа, контактирующего с медью.

Металлы и сплавы неоднородны. При соприкосновении их с электролитами (кислотами, щелочами, солями) одни участки поверхности играют роль анода (отдают электроны), а другие (различного рода включения) — катода. На поверхности металла возникает множество микрогальванических пар и чем больше неоднородность металла, тем больше скорость его разрушения в электролитах. Сущность электрохимической коррозии нетрудно уяснить из следующего опыта (рис. 69). В U-образную трубку с раствором NaCl помещают в левое колено железный, а в правое — медный стержни, соединенные медным проводником друг с другом через гальванометр. Стрелка гальванометра отклоняется в сторону медного стержня. Следовательно, по медному проводнику движется поток электронов от железа к меди: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$. Ионы Fe^{2+} можно обнаружить в левом колене, добавив красную кровяную соль (реактив на Fe^{2+}) — синее окрашивание. При добавлении раствора фенолфталеина в правое колено можно наблюдать малиновое окрашивание, а это свидетельствует о появлении ионов OH^- в правом колене по реакции: $O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$. Следовательно, медный стержень — поставщик электронов — катод, а железный стержень — анод. Анионы OH^- появляются в растворе вследствие восстановления кислорода, растворенного в воде, с помощью электронов, поступающих на медный стержень. Катионы Fe^{2+} взаимодействуют в растворе с анионами

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2;$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Постепенно на дне трубки собирается ржавчина, состоящая в основном из $Fe(OH)_3$.

Таким образом, электрохимическая коррозия — окислительно-восстановительный процесс, происходящий при

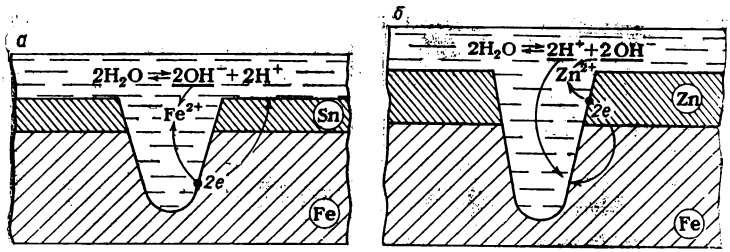


Рис. 70. Электрохимические процессы, происходящие при нарушении защитного слоя в луженом (*а*) и оцинкованном железе (*б*).

соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего примеси, которые играют роль менее активного металла. На аноде (более активном металле) происходит окисление атомов металла с образованием катионов (растворение). На катоде (менее активном металле) — восстановление с образованием соответствующих анионов или атомов водорода из его катионов. Чистые металлы более устойчивы к коррозии.

Известен, например, факт существования нержавеющей индийской колонны в Дели. Много веков наблюдают ее ученые. Ни дожди, ни солнце, ни царапины, сделанные людьми, не вызывают ее разрушения. Причину такой устойчивости ученые находят, во-первых, в особых климатических условиях, во-вторых, в особой чистоте железа, из которого она сделана.

Металл или сплав подвергается электрохимической коррозии, если в нем соприкасаются участки двух металлов с разной химической активностью, а его поверхность покрыта слоем электролита. Роль менее активного металла может играть неметалл или химическое соединение. На рис. 70 приведены схемы электрохимических процессов, протекающих в оцинкованном и луженом железе при нарушении их защитного слоя.

В оцинкованном железе (см. рис. 70, *б*) электроны переходят от цинка к железу:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+}; \qquad Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2$$

На поверхности железа разряжаются ионы водорода:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

Следовательно, повреждение защитного слоя цинка в оцинкованном железе приводит к разрушению этого

слоя, поскольку он состоит из более активного металла — цинка.

В луженом железе (см. рис. 70, *а*) при повреждении защитного слоя электроны переходят от железа к поверхности олова:

$$Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+}; \qquad Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

Ионы водорода разряжаются на поверхности олова:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

В этом случае защитный слой олова сохраняется, а разрушается железо. В местах нарушения оловянного покрытия появляется ржавчина в виде красно-бурых точек, а затем сквозные отверстия.

Скорость электрохимической коррозии зависит: 1) от взаимного расположения соприкасающихся металлов в ряду напряжений — скорость коррозии тем больше, чем дальше в ряду напряжений стоят друг от друга металлы, из которых образовался гальванический элемент; 2) от состава омывающего металл раствора электролита — чем выше его кислотность, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно ускоряется коррозия с повышением температуры.

Электрохимическая коррозия возникает на трубопроводах и электрических кабелях в почве под действием «блуждающих» токов. Такие токи появляются в почве при работе электрифицированного транспорта (электропоезда, трамваи, метро), электросварочных аппаратов и т. д. Коррозия усиливается под действием агрессивных веществ, находящихся в почве в растворенном состоянии, — солей, кислот.

Необратимые коррозионные процессы наносят большой вред народному хозяйству. Потери чугуна, стали вследствие коррозии исчисляются десятками миллионов тонн. Вред коррозии металлов особенно остро ощущается в машиностроении, так как из-за коррозионного разрушения даже одной детали может выйти из строя вся машина. Коррозия снижает точность показаний приборов и стабильность их работы, выводит из строя электрические приборы. Поэтому защита металлов от коррозии в технике, промышленности, сельском хозяйстве приобретает первостепенное значение.

Защита металлов от коррозии. Меры защиты от коррозии предусматриваются в ходе проектирования металлических конструкций и при их изготовлении. Металлические изделия должны быть без трещин и хорошо отшлифованы; тогда влага не будет задерживаться и это увеличит их коррозионную стойкость.

Для защиты металлов и сплавов от коррозии при высоких температурах их легируют поверхностно или объемно другими металлами. Например, хром или никель, добавленные к стали в качестве легирующих компонентов, при высокой температуре диффундируют к ее поверхности, образуя оксидный слой, более устойчивый, чем Cr_2O_3 на чистом хроме. Широкое распространение получило поверхностное легирование, т. е. насыщение поверхности сплава металлом (а иногда и неметаллом), образующим прочный оксидный слой (алюминием, хромом и т. д.).

Насыщение производят вакуумным напылением или путем наплавки легирующего компонента. После этого изделия обязательно подвергают термообработке. При этом в отдельных случаях образуются интерметаллиды. Так, при насыщении поверхности молибдена кремнием и последующей обработке изделия образуется интерметаллид $MoSi_2$, преграждающий доступ воздуха к изделию.

Для защиты металлических изделий от коррозии в процессе эксплуатации применяют следующие способы:

1. Металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами. Последние хорошо смачивают металл при повышенной температуре в жидком виде и при застывании образуют на поверхности слой, изолирующий металл от окружающей среды. Для более надежной защиты металлов от коррозии в состав смазок вводят ингибиторы.

2. На поверхность металла наносят раствор высокомолекулярных соединений в низкокипящем растворителе. После испарения растворителя на поверхности металла остается полимерная пленка, преграждающая доступ окислителей к металлу.

3. Металлическую поверхность окрашивают раствором пигмента (красящего вещества) в олифе (частично окисленном растительном масле). Олифа в тонком слое быстро окисляется кислородом воздуха и образует плотную пленку на металле.

4. На поверхности металла создают слой оксида, через который кислород воздуха почти не диффундирует. Оксидирование можно осуществлять термическим, химическим и электрохимическим методами.

При *термическом методе* металлическое изделие подвергают действию высокой температуры: в результате окисления металла возникает защитная оксидная пленка, но при этом наблюдается некоторая деформация изделия (коробление деталей). Поэтому термический метод применяют крайне редко.

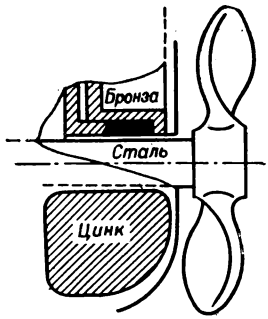
При *химическом методе* оксидирование осуществляют при более низких температурах действием на металлическую деталь подходящими окислителями (например, создание устойчивого покрытия черного цвета на стальных изделиях).

Тщательно обезжиренную и очищенную от оксидных пленок стальную деталь помещают в ванну со смесью растворов — 800 г/л NaOH, 50 г/л $NaNO_3$ и 200 г/л $NaNO_2$, — нагретую до 140 °С. Нитрат и нитрит натрия окисляют деталь. Процесс образования защитной оксидной пленки заканчивается через 20—90 мин. После этого изделие промывают в проточной воде и натирают маслом. Сталь, обработанная таким путем, называется *вороненой.*

5. Наносят металлические защитные покрытия. Используют металлы, на поверхности которых при действии воздуха или других окислителей образуется устойчивая защитная пленка (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni), или металлы, пассивные в химическом отношении (Au, Ag, Cu). Металлические покрытия наносят двумя методами: высокотемпературным и электрохимическим.

Высокотемпературный метод применим для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на металлы с более высокими температурами плавления. Так, для нанесения защитного металлического покрытия на стальной лист его погружают в расплавленный металл (и вынимают также) через слой флюса или масла, закрывающий поверхность жидкого металла (Sn, Zn, Pb), чтобы поверхность сразу не окислилась. Цинк и олово хорошо смачивают сталь, а к свинцу добавляют немного олова, так как свинец плохо смачивает стальную поверхность.

При *электрохимическом методе* в ванну, наполненную водным раствором соли осаждаемого металла (например, $NiSO_4$), помещают в качестве анода пластинку из этого металла (Ni), а в качестве катода — изделие. При пропускании постоянного электрического тока через раствор соли на катоде (изделии) осаждается слой металла (Ni). Анод растворяется. Этим методом можно



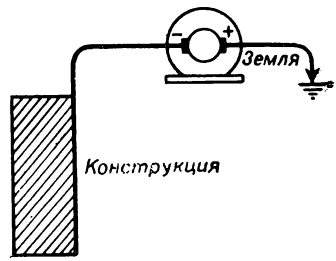


Рис. 71. Защита от коррозии внешним потенциалом протектора.

Рис. 72. Защита от коррозии внешним отрицательным потенциалом.

получить равномерный защитный слой любой толщины из металлов Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, Au, Ag и т. д.

6. На металлическое изделие налагают извне отрицательный потенциал, больший, чем развивает при работе коррозионной пары более активный металл. Это осуществляют методами протектора и внешнего потенциала.

Метод протектора состоит в следующем. К изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подключают деталь-протектор из более активного металла, чем металлы изделия: протектор будет разрушаться, а изделие останется неизменным. Например, бронзовый подшипник и шейка вала гребного винта корабля создают коррозионную пару (рис. 71); разрушаться будет поверхность вала, что грозит потерей винта. Если прикрепить к корпусу судна цинковую пластину, то разрушаться будет пластина, а не вал.

Для создания *внешнего потенциала* металлическую конструкцию подключают к отрицательному полюсу динамомашины, а положительный полюс замыкают на землю (рис. 72).

7. Применяют ингибиторы для замедления коррозии металлических изделий, соприкасающихся с кислотами. Большей частью ингибиторами служат органические соединения, содержащие азот. За счет неподеленной пары электронов азота такие соединения адсорбируются на поверхности металла, изолируют ее от окружающей среды.

Защитное действие ингибиторов можно уяснить из следующего опыта. В пробирку с 20% раствором серной кислоты опускают стальную пластинку — выделяется водород по реакции: $Fe+H_2SO_4=FeSO_4+H_2$. В другую пробирку с таким же раствором опускают такую же пластинку и добавляют таблетку уротропина ($C_6H_{12}N_4$). Скорость растворения пластинки сильно замедляется.

Ингибиторы широко используют при транспортировке кислот в стальных цистернах.

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ (ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

§ 112. Общая характеристика элементов. К щелочным металлам относятся элементы главной подгруппы I группы периодической системы, оксиды которых ($Э_2O$) при взаимодействии с водой образуют растворимые основания — щелочи *.

Атомы всех щелочных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне по одному *s*-электрону (табл. 25), которые относительно легко отрываются; при этом атомы превращаются в положительные однозарядные ионы (катионы) с устойчивой электронной оболочкой атома соответствующего благородного газа (два и восемь электронов). Щелочные металлы являются типичными металлами и проявляют только положительную степень окисления, равную +1.

Таблица 25

Некоторые свойства атомов элементов главной подгруппы I группы

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^+$		
Li	3	$1s^2\,2s^1$	0,1586	0,0189	632	1
Na	11	$2s^2\,2p^6\,3s^1$	0,1713	0,0278	498	0,9
K	19	$3s^2\,3p^6\,4s^1$	0,2162	0,0592	418	0,8
Rb	37	$4s^2\,4p^6\,5s^1$	0,2287	0,0734	401	0,8
Cs	55	$5s^2\,5p^6\,6s^1$	0,2518	0,0921	376	0,7
Fr	87	$6s^2\,6p^6\,7s^1$	0,2447	—	—	0,7

* В настоящем учебном пособии франций и его соединения рассмотрены не будут.

По сравнению с другими элементами того же периода атомы щелочных металлов имеют наибольшие размеры и самые низкие потенциалы ионизации. В ряду Li—Cs радиусы атомов увеличиваются (возрастает число электронных слоев) и соответственно уменьшается энергия ионизации. Поэтому в данном ряду наблюдается усиление металлических свойств.

§ 113. Свойства щелочных металлов. Щелочные металлы — серебристо-белого цвета, характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью, низкой температурой плавления и кипения, высокой электрической проводимостью. Все щелочные металлы имеют однотипные кристаллические решетки. С увеличением размеров атомов от лития к цезию ослабляется металлическая связь. Соответственно этому в ряду Li—Cs понижаются твердость, температура плавления (от 180,5 до 28,6 °С) и кипения (от 1300 до 685 °С) металлов.

Щелочные металлы (а также их соединения) окрашивают пламя в характерные цвета: литий — в малиновый, натрий — в желтый, калий — в фиолетовый, рубидий — в сиреневый, цезий — в фиолетово-синий. Электроны возбужденных атомов этих металлов, получив дополнительно энергию в результате нагревания, отдают ее в виде излучения квантов света.

По химическим свойствам щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных. Они энергично взаимодействуют с кислородом и водой

$$2Me + 2H_2O = 2MeOH + H_2$$

При растирании щелочных металлов с порошком серы образуются сульфиды Me_2S. Еще легче взаимодействуют щелочные металлы с бромом. В атмосфере фтора и хлора при наличии влаги щелочные металлы воспламеняются. С иодом они взаимодействуют только при нагревании.

Хранение щелочных металлов и работа с ними требуют строгого соблюдения правил техники безопасности. При хранении необходимо преградить доступ воздуха и влаги к металлам во избежание взрывов и пожаров. Поэтому щелочные металлы хранят под слоем керосина в гермегически закрытых сосудах. Нельзя тушить загоревшиеся щелочные металлы водой, так как последняя энергично с ними реагирует (со взрывом).

Остатки щелочных металлов на стенках сосудов после работы с ними также нельзя удалять водой. Подходящими растворителями для них являются некоторые органические жидкости, например этиловый спирт.

Об относительной химической активности щелочных металлов можно судить по теплотам образования их соединений (в кДж/моль):

	Оксид	Гидроксид	Хлорид
Литий	297	481	408
Натрий	209	426	412
Калий	180	426	435
Рубидий	174	422	439
Цезий	171	418	443

По отношению к кислороду и воде (при образовании оксидов и гидроксидов) химическая активность снижается от лития к цезию. Это подтверждается и тем, что литий восстанавливает другие щелочные металлы из их оксидов:

$$2Li + K_2O = 2K + Li_2O$$

Вместе с тем, на первый взгляд многие факты противоречат отмеченной закономерности снижения химической активности от лития к цезию. Известно, что от лития к цезию усиливается способность самовозгорания металла на воздухе (рубидий и цезий воспламеняются без нагревания). Цезий гораздо энергичнее лития взаимодействует с водой. В действительности эти наблюдения не противоречат тому, что рубидий и цезий менее активны по отношению к кислороду и воде, чем литий. Несмотря на то, что при окислении и взаимодействии с водой рубидий и цезий выделяют меньше теплоты, чем литий, эта энергия достаточна для быстрого плавления этих металлов (рубидий, цезий и литий плавятся при 39, 28,5 и 179 °С). Расплавленный металл окисляется значительно быстрее и, наконец, вспыхивает.

Щелочные металлы при нагревании взаимодействуют с водородом с образованием гидридов:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Гидриды щелочных металлов — кристаллические ионные соединения. При пропускании электрического тока через раствор гидрида щелочного металла в жидком

аммиаке (или через расплав гидрида) на катоде выделяется щелочной металл, а на аноде — водород. Следовательно, степень окисления водорода в гидридах равна —1, а щелочного металла +1. Гидриды реагируют с водой по уравнению:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2$$

Они являются сильными восстановителями, например восстанавливают оксид углерода(IV) до свободного углерода:

$$CO_2 + 2NaH = C + 2NaOH$$

На воздухе в обычных условиях литий быстро покрывается темно-красной пленкой смеси Li_3N с Li_2O. При сгорании на воздухе только литий образует оксид Li_2O (с большой примесью Li_3N), а остальные металлы превращаются в пероксиды состава: Na_2O_2, K_2O_4, Rb_2O_4 и Cs_2O_4.

В присутствии сильных восстановителей (например, уголь, сера, иодиды) пероксиды щелочных металлов проявляют окислительные свойства

$$2NaI + Na_2O_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

а в присутствии сильных окислителей — восстановительные свойства:

$$Cl_2 + Na_2O_2 = 2NaCl + O_2$$

Оксиды щелочных металлов могут быть получены из пероксидов при нагревании их с соответствующим щелочным металлом:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

При растворении оксидов щелочных металлов в воде образуются щелочи. Гидроксиды щелочных металлов (едкие щелочи) — очень гигроскопические вещества. Они медленно разъедают стекло и даже фарфор по реакции:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

§ 114. Щелочные металлы в природе. Получение и применение. Высокая химическая активность щелочных металлов исключает возможность нахождения их в природе в свободном состоянии. Они встречаются в природе

только в виде соединений. Содержание щелочных металлов в земной коре составляет [в % (масс.)]:

Li	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	Rb	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Na	2,83	Cs	$6 \cdot 10^{-4}$
K	2,59		

Как видно из приведенных данных, наиболее распространены в природе натрий и калий, которые встречаются в виде хлоридов, сульфатов, силикатов и некоторых других соединений. Литий, рубидий и цезий входят в состав кристаллических решеток минералов тех элементов, к которым они близки по атомным и ионным радиусам. Рубидий близок по ионному радиусу (0,073 нм) к калию (0,059 нм), и поэтому его соединения накапливаются в минералах, содержащих калий. Литий встречается в минералах вместе с магнием и железом. Франций, не имея стабильных изотопов, находится в ничтожных количествах в радиоактивных рудах актиния и урана.

Щелочные металлы получают электролизом расплавов их хлоридов (или гидроксидов) по схеме:

На катоде: $2Na^+ + 2e = 2Na$

На аноде: $2Cl^- - 2e = Cl_2$

Литий используют в атомной технике для получения трития по реакции: ${}^6_3Li + {}^1_0n = {}^3_1H + {}^4_2He + 4{,}66 \cdot 10^8$ кДж. Небольшие количества лития, добавленные к стали и чугуну, повышают их прочность и твердость благодаря связыванию литием водорода, кислорода и азота при плавке металлов. От добавления 0,012% (масс.) Li электрическая проводимость и плотность меди увеличиваются (вследствие очистки меди от газов и серы). С помощью лития очищают благородные газы в лампах накаливания от примесей азота и кислорода.

Натрий в жидком состоянии применяют в качестве теплоносителя в атомных реакторах. Он служит катализатором в производстве синтетического каучука. В виде амальгамы (сплав со ртутью) натрий используют как восстановитель. Значительные количества натрия расходуют для получения пероксида натрия.

Рубидий и цезий используют главным образом для изготовления фотоэлементов — приборов, непосредственно преобразующих световую энергию в электрическую (рис. 73). На внутренних стенках вакуумированного

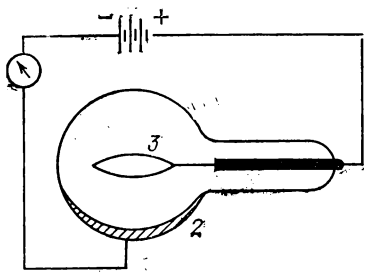


Рис. 73. Схема фотоэлемента:
1—вакуумированный сосуд; *2*—зеркало из щелочного металла; *3*—кольцо из платиновой проволоки.

сосуда *1* нанесено зеркало *2* из тонкого слоя рубидия или цезия, включенное во внешнюю цепь. Над зеркалом внутри сосуда расположено кольцо *3* из платиновой проволоки, также соединенное с внешней цепью. При освещении поверхности щелочного металла из нее вырываются электроны и попадают на кольцо *3*, в результате чего в цепи возникает постоянный ток.

Большое значение имеют соединения щелочных металлов. *Хлорид натрия* (*поваренная соль*) широко используют в быту и как сырье для получения кальцинированной Na_2CO_3, питьевой $NaHCO_3$ и каустической NaOH соды, а также хлора и других продуктов. Наиболее крупным потребителем *гидроксида натрия* (*каустической соды*) является быстро развивающееся производство искусственного волокна. Каустическую соду используют также для омыления жиров, очистки нефтепродуктов, в щелочных аккумуляторах, в кожевенной, текстильной промышленности и в других областях народного хозяйства. За годы десятой пятилетки отмечен рост производства каустической соды. Так, в 1980 г. получено 2,8 млн. т, что составило 103% по отношению к 1979 г. *Кальцинированную* Na_2CO_3 и *кристаллическую* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ соду в больших количествах потребляют химическая, стекольная, мыловаренная, бумажная и другие отрасли промышленности. *Питьевую соду* $NaHCO_3$ применяют в медицине и кондитерской промышленности.

Практический интерес представляют *пероксиды натрия и калия*, используемые для регенерации кислорода в подводных лодках и в изолирующих противогазах:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

Кроме того, пероксид натрия применяют в качестве отбеливающего средства. В этом случае используют способность пероксида натрия гидролизоваться с образованием пероксида водорода:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

Из общего количества получаемых калийных соединений около 90% употребляют *в качестве удобрений.* Ежегодно с уборкой урожая из почвы извлекается огромное количество соединений калия. Эти потери восполняют путем введения в почву таких солей, как KCl, K_2SO_4 и KNO_3.

Гидроксид лития LiOH служит для изготовления высококачественных смазочных масел, а *карбонат лития* Li_2CO_3 используют в производстве стекла и керамики.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ)

§ 115. Общая характеристика элементов. В состав побочной группы I группы входят медь, серебро и золото.

Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по одному *s*-электрону (табл. 26). Отличие в строении атомов элементов побочной подгруппы от главной состоит в том, что на предвнешнем энергетическом уровне атомы имеют кроме *s*- и *p*- еще и *d*-электроны. В связи с этим элементы подгруппы меди в соединениях проявляют не только степень окисления +1, но и более высокие степени окисления. Для меди наиболее характерны соединения с высшей степенью окисления +2, а для золота +3. Способность атомов меди и золота отдавать два и три электрона объясняется тем, что орбитали $3d$ и $4s$ меди, $5d$ и $6s$ золота близки по энергиям. Для серебра характерны соединения со степенью окисления +1 и

Таблица 26

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы меди

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^+$		
Cu	29	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^1$	0,1191	0,0325	745	1,9
Ag	47	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^1$	0,1286	0,0536	732	1,9
Au	79	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^1$	0,1187	0,0633	891	2,4

лишь самые сильные окислители способны повысить степень окисления серебра до +2.

В ряду Cu—Ag—Au температуры плавления изменяются от 1083 до 1063 °С, а температуры кипения — от 2582 до 2707 °С. Плотности соответственно составляют: 8920, 10500 и 9300 кг/м^3.

Значительно большие плотности, температуры плавления и кипения, твердости металлов подгруппы меди, по сравнению со щелочными металлами, обусловлены меньшими размерами их атомов и более плотной упаковкой в кристаллической решетке.

§ 116. Свойства меди, серебра и золота. Металлы данной подгруппы имеют характерную окраску: медь — розовую, серебро — белую, золото — оранжево-желтую. Все они, особенно золото, ковки и пластичны. Например, прокаткой можно получить листочки золота толщиной 0,0002 мм, а из 1 г золота вытянуть проволоку длиной 3420 м. Наибольшей электрической проводимостью и теплопроводностью обладает серебро, а за ним медь. Сила притяжения резко возрастающих зарядов ядер атомов этих элементов по сравнению с атомами соответствующих щелочных металлов превышает взаимное отталкивание электронов. В связи с этим металлы подгруппы меди сильно отличаются от щелочных металлов своим отношением к кислороду, воде, разбавленным кислотам и растворам солей.

С кислородом непосредственно взаимодействует только медь. На воздухе она постепенно покрывается плотной зеленой пленкой основной соли $(CuOH)_2CO_3$ по реакции:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$$

При накаливании меди до 400 °С на воздухе образуется оксид меди(II), а при ограниченном доступе воздуха и 800 °С — оксид меди(I):

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$$

Оксиды серебра и золота со степенью окисления +1 получают косвенным путем:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + H_2O + 2KNO_3$$
$$2AuCl + 2NaOH = Au_2O + H_2O + 2NaCl$$

Все оксиды элементов подгруппы меди практически нерастворимы в воде. Гидроксиды этих элементов получают косвенным путем:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Как правило, гидроксиды ЭОН мало растворимы в воде и легко разлагаются на соответствующие оксиды и воду:

$$2ЭОН = Э_2O + H_2O$$

Нерастворимый в воде гидроксид меди растворяется в концентрированном растворе гидроксида натрия, а также в водном растворе аммиака:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Растворение в этом случае обусловлено способностью ионов меди Cu^{2+} превращаться в комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, при этом из нерастворимого основания $Cu(OH)_2$ образуется растворимое комплексное вещество $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Ион меди Cu^{2+} имеет в пределах валентного уровня вакантные 4*s*- и три 4*p*-орбитали. При взаимодействии $Cu(OH)_2$ с NH_3 происходит гибридизация 4*s*- и трех 4*p*-орбиталей. В результате донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар молекул аммиака с четырьмя sp^3-гибридными орбиталями иона меди Cu^{2+} и происходит образование комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Хлорид серебра, будучи нерастворим в воде, легко растворяется в водном растворе аммиака по реакции:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

И здесь растворение AgCl происходит вследствие превращения иона серебра Ag^+ в комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, при этом получается комплексная соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, легко растворимая в воде. Комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар молекул аммиака с вакантными *sp*-гибридными орбиталями валентного уровня атома серебра (см. стр. 385).

Растворение золота в «царской водке» связано с образованием растворимого комплексного соединения

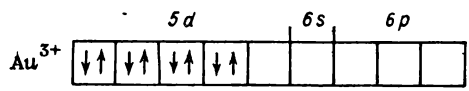
$H[AuCl_4]$: сначала золото превращается в хлорид золота(III) (отщепляется *s*-электрон с наружного уровня и два *d*-электрона с предпоследнего уровня) по реакции

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

а затем при избытке HCl образуется комплексная кислота $H[AuCl_4]$:

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

Электронографическая схема иона Au^{3+}:



Комплексный ион $[AuCl_4]^-$ образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар ионов хлора с четырьмя dsp^2-гибридными орбиталями иона золота Au^{3+}.

В твердом состоянии получены $Cu(OH)_2$ голубого цвета, CuOH желтого и AuOH фиолетового. В ряду напряжений медь, серебро и золото расположены после водорода и поэтому не растворяются в разбавленных растворах HCl и H_2SO_4. Медь и серебро растворяются в кислотах-окислителях, например в концентрированной серной кислоте при нагревании

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

а также как в разбавленной азотной кислоте

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

так и в концентрированной:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Золото не растворяется даже в концентрированной азотной кислоте, его можно растворить лишь в «царской водке» (см. стр. 323).

В присутствии кислорода и при высокой температуре медь и серебро взаимодействуют с хлороводородом:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Эта реакция протекает в две стадии:

$$2Cu + O_2 = 2CuO; \quad 2CuO + 4HCl = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

При нагревании медь легко соединяется с галогенами, серой, фосфором. Серебро образует прочные соединения с серой и селеном. Общим свойством ионов меди, серебра и золота является большая склонность к комплексообразованию, что не характерно для щелочных металлов.

§ 117. Элементы подгруппы меди в природе. Получение и применение. Низкая химическая активность меди, серебра и золота обусловливает возможность их существования в природе в свободном состоянии. Так, золото в природе находится преимущественно в свободном состоянии («самородное золото»). Содержание этих элементов в земной коре составляет [в % (масс.)]: Cu — $5{,}5 \cdot 10^{-3}$; Ag — $1 \cdot 10^{-5}$; Au — $5 \cdot 10^{-7}$. Известно более 200 минералов, содержащих в своем составе медь, в том числе *халькопирит* (*медный колчедан*) $CuFeS_2$, *малахит* $(CuOH)_2CO_3$, *халькозин* (*медный блеск*) Cu_2S. Пригодными для переработки считаются руды, содержащие не менее 0,5% (масс.) меди. Минералы, содержащие серебро, встречаются чаще всего в виде примеси к сульфидным рудам цинка, свинца и меди. В СССР месторождения свинцово-серебряных руд имеются на Урале, Алтае, в Казахстане и Северном Кавказе. Минералы, содержащие золото, встречаются очень редко. К ним относятся *калаверит* $AuTe_2$ и *сильванит* $AuAgTe_4$.

Выплавку меди из руд, содержащих оксиды, осуществляют путем прокаливания их с углем:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

При выплавке меди из сульфидных руд последние сначала обжигают. При этом основное количество сульфидов превращается в оксиды. В обожженную руду, содержащую Cu_2S, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, FeS и другие соединения, а также пустую породу, добавляют флюсы (например, SiO_2, $CaCO_3$) и переплавляют. При этом пустая порода и часть железа переходят в шлак, который образуется в результате следующих реакций:

$$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$$

$$2FeS + 6Fe_2O_3 + 7SiO_2 = 7Fe_2SiO_4 + 2SO_2$$

После отделения шлака переплавленную руду переводят в специальные конверторы, в которых при продувании

воздуха через расплавленную руду образуется металлическая медь (черновая) Происходят реакции:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2; \quad 2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Очистку черновой меди осуществляют электролитическим способом. При этом анод изготовляют из черновой меди, а чистая медь выделяется на катоде.

Серебро большей частью получают как побочный продукт при переработке сульфидных руд тяжелых металлов (медных, свинцово-цинковых и других), в которых почти всегда в виде примеси находится сульфид серебра Ag_2S. Выделение золота из руд, в состав которых оно часто входит в виде зерен и листочков, осуществляют различными способами: самородное золото из богатых руд извлекают механическим способом, а из бедных руд — методом цианирования. Последний метод основан на способности золота растворяться в растворах цианидов (например, NaCN, KCN) с образованием растворимых комплексных соединений. Из этих растворов золото осаждают с помощью цинка или алюминия.

Более 50% добываемой меди потребляет электромеханическая промышленность. В металлургической промышленности медь используют для получения сплавов, отвечающих составам [в % (масс.)]: Cu — 90, Sn — 10 — *бронза*; Cu — 80, Ni — 20 — *мельхиор*; Cu — 60, Zn — 40 — *латунь* и др. За годы десятой пятилетки производство меди в СССР возросло в 1,2—1,3 раза.

Среди химических соединений меди большой практический интерес представляет *оксид* Cu_2O, который является полупроводником и используется для изготовления купроксных выпрямителей переменного тока. *Малахит* $(CuOH)_2CO_3$ применяют как поделочный камень. Из *солей меди* вырабатывают зеленые, синие, фиолетовые, коричневые и черные минеральные краски. Большое значение имеет *медный купорос* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — исходный продукт для получения других соединений меди. Его также применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Серебро применяют для получения некоторых сплавов, используемых в производстве ювелирных изделий и посуды. Используют серебро и для покрытия контактов в телеграфии и телефонии, в производстве зеркал. Серебро идет на производство серебряно-цинковых

аккумуляторов, обладающих высокой мощностью, для серебрения проводов в высокочастотной радиотехнике, на покрытие радиодеталей ответственного назначения.

Из соединений серебра наибольшее значение имеют *нитрат серебра* $AgNO_3$ и *галогениды серебра*. Нитрат серебра используют при изготовлении зеркал, серебрении стеклянных поверхностей. Галогениды AgCl, AgBr, AgI под действием света разлагаются с образованием аморфного серебра. Эти соли, особенно AgBr, служат для получения светочувствительной эмульсии фотоматериалов: бумаги, пленки или пластинок.

Из золота производят тонкие пленки для линз и отражателей в инфракрасной аппаратуре. Сплав золота с платиной и другими металлами идет на изготовление химически стойкой аппаратуры. Золотом покрывают ответственные радиодетали — это придает им стойкость к коррозии, устраняет переходные сопротивления в местах контактов.

Золото применяют также для покрытия декоративных изделий и в зубоврачебной практике. В изделиях золото большей частью находится в сплаве с медью, которая придает ему твердость. Соединения золота не нашли широкого применения. Для золочения и окраски стекол и фарфора служит $AuCl_3$ или $H[AuCl_4]$.

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

§ 118. Общая характеристика элементов. В главную подгруппу II группы входят бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Последние четыре элемента называют *щелочноземельными* металлами, так как их гидроксиды $Э(OH)_2$ обладают щелочными свойствами, а их оксиды ЭО по своей тугоплавкости сходны с оксидами тяжелых металлов, называвшихся раньше землями.

Атомы всех рассматриваемых элементов в основном состоянии имеют на внешнем уровне по два спаренных *s*-электрона (табл. 27). В возбужденном состоянии один из двух внешних электронов занимает *p*-орбиталь (s^1p^1), в связи с чем атомы могут быть двухвалентными. Радиусы атомов элементов главной подгруппы II группы меньше, чем у атомов соответствующих щелочных металлов (например, радиусы атомов лития и бериллия

Таблица 27

Некоторые свойства атомов элементов главной подгруппы II группы

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Be	4	$1s^2\,2s^2$	0,1040	0,0139	899	1,5
Mg	12	$2s^2\,2p^6\,3s^2$	0,1279	0,0246	736	1,2
Ca	20	$3s^2\,3p^6\,4s^2$	0,1690	0,0538	590	1,0
Sr	38	$4s^2\,4p^6\,5s^2$	0,1836	0,0683	548	1,0
Ba	56	$5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,2060	0,0866	502	0,9
Ra	88	$6s^2\,6p^6\,7s^2$	0,2042	—	510	0,9

составляют соответственно 0,1586 и 0,1040 нм), а энергия ионизации больше. Так, первый потенциал ионизации лития составляет 632 кДж/моль, а бериллия — 899 кДж/моль (ср. данные табл. 25 и 27).

Элементы главной подгруппы II группы (кроме бериллия) обладают ярко выраженными металлическими свойствами, уступая в этом отношении только щелочным металлам. Металлические свойства их усиливаются от бериллия к радию вследствие последовательного увеличения радиусов их атомов и ионов.

§ 119. Свойства бериллия, магния и щелочноземельных металлов. Бериллий, магний и щелочноземельные металлы имеют серебристо-белый цвет, легкие (за исключением радия), хотя плотность их значительно выше, чем у щелочных металлов. Бериллий и магний кристаллизуются в гексагональной решетке, кальций, стронций и барий — в кубической гранецентрированной. При этом наиболее прочную кристаллическую решетку образует бериллий, поскольку его ионы и атомы имеют самые малые размеры. Поэтому бериллий по твердости, температурам плавления и кипения значительно превосходит остальные элементы данной подгруппы.

В химическом отношении рассматриваемые элементы характеризуются значительной активностью. Все они окисляются на воздухе. Оксидная пленка, образующая-

ся на поверхности бериллия, плотно закрывает металл и защищает его от дальнейших изменений; защитные свойства оксидной пленки магния и особенно щелочноземельных металлов значительно слабее. Эти металлы взаимодействуют как с водой, вытесняя из нее водород: $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$, так и с неметаллами: O_2, Cl_2, S, N_2.

Имеются, однако, существенные отличия в активности рассматриваемых металлов по отношению к неметаллам, воде и кислотам. Так, бериллий загорается на воздухе только при сильном накаливании, магний и кальций — при меньшем нагревании, а стронций и барий легко воспламеняются. При взаимодействии с водой магний сначала образует оксид, который затем при гидратации дает гидроксид магния:

$$Mg + H_2O = MgO + H_2; \quad MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой, образуя щелочи:

$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2$$

С увеличением ионных радиусов $Э^{2+}$ в ряду Be—Ba быстро возрастает растворимость гидроксидов $Э(OH)_2$ и усиливается их основной характер.

Оксиды рассматриваемых элементов, кроме BeO, имеют ионную кристаллическую решетку. Из гидроксидов этих металлов только аморфный $Be(OH)_2$, подобно $Al(OH)_3$, обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2[Be(OH)_4]; \quad Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$$

Гидроксид магния не растворяется в щелочах, но растворяется в воде в присутствии солей аммония, вследствие образования малодиссоциированного гидроксида аммония:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Гидроксиды рассматриваемых элементов разлагаются при нагревании:

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$

Оксиды ЭО бесцветны, тугоплавки, термостойки. Известны пероксиды: MgO_2 (только в виде гидрата), CaO_2, SrO_2 и BaO_2. Пероксид бериллия не получен.

В воде пероксиды сильно гидролизуются ($BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$). Они взаимодействуют даже со слабыми кислотами:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

При нагревании более 800 °С пероксиды разлагаются:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2$$

В ряду напряжений рассматриваемые металлы находятся левее водорода и расположены в такой последовательности: Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be. Они способны вытеснить водород из кислот и воды, однако бериллий не разлагает воду, так как он покрывается защитной оксидной пленкой. Магний реагирует с водой очень медленно, причем реакция усиливается при нагревании. Остальные металлы взаимодействуют с водой более энергично.

Металлы данной подгруппы, их оксиды и гидроксиды образуют с кислотами соответствующие соли:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2; \quad BaO + 2HCl = BaCl_2 + H_2O$$

$$Sr(OH)_2 + 2HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Сульфаты, карбонаты и фосфаты этих металлов в воде растворяются плохо, а хлориды, бромиды, иодиды и нитраты — хорошо. Сульфиды ЭS малорастворимы в воде и сильно гидролизуются. Гидрокарбонаты известны только в водных растворах и образуются из карбонатов:

$$ЭCO_3 + H_2O + CO_2 = Э(HCO_3)_2$$

При нагревании растворов гидрокарбонатов происходит их разложение с осаждением карбонатов:

$$Ba(HCO_3)_2 = BaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Известны соединения рассматриваемых металлов с азотом, называемые нитридами. Они образуются при нагревании металлов до 900 °С в атмосфере азота

$$3Be + N_2 = Be_3N_2$$

и разлагаются водой по реакции:

$$Ba_3N_2 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + 2NH_3$$

Пламя окрашивается летучими соединениями кальция в оранжево-красный цвет, соединениями стронция и

радия — в карминно-красный и соединениями бария — в желто-зеленый.

§ 120. Кальций и его соединения. Из элементов главной подгруппы II группы особого внимания заслуживает кальций, свойства которого будут описаны более подробно.

Кальций — серебристо-белый ковкий металл, который плавится при 850 °С. По прочности и твердости он превосходит щелочные металлы. Кальций является активным металлом. Так, при обычных условиях он реагирует с кислородом воздуха, водой и галогенами:

$$2Ca + O_2 = 2CaO + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2; \quad Ca + Cl_2 = CaCl_2$$

С другими неметаллами и водородом взаимодействует при нагревании: $3Ca + N_2 = Ca_3N_2$; $Ca + S = CaS$; $3Ca + 2P = Ca_3P_2$; $Ca + 2C = CaC_2$; $Ca + H_2 = CaH_2$. Он способен отнимать кислород или галогены от оксидов или галогенов менее активных металлов:

$$2Ca + TiO_2 = 2CaO + Ti; \quad 2Ca + TiCl_4 = 2CaCl_2 + Ti$$

Из соединений кальция, широко используемых в народном хозяйстве, следует выделить $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaCl_2$.

Карбонат кальция — главная составная часть известняка, мела, мрамора. Известняк служит для производства извести (негашеной, гашеной и хлорной). В значительных количествах известняк расходуется в металлургии в качестве флюса. Известняками (щебенкой) укрепляют дороги, уменьшают кислотность почв.

Мел используют в бумажной и резиновой промышленности в качестве наполнителя, для производства зубного порошка, для изготовления школьных мелков, а также для побелки зданий.

Мрамор служит в строительстве как конструкционный и облицовочный материал, а также для изготовления распределительных щитов и панелей в электротехнике.

Сульфат кальция широко используют для штукатурных работ, в медицине для изготовления отливочных форм и слепков, наложения повязок при переломах костей (см. § 71).

Фосфат кальция — основной компонент фосфоритов и апатитов, является сырьем для производства фосфорных удобрений (см. § 87).

Хлорид кальция в природе встречается весьма редко. При нагревании он разлагается по уравнению:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O\uparrow$$
$$CaCl_2 \cdot 2H_2O = CaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

Безводный хлорид кальция весьма гигроскопичен, его применяют для сушки жидкостей и газов. Водный раствор $CaCl_2$ вследствие очень малой упругости пара над ним поглощает влагу из воздуха и долго не высыхает. По этой причине грунтовая или щебеночная дорога, политая водным раствором $CaCl_2$, остается влажной намного дольше, чем после поливки водой. Хлорид кальция может быть использован для приготовления охладительных смесей. Так, точка плавления смеси состава 58,8% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 41,2% снега составляет —55 °С. Внутривенные инъекции растворов $CaCl_2$ снимают спазмы сердечно-сосудистой системы, улучшают свертываемость крови, помогают бороться с воспалениями, отеками, аллергией.

§ 121. Жесткость воды и способы ее устранения. Карбонат кальция, входящий в состав природных горных пород, под действием воды и оксида углерода(IV) частично переходит в раствор в виде гидрокарбоната $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$ и переносится подземными и речными водами на большие расстояния.

Природная вода, содержащая в растворе значительное количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде солей Ca (или Mg), называется *жесткой*. При небольшом содержании солей кальция или магния (менее 80 мг Ca^{2+} или 50 мг Mg^{2+} на 1 л воды) или их отсутствии природная вода считается *мягкой*. В жесткой воде мыло плохо пенится, так как соли Ca и Mg образуют с ним нерастворимые соединения. Главная составная часть мыла — это Na-соли высокомолекулярных кислот $C_{17}H_{35}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ (стеариновая кислота) и $C_{15}H_{31}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$ (олеиновая кисло-

та). При соприкосновении мыла с жесткой водой происходит реакция:

$$2C_{17}H_{35}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + Ca^{2+} \longrightarrow (C_{17}H_{35}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O)_2Ca\downarrow + 2Na^+$$

Следовательно, моющее действие мыла заметно снижается в жесткой воде. В последней трудно развариваются овощи.

Жесткая вода образует в паровых котлах и котельных установках слой накипи по реакции: $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$. Накипь плохо проводит теплоту, вызывает увеличение расхода топлива и ускоряет изнашивание паровых котлов и котельных установок.

Различают *карбонатную жесткость*, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов Ca и Mg, и *некарбонатную жесткость*, вызванную присутствием в воде сульфатов и хлоридов Ca и Mg. Последние не разлагаются при кипячении воды и поэтому некарбонатную жесткость называют также *постоянной жесткостью*. Карбонатную жесткость можно легко устранить даже кипячением воды, при котором Ca^{2+} и Mg^{2+} удаляются, образуя нерастворимые осадки ($CaCO_3$ и $MgCO_3$), а потому эту жесткость называют также *временной*. Сумма обеих жесткостей составляет *общую жесткость*. Ее устраняют с помощью подходящих реагентов, например соды или известкового молока:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH_2) = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} можно также удалить из воды посредством катионитов. *Катионитами* называются сложные вещества (природные высокомолекулярные соединения кремния и алюминия), нерастворимые в воде, способные обменивать свои катионы (например, Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}). При протекании жесткой воды через слой катионита происходит обмен катионов по реакции: $Ca^{2+} + Na_2R = 2Na^+ + CaR$ (R — сложный кислотный остаток). Таким образом, ионы Ca^{2+} (Mg^{2+}) из раствора переходят в катионит. Для восстановления катионита его промывают концентрированным раствором NaCl: $CaR + 2NaCl = CaCl_2 + Na_2R$. После промывки катионит можно снова использовать для очистки воды.

§ 122. Элементы главной подгруппы II группы в природе. Получение и применение. Высокая химическая активность указанных элементов исключает возможность их нахождения в природе в свободном состоянии. Наиболее распространены в природе в виде соединений Ca [3,63% (масс.)] и Mg [2,09% (масс.)]. Содержание Ra в земной коре составляет всего 10^{-11}% (масс.). Ниже приведены минералы, в состав которых входят элементы данной подгруппы: *кальцит*, *арагонит* $CaCO_3$, *тальк* $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, *флюорит* CaF_2, *берилл* $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, *целестин* $SrSO_4$, *стронцианит* $SrCO_3$, *барит* $BaSO_4$, *витерит* $BaCO_3$. Радий в очень небольших количествах содержится в урановых рудах (0,3 г Ra на 1 т урана).

Рассматриваемые металлы получают электролизом расплавленных солей (чаще всего хлоридов), а стронций и барий — алюмотермическим методом:

$$4SrO + 2Al = 3Sr + \underset{\text{метаалюминат стронция}}{SrO \cdot Al_2O_3}; \quad 4BaO + 2Al = 3Ba + \underset{\text{метаалюминат бария}}{BaO \cdot Al_2O_3}$$

Бериллий широко используют в качестве добавки при производстве бронз [0,5% (масс.) Be], легированных сталей и других сплавов. Добавка бериллия к меди повышает ее механические и антикоррозионные свойства. Бериллий применяют в ядерных реакторах как отражатель нейтронов, он также служит для изготовления источников нейтронов. Из бериллия изготавливают окна в рентгеновских трубках (он в 16—17 раз более проницаем для γ-лучей, чем алюминий). BeO ($t_{пл} = 2550$ °C) используют для изготовления огнеупорных тиглей.

Магний — важная часть легких сплавов, отвечающих составам [в % (масс.)]: 89—91 Al и 9—11 Mg — *магналий*; до 10,5 Al, 4,5 Zn, 17 Mn и до 83 Mg — *электрон*. Эти сплавы обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами, немагнитны и не искрят при ударах и трении. Они нашли применение в самолетостроении и в производстве наземного транспорта. Магний используют для получения металлов из трудновосстанавливаемых оксидов и хлоридов. Способность магния гореть на воздухе ослепительно ярким пламенем, изобилующим лучами коротких длин волн, используется в пиротехнике и при фотосъемках. Из соединений маг-

ния большой практический интерес представляет *жженая магнезия* MgO ($t_{пл} = 2800\,°C$), получаемая прокаливанием магнезита $MgCO_3$. Ее применяют в производстве огнеупорных материалов (шамот) и для получения магнезиального цемента (смесь MgO, прокаленного при 800 °С с 30% водным раствором $MgCl_2$), из которого изготавливают легкие огнеупорные звуконепроницаемые строительные детали и конструкции.

Кальций используют в качестве восстановителя оксидов многих редких металлов, а также для получения твердых сплавов со свинцом.

Стронций и барий находят ограниченное применение. Барий, например, вводят в некоторые сплавы (*свинцовые баббиты*). *Сульфат бария* используют при изготовлении декоративной краски литопон ($BaSO_4 + ZnS$) и глянцевой бумаги, при диагностике внутренних болезней. *Нитраты и другие соли стронция и бария* применяют для изготовления сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА)

§ 123. Общая характеристика элементов. К данной подгруппе относятся цинк, кадмий и ртуть. Они являются *d*-элементами с полностью заполненными *d*-орбиталями (табл. 28). Во всех соединениях их степень окис-

Таблица 28

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы цинка

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Zn	30	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2$	0,1065	0,0311	907	1,6
Cd	48	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2$	0,1184	0,0507	866	1,7
Hg	80	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2$	0,1126	0,0605	1004	1,9

ления равна +2 (только ртуть в соединениях со строением —Hg—Hg— формально может иметь степень окисления +1). В отличие от щелочноземельных металлов, у Zn, Cd и Hg предвнешний энергетический уровень содержит не 8, а 18 электронов, что обусловливает существенное различие свойств элементов рассматриваемых подгрупп. Некоторое же сходство обеспечивается тем, что на внешнем уровне атомы элементов и главной, и побочной подгрупп имеют по два *s*-электрона. Атомы (и ионы) подгруппы цинка имеют меньшие размеры, чем атомы (и ионы) соответствующих элементов главной подгруппы. Поэтому у первых химическая активность менее выражена, чем у вторых: при обычной температуре они труднее окисляются и не взаимодействуют с водой. Плотность этих металлов возрастает от цинка (7130 кг/м^3) к ртути (13 600 кг/м^3), а температуры плавления и кипения, а также твердость — понижаются. Так, цинк плавится при 419,4 °С, а ртуть — при —38,9 °С.

§ 124. Свойства цинка, кадмия и ртути. Элементы подгруппы цинка в свободном состоянии имеют серебристо-белый цвет. Цинк при комнатной температуре хрупок, но при нагревании до 100—150 °С приобретает пластичность, легко прокатывается в листы. При 200 °С цинк вновь становится хрупким (легко измельчается в порошок). Кадмий значительно пластичнее цинка. Он хорошо куется и протягивается в проволоку при обычных условиях, а при нагревании до 80 °С становится хрупким. Ртуть при обычных условиях существует в жидком состоянии. Со многими металлами, например с Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, она образует жидкие и твердые сплавы, называемые амальгамами. Следует отметить, что амальгамы образуют преимущественно металлы, расположенные близко к ртути в периодической системе.

Несмотря на то, что энергия ионизации кадмия ниже, чем у цинка, кадмий, как и цинк, устойчив на воздухе и в воде, так как его защищает плотная оксидная пленка. Жидкая ртуть также устойчива на воздухе и в воде, хотя и не покрыта защитной оксидной пленкой. Эти свойства ртути находятся в соответствии с ее высоким потенциалом ионизации.

Оксиды рассматриваемых металлов в воде практически нерастворимы. Гидроксиды цинка и кадмия обра-

зуются при взаимодействии растворов солей этих металлов с эквивалентными количествами щелочи.

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Zn(OH)_2\downarrow$$
$$CdCl_2 + 2KOH = 2KCl + Cd(OH)_2\downarrow$$

и при нагревании разлагаются с выделением воды:

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{150\ ^\circ C} ZnO + H_2O; \quad Cd(OH)_2 \xrightarrow{300\ ^\circ C} CdO + H_2O$$

Гидроксид ртути неустойчив и разлагается уже в момент образования:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Hg(OH)_2 = 2NaNO_3 + HgO + H_2O$$

Гидроксид цинка легко растворяется в избытке щелочей с образованием *гидроксоцинкатов*:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

Гидроксид кадмия в щелочах растворяется значительно труднее (при кипячении с концентрированной щелочью), образуя *гидроксокадматы*:

$$Cd(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cd(OH)_4]$$

Гидроксиды цинка и кадмия растворяются в водном растворе аммиака, образуя комплексные соединения — *аммиакаты*:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$
$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

С кислотами оксиды всех рассматриваемых элементов, а также гидроксиды цинка и кадмия образуют соли:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O; \quad Cd(OH)_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2H_2O$$

Цинк, кадмий и ртуть непосредственно взаимодействуют с галогенами и серой, образуя соединения типа $ЭГ_2$ и ЭS. Сульфиды рассматриваемых элементов в воде практически нерастворимы. Сульфид цинка ZnS растворяется в минеральных кислотах, сульфид кадмия CdS — в теплой азотной и кипящей серной кислотах, сульфид ртути HgS — в «царской водке».

Цинк и кадмий в ряду напряжений находятся левее водорода, поэтому они растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода. Цинк также растворяется в водных растворах щелочей:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Ртуть, стоящая в ряду напряжений правее водорода, растворяется только в концентрированной азотной и горячей концентрированной серной кислотах:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

При действии на избыток ртути разбавленной азотной кислоты образуется нитрат ртути(I):

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Атомы ртути (в отличие от цинка и кадмия) могут связываться друг с другом ковалентной связью, образуя группировку $H:Hg\cdot$, каждый атом которой имеет степень окисления +1. Окислители легко повышают степень окисления ртути ($Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$), а восстановители переводят Hg^{2+} в Hg_2^{2+} и далее в металлическую ртуть:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4; \quad Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Все соединения элементов подгруппы цинка ядовиты (особенно соединения ртути). Чрезвычайно ядовиты пары самой ртути.

Ртуть можно связать с серой в сульфид. Поэтому места, где была разлита ртуть, посыпают порошком серы. Для «демеркурирования» также применяют раствор хлорида железа $FeCl_3$.

§ 125. Элементы подгруппы цинка в природе. Получение и применение. Цинк и кадмий вследствие их значительной химической активности встречаются в природе только в виде соединений, причем содержание цинка в земной коре [$1{,}1 \cdot 10^{-2}$% (масс.)] намного превышает содержание кадмия [$1{,}5 \cdot 10^{-5}$% (масс.)]. Содержание ртути в природе, как и кадмия, невелико — $0{,}8 \times 10^{-5}$% (масс.). Ртуть находится в природе не только в виде соединений, но и в свободном состоянии. Цинк и кадмий в виде сульфидов ZnS и CdS входят в состав свинцово-цинковых или медно-свинцово-цинковых руд. Из минералов, содержащих цинк, практический интерес представляют *сфалерит* (*цинковая обманка*) ZnS и *смитсонит* (*цинковый шпат*) $ZnCO_3$, а из минералов, содержащих ртуть, — *киноварь* HgS.

Восстановление цинка и кадмия из сернистых руд производят в две стадии. Сначала руду подвергают окис-

лительному обжигу, при этом удаляется (выгорает) сера:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

Затем обожженную руду восстанавливают углем:

$$ZnO + C = Zn + CO\uparrow$$

При обжиге киновари HgS в присутствии кислорода воздуха восстановление ртути сводится лишь к одной реакции, вследствие термической неустойчивости HgO:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{850\ ^\circ C} Hg + SO_2$$

В промышленности практикуется также метод, по которому руду, содержащую ZnS, подвергают обжигу и продукты реакции извлекают из обожженной руды разбавленной серной кислотой:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

Раствор сульфата цинка далее подвергают электролизу, в процессе которого на катоде осаждается цинк. Кадмий из сульфатных растворов вытесняют металлическим цинком.

Цинк применяют главным образом для приготовления различных сплавов и для покрытия металлов. Значительные количества цинка содержатся в сплавах, отвечающих составам [в % (масс.)]: 60 Cu и 40 Zn — *латунь*; 65 Cu, 15 Ni и 20 Zn — *нейзильбер*. Из соединений цинка большое практическое значение имеют оксид, сульфат, хлорид и сульфид цинка. *Оксид цинка* служит основой для изготовления цинковых белил, отличающихся хорошей кроющей способностью и химической стойкостью. Значительное его количество используют в резиновой промышленности (наполнитель каучука в производстве автомобильных шин). Оксид цинка входит также в состав некоторых сортов стекла и глазурей. *Сульфат цинка* применяют для пропитки дерева (как противогнилостное средство), а *хлорид цинка* — для изготовления минеральных красок, для очистки поверхности при пайке латуни, меди, железа. *Сульфид цинка* применяют в производстве краски *литопон* ($ZnS + BaSO_4$), а также при изготовлении светящихся составов. В смеси с сульфидом кадмия CdS он служит для изготовления экранов, телевизионных трубок.

Кадмий в основном используют для получения сплавов. Добавка кадмия к меди резко повышает ее прочность.

Кадмий обладает важным свойством: он хорошо поглощает нейтроны. Поэтому стержни, изготовленные из кадмия, используют для регулирования цепной реакции деления урана в ядерных реакторах.

Соли кадмия большей частью применяют для изготовления красок, отличающихся разнообразием цветов и яркостью. Так, *сульфид кадмия* CdS является основной составной частью красок *кадмопон* ($CdS + BaSO_4$) и *цинкокадмопон* ($ZnS + CdS + BaSO_4$), имеющих цвет слоновой кости.

Селенид кадмия $CdSe$ используют в качестве добавки к стеклу для получения рубинового цвета. *Галогениды кадмия* применяют в пиротехнике (окрашивают пламя в синий цвет).

Главным потребителем ртути является электротехническая промышленность (изготовление выпрямителей переменного тока, ламп дневного света, ртутных кварцевых ламп). Ртуть также используют при изготовлении различных измерительных приборов — барометров, манометров, термометров и т. п. Значительные количества ртути расходуются на приготовление *гремучей ртути* $Hg(CNO)_2$ — взрывчатого вещества, необходимого для снаряжения капсюлей-воспламенителей, в том числе обыкновенных пистонов.

Соли ртути применяют в медицине в качестве ядохимикатов в сельском хозяйстве, а также для изготовления минеральных красок. Например, *ртутная соль мышьяковой кислоты* $HgHAsO_4$ — составная часть водонепроницаемых и необрастаемых красок для морских судов. *Сулему* $HgCl_2$ в разбавленных водных растворах (1 : 1000) используют в медицине для дезинфекции. (*Сулема является одним из сильнейших ядов*, в то время как каломель Hg_2Cl_2 не ядовита). *Сульфат ртути* $HgSO_4$ имеет большое значение как катализатор в производстве некоторых органических продуктов (уксусного альдегида, фталевого ангидрида и др.).

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ

§ 126. Общая характеристика элементов. К металлам главной подгруппы III группы относятся алюминий, галлий, индий и таллий. Эти металлы являются *p*-элемен-

тами. Их атомы содержат на внешнем энергетическом уровне по три валентных электрона — два на *s*-подуровне и один на *p*-подуровне (табл. 29). При возбуждении

Таблица 29

Некоторые свойства атомов элементов главной подгруппы III группы

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{3+}$		
Al	13	$2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1$	0,1312	0,0221	577	1,5
Ga	31	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^1$	0,1254	0,0298	581	1,6
In	49	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^1$	0,1382	0,0481	556	1,7
Tl	81	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$	0,1319	0,0580	590	1,8

атомов рассматриваемых элементов один из *s*-электронов внешнего уровня переходит на *p*-подуровень. Поэтому для них характерно трехвалентное состояние, а для таллия также одновалентное. Металлические свойства элементов усиливаются от алюминия к таллию.

Оксиды и гидроксиды алюминия, галлия, индия амфотерны, а оксиды таллия — Tl_2O и Tl_2O_3 — характеризуются только основными свойствами. Из металлов данной подгруппы галлий и индий имеют кристаллические решетки, обычно не свойственные металлам (галлий — ромбическую, индий — тетрагональную). При этом у галлия в узлах решетки находятся не отдельные атомы и ионы, а двухатомные молекулы Ga_2, для разрушения которых нужна незначительная энергия: галлий плавится при 30 °С. В расплавленном состоянии двухатомные молекулы галлия частично диссоциируют, появляются и отдельные атомы и ионы, связанные друг с другом металлической связью. Поэтому электрическая проводимость жидкого галлия выше, чем у твердого металла.

§ 127. Свойства алюминия, галлия, индия и таллия. Алюминий, галлий, индий и таллий — серебристо-белые, сравнительно мягкие и пластичные металлы. Плотность их возрастает от алюминия к таллию. Галлий в рассмат-

риваемой подгруппе имеет самую низкую температуру плавления (30 °С) и самую высокую твердость. Наибольшей электрической проводимостью отличается алюминий. В химическом отношении алюминий, галлий и индий имеют значительное сходство. Все они покрываются на воздухе плотной оксидной пленкой. Высокая химическая активность этих металлов особенно проявляется после удаления пленки. Они взаимодействуют с неметаллами (галогенами, серой), образуя соединения со степенью окисления +3. Галлий, например, реагирует на холоду со всеми галогенами, кроме иода:

$$2Ga + 3Cl_2 = 2GaCl_3$$

Алюминий, галлий и индий отличаются друг от друга своим отношением к воде. Алюминий, у которого разрушена защитная оксидная пленка, быстро взаимодействует с водой при комнатной температуре:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

Галлий воду не разлагает, а индий в ней медленно корродирует. Все три металла выделяют водород из разбавленных растворов кислот:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2; \quad 2Ga + 6HCl = 2GaCl_3 + 3H_2$$
$$2In + 6HCl = 2InCl_3 + 3H_2$$

Однако таллий практически не растворяется ни в соляной, ни в серной кислоте, так как его поверхность быстро покрывается плотной пленкой малорастворимого хлорида TlCl или сульфата Tl_2SO_4.

Алюминий не растворяется в холодной концентрированной азотной кислоте, поскольку она быстро окисляет его, образуя нерастворимую в кислотах модификацию оксида алюминия. Галлий и индий, в отличие от алюминия, растворяются в концентрированной азотной кислоте.

Алюминий и галлий хорошо растворяются в растворах щелочи (индий медленно) с образованием соответствующих солей — *гидроксоалюминатов*, *гидроксогаллатов* и *гидроксоиндатов*:

$$2Al + 6KOH + 6H_2O = 3H_2 + 2K_3[Al(OH)_6]$$

гексагидроксоалюминат калия

В безводном состоянии алюминий может быть вытеснен из солей более активным металлом, например калием *:

$$3K + AlCl_3 = 3KCl + Al$$

Таллий проявляет сходство как с серебром, так и с ближайшими соседями по периоду — ртутью и свинцом. С водой таллий реагирует лишь в присутствии кислорода:

$$4Tl + 2H_2O + O_2 = 4TlOH$$

Таллий легко реагирует с галогенами; при нагревании он взаимодействует с серой, хорошо растворяется в азотной кислоте, со щелочами таллий не реагирует.

§ 128. Элементы главной подгруппы III группы в природе. Получение и применение. Рассматриваемые элементы встречаются в природе только в виде соединений. По распространенности алюминий занимает третье место среди всех элементов после кислорода и кремния [содержание его в земной коре составляет 8,13% (масс.)]. Галлий, индий и таллий относятся к сравнительно мало распространенным элементам: их содержание в земной коре соответственно составляет $1{,}7 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$% (масс.). Эти элементы рассеяны в различных минералах и горных породах.

Исходным сырьем для получения галлия, индия и таллия служат отходы руд цветных металлов, которые подвергают сложной химической переработке. Так, галлий выделяют электролизом из $Ga(OH)_3$ в расплаве NaOH при соотношении этих гидроксидов в электролите 1 : 6. Индий получают при электролизе расплава $InCl_3$, причем процесс осуществляют в два этапа. Сначала хлорид индия подвергают электролизу с использованием ртутного катода, на котором выделяется металлический индий и образует с ртутью амальгаму. Затем амальгаму индия, содержащую 30—40% (масс.) индия, помещают в другой электролизер, в котором она играет роль анода. В качестве катода используют чистый жидкий

---

* По этой реакции в 1827 г. впервые получен алюминий в свободном состоянии.

индий, а электролитом служит расплав чистого хлорида индия. При прохождении тока происходят реакции:

На аноде: $In - 3e = In^{3+}$

На катоде: $In^{3+} + 3e = In$

Этот метод позволяет получить индий высокой чистоты. Индий также может быть выделен из раствора хлорида индия цинком:

$$2In^{3+} + 3Zn = 3Zn^{2+} + 2In$$

Таллий выделяют из раствора Tl_2SO_4 цинком:

$$Zn + Tl_2SO_4 = 2Tl + ZnSO_4$$

СССР располагает значительными запасами алюминиевых руд. Месторождения *бокситов*, содержащих в качестве примесей наряду с $Al_2O_3 \cdot H_2O$ [32—60% (масс.)] соединения железа и кремния (Fe_2O_3, SiO_2), имеются на Урале, в Башкирии и Казахстане. Важным минералом, содержащим алюминий, является *нефелин* $Na[AlSiO_4]$ (основа для выплавки алюминия). Нефелин залегает совместно с апатитом в Хибинах. Месторождения алюминиевого сырья имеются также в Сибири.

Из алюминиевых руд алюминий выделяют электролитическим способом. Этому предшествует тщательная очистка сырья от примесей Fe_2O_3, SiO_2, так как при электролизе Al_2O_3 железо и кремний, обладая меньшими потенциалами разложения, будут осаждаться на катоде вместе с алюминием. Электролиз тщательно очищенного и обезвоженного Al_2O_3 вызывает большие затруднения, поскольку оксид алюминия(III) не проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления (около 2050 °С). Поэтому электролизу подвергают 10% раствор оксида алюминия(III) в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ при 900—950 °С. *

Электролитическая ванна для выплавки алюминия представляет собой железный кожух, выложенный внутри огнеупорным кирпичом (рис. 74). Дно (под) из гра-

* Минерал криолит в природе встречается очень редко. Его получают искусственно действием плавиковой кислоты на гидроксид алюминия и последующей нейтрализацией кислого раствора содой: $Al(OH)_3 + 3HF = AlF_3 + 3H_2O$; $Na_2CO_3 + 2HF = 2NaF + CO_2 + H_2O$; $AlF_3 + 3NaF = Na_3[AlF_6]$.

фитовой массы служит катодом. Аноды — алюминиевые каркасы, заполненные графитовой массой. Оксид алюминия(III) в расплаве криолита диссоциирует на ионы:

$$Al_2O_3 \rightleftarrows Al^{3+} + AlO_3^{3-} \quad \text{и} \quad 2Al_2O_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3AlO_2^-$$

При прохождении электрического тока на катоде выделяется алюминий, а на аноде разряжаются анионы с выделением атомарного кислорода, окисляющего графитовые аноды:

$$\text{На катоде:} \quad Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al$$

$$\text{На аноде:} \quad 2AlO_3^{3-} - 6e \longrightarrow Al_2O_3 + 3O$$

Алюминий, обладающий большей плотностью, чем раствор Al_2O_3 в криолите, собирается на дне ванны; отсюда его периодически выпускают, а в раствор добавляют новые порции оксида алюминия(III). Графитовые аноды по мере сгорания автоматически заменяются другими.

Наиболее важным в практическом отношении из металлов III группы является алюминий. На основе алюминия получают легкие сплавы, характеризующиеся хорошими механическими свойствами (прочность, твердость и т. д.). Особое значение для авиа- и автопромышленности имеет *дуралюмин* [состав, % (масс.): Al — 94, Cu — 4, Mg, Mn, Fe, Si — по 0,5], который по прочности не уступает стали и почти в 3 раза легче ее. Он легко поддается обработке прокаткой, волочением, штамповкой и прессованием. Из сплава алюминия с магнием (*магналия*) изготавливают конструкции морских и речных судов, испарители для домашних холодильников, танкеры для перевозки продуктов питания. *Сплав алюминия с марганцем* служит для изготовления автомобильных и тракторных радиаторов. Сплавы алюминия с магнием и кремнием применяют в строительстве (*пеноалюминий*).

Из алюминия изготовляют химическую аппаратуру, электрические провода, конденсаторы, зеркала,

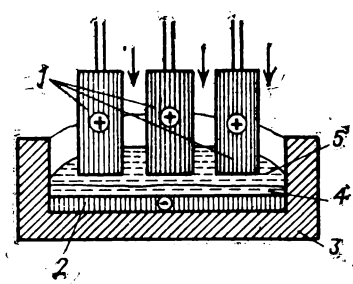


Рис. 74. Схема получения алюминия электролизом расплава $Al_2O_3 - Na_3AlF_6$:

1 — аноды из графитовой массы; *2* — катод — под печи; *3* — корпус печи; *4* — жидкий алюминий; *5* — расплав.

Некоторые металлы (например, хром и марганец) восстанавливают из оксидов с помощью алюминия: $Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$. Возможность такого восстановления основана на большом химическом сродстве алюминия к кислороду. Так, взаимодействие алюминия с кислородом по реакции $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ сопровождается выделением значительного количества теплоты (1672 кДж/моль).

Очень важным является применение алюминия для *алитирования* — насыщения поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью защиты их от окисления при нагревании до 900 °С. Алитирование производят путем погружения изделия в расплавленный алюминий или чаще нагреванием изделия со смесью порошкообразного алюминия и оксида алюминия (III). При этом алюминий проникает в поверхностный слой изделия, образуя с железом твердый раствор.

За годы десятой пятилетки производство алюминия возросло в 1,2—1,3 раза.

Из соединений алюминия практический интерес представляют оксид, хлорид и сульфат $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ алюминия, а также алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$. *Оксид алюминия* в количестве 45% (масс.) содержится в огнеупорном кирпиче (*шамоте*). *Хлорид алюминия* является катализатором при переработке нефти и в различных органических синтезах. С помощью *сульфата алюминия* очищают воду, так как при его гидролизе выделяющийся осадок $Al(OH)_3$ захватывает взвешенные в воде частицы, бактерии и т. д. *Алюмокалиевые квасцы* служат для дубления кожи, в качестве протравы при окраске хлопчатобумажных тканей.

Низкая температура плавления (29,8 °С) и высокая температура кипения (2237 °С) позволяют применять жидкий галлий для изготовления высокотемпературных кварцевых термометров, а также для получения легкоплавких сплавов. Таллий (высокой степени чистоты) используют в полупроводниковой технике как присадку к германию и кремнию (для усиления «дырочной» проводимости).

Интерметаллические соединения галлия с сурьмой и мышьяком сами обладают полупроводниковыми свойствами.

Из индия изготавливают высококачественные зеркала прожекторов. Сплавы Ga—Al, In—Pb служат в ка-

честве припоев. Таллий используют в изготовлении сплавов для подшипников, а также кислотоупорных сплавов. Сплав, содержащий [в % (масс.)] Tl — 10, Sn — 20 и Pb — 70, не разъедается даже смесью серной, соляной и азотной кислот.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ. ЛАНТАНОИДЫ. АКТИНОИДЫ

§ 129. Общая характеристика элементов. В эту подгруппу входят скандий, иттрий, лантан, актиний и два семейства по 14 элементов, следующие в таблице Д. И. Менделеева за лантаном и актинием и называемые соответственно лантаноидами и актиноидами.

Атомы этих элементов имеют по три валентных электрона: два в *s*-состоянии на внешнем уровне и один в *d*-состоянии на предвнешнем уровне (табл. 30). Метал-

Таблица 30

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы скандия

Название элемента	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{3+}$		
Sc	21	$3s^2\,3p^6\,3d^1\,4s^2$	0,1570	0,0493	632	1,3
Y	39	$4s^2\,4p^6\,4d^1\,5s^2$	0,1693	0,0640	615	1,3
La	57	$5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2$	0,1915	0,0819	540	1,1
Ac	89	$6s^2\,6p^6\,6d^1\,7s^2$	0,1895	—	665	1,1

лы подгруппы скандия являются *d*-элементами и для них характерно трехвалентное состояние. Атомы этих элементов сходны с атомами элементов главной подгруппы по числу валентных электронов, но отличаются электронной конфигурацией внешнего и предвнешнего уровней. Из-за больших размеров атомов и ионов и наличия только двух электронов на внешнем уровне элементы побочной подгруппы проявляют более ярко выраженные металлические свойства, чем элементы главной

подгруппы. По этой причине они обнаруживают некоторое сходство со щелочноземельными металлами.

§ 130. Свойства металлов подгруппы скандия. Элементы подгруппы скандия в свободном состоянии — серебристо-белые металлы. По химической активности они уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам. В ряду Sc—Y—La—Ac химическая активность заметно возрастает. На воздухе эти элементы быстро покрываются оксидной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления. При нагревании они взаимодействуют с большинством неметаллов, а при сплавлении — с металлами. Лантан, нагретый до 450 °С в атмосфере кислорода, воспламеняется и сгорает до оксида La_2O_3. При высокой температуре он взаимодействует с азотом, образуя нитрид черного цвета: $2La + N_2 = 2LaN$.

О возрастании химической активности в ряду Sc—La можно судить по количеству энергии, выделяющейся при взаимодействии этих элементов с активными неметаллами (в кДж/моль):

	Оксиды	Хлориды
Скандий	1722	928
Иттрий	1840	987
Лантан	1915	1109

Слабые амфотерные свойства проявляет только скандий, его оксид и гидроксид (сходство с алюминием). Так, скандий при нагревании незначительно растворяется в водных растворах щелочей, с образованием гексагидроксоскандатов:

$$2Sc + 6H_2O + 6KOH = 3H_2 + 2K_3[Sc(OH)_6]$$

Оксид скандия(III) при сплавлении со щелочью образует скандат:

$$Sc_2O_3 + 2NaOH = 2NaScO_2 + H_2O$$

Гидроксид скандия растворяется в водных растворах щелочей:

$$Sc(OH_3) + 3NaOH = Na_3[Sc(OH)_6]$$

В ряду напряжений скандий и его аналоги находятся левее водорода (электродный потенциал лантана равен —2,24 В). Скандий с водой не реагирует, но лантан даже при обычных условиях медленно разлагает воду:

$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2$$

Рассматриваемые металлы легко растворяются в разбавленных растворах HCl и H_2SO_4

$$2Sc + 6HCl = 2ScCl_3 + 3H_2$$

а сильно разбавленную азотную кислоту восстанавливают до аммиака:

$$8Sc + 30HNO_3 = 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

§ 131. Элементы подгруппы скандия в природе. Получение и применение. Элементы подгруппы скандия в природе очень рассеяны (скандий обнаружен в тортвейтите $Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Содержание их в земной коре [в % (масс.)] составляет: Sc — $2 \cdot 10^{-3}$, Y — $2{,}8 \cdot 10^{-3}$, La — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, Ac — $6 \cdot 10^{-15}$. Скандий, иттрий и лантан встречаются в рудах совместно с лантаноидами, цирконием, гафнием, торием и др. Актиний обнаружен в урановых рудах. В свободном состоянии Sc, Y, La и Ac получают электролизом расплавленных хлоридов или металлотермическим методом.

В последнее время элементы подгруппы скандия и их соединения находят применение в новой технике. Чистый скандий служит для приготовления сплавов, противостоящих действию высоких температур. Иттрий применяют в качестве добавки для приготовления специальных сплавов, а лантан и его оксид — для поглощения остатков газов (O_2, CO_2, N_2) в высоковакуумных приборах. Кроме того, La_2O_3 используют при изготовлении глазурей и оптических стекол для объективов фотоаппаратов.

§ 132. Лантаноиды. Общая характеристика элементов. В шестом периоде таблицы Д. И. Менделеева непосредственно за лантаном (порядковый номер 57) расположены 14 элементов с порядковыми номерами 58—71. Эти элементы сходны по свойствам с лантаном (лантаноиды). Эти же элементы часто называют *редкоземельными.*

В ряду Ce—Lu по мере увеличения заряда ядер их атомов новые электроны поступают не на 5*d*-подуровень, а на подуровень 4*f* (табл. 31). В атоме церия 5*d*-электрон, имевшийся у лантана, переходит на *f*-подуровень. По характеру заполнения электронами подуровня 4*f* семейство лантаноидов разделяется на подсемейства: церия (элементы от Ce до Gd), у которого на 4*f*-орбиталях

Таблица 31

Некоторые свойства атомов лантаноидов

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешних электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{3+}$	
Подсемейство церия					
Ce (церий)	58	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^2\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1825	0,100	1,1
Pr (празеодим)	59	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^3\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1828	0,100	1,1
Nd (неодим)	60	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^4\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1821	0,099	1,2
Pm (прометий)	61	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^5\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	—	0,098	—
Sm (самарий)	62	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^6\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1802	0,097	1,2
Eu (европий)	63	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^7\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,2042	0,096	—
Gd (гадолиний)	64	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^7\,5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2$	0,1802	0,094	1,1
Подсемейство тербия					
Tb (тербий)	65	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^9\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1782	0,092	1,2
Dy (диспрозий)	66	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{10}\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1773	0,091	—
Ho (гольмий)	67	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{11}\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1776	0,089	1,2
Er (эрбий)	68	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{12}\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1757	0,087	1,2
Tm (тулий)	69	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{13}\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1746	0,086	1,2
Yb (иттербий)	70	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}\,5s^2\,5p^6\,6s^2$	0,1940	0,085	1,1
Lu (лютеций)	71	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,4f^{14}\,5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2$	0,1747	0,084	1,2

нет спаренных электронов, и тербия (элементы от Tb до Lu), у атомов которых на 4*f*-орбиталях имеются спаренные электроны:

Подсемейство церия	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7\,5d^1$
Подсемейство тербия	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}\,5d^1$

Лантаноиды относятся к *f*-элементам. Исключение составляют гадолиний и лютеций, атомы которых имеют по дополнительному электрону в 5*d*-состоянии сверх устойчивой конфигурации f^7 и f^{14}.

При незначительном возбуждении один из 4*f*-электронов (реже два) переходит в 5*d*-состояние. Остальные же 4*f*-электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^2$- и $5p^6$-электронами, мало влияют на химические свойства большинства лантаноидов. Следовательно, свойства лантаноидов в основном определяются 5*d*- и $6s^2$-электронами. Поэтому лантаноиды и проявляют большое сходство с элементами III группы — скандием и его аналогами.

Заслуживает внимание тот факт, что атомы лантаноидов очень близки по размерам (см. табл. 31). С возрастанием порядкового номера элемента от 57 до 71 радиусы атомов уменьшаются (это называется *лантаноидным сжатием*), что обусловлено увеличением силы притяжения между ядром (положительный заряд которого растет) и электронами.

Периодический характер заполнения 4*f*-орбиталей предопределяет внутреннюю периодичность в изменении свойств, в частности степеней окисления элементов подсемейств церия и тербия:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Cd
+3, +4	+3, +4	+3	+3	+3, +2	+3, +2	+3
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+3, +4	+3, +4	+3	+3	+3, (+2)	+3, +2	+3

Наиболее устойчивыми являются электронные конфигурации с максимальным числом электронов и параллельными спинами на *f*-орбиталях, т. е. f^7 и f^{14}. Поэтому атомы Eu и Yb сравнительно легко отдают не три, а только два электрона, переходя в ионы Eu^{2+} и Yb^{2+}. В этом случае на 4*f*-орбиталях у них соответственно будет 7 и 14 электронов. У атома Ce на 4*f*-орбиталях имеются всего лишь два электрона с параллельными спинами. В реакциях атом церия может терять кроме двух 6*s*-электронов оба электрона с 4*f*-орбиталей, превращаясь в ион Ce^{4+}. Аналогичное явление наблюдается и

у Tb. С потерей четырех электронов (два с 6*s*-орбитали и два с 4*f*-орбиталей) ион Tb^{4+} имеет устойчивую $4f^7$-электронную конфигурацию.

Свойства лантаноидов. В виде простых веществ все лантаноиды представляют собой серебристо-белые металлы (желтизна празеодима и неодима обусловлена образованием на поверхности пленки оксидов). Они хорошо куются. Почти все лантаноиды парамагнитны, только гадолиний, диспрозий и гольмий проявляют ферромагнитные свойства.

В ряду Ce—Lu в изменении плотности, температур плавления и кипения проявляется внутренняя периодичность, т. е. указанные свойства металлов подсемейства церия изменяются с такой же последовательностью, как и у металлов подсемейства тербия (табл. 32). Темпера-

Таблица 32

Физические свойства лантаноидов

Металл	Плотность, кг/м³	Температура, °С	
		плавления	кипения
Подсемейство церия			
Лантан	6120	920	3420
Церий	6770	804	3470
Празеодим	6770	935	3017
Неодим	7010	1024	3210
Прометий	—	—	—
Самарий	7540	1072	1670
Европий	5240	826	1430
Гадолиний	7890	1312	2830
Подсемейство тербия			
Тербий	8250	1368	2480
Диспрозий	8560	1380	2330
Гольмий	8780	1500	2380
Эрбий	9060	1525	2390
Тулий	9320	1600	1720
Иттербий	6950	824	1320
Лютеций	9850	1675	2680

туры плавления в этом ряду возрастают, исключение составляют только европий и иттербий. Они имеют также относительно более низкие, чем у остальных элемен-

тов, температуры кипения. Лантаноиды, как и лантан, по реакционной способности уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам. Во влажном воздухе они быстро тускнеют, а при нагревании до 200—400 °С на воздухе воспламеняются и сгорают с образованием смеси оксидов ($Э_2O_3$) с нитридами (ЭN). Церий в порошкообразном состоянии даже при обычных условиях легко воспламеняется на воздухе. Это свойство церия нашло применение при изготовлении кремней для зажигалок.

Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, а при нагревании — с азотом, серой, углеродом, кремнием, фосфором, водородом. Находясь в ряду напряжений значительно левее водорода (электродные потенциалы их колеблются в пределах от —2,4 до —2,1 В), лантаноиды окисляются горячей водой по реакции:

$$2Э + 6H_2O = 2Э(OH)_3 + 3H_2$$

Они хорошо растворяются в разбавленных растворах HCl, HNO_3 и H_2SO_4. В растворах фосфорной и плавиковой кислот лантаноиды устойчивы, так как образуют защитные пленки малорастворимых солей. В водных растворах щелочей лантаноиды не растворяются. Химическая активность элементов в ряду Ce—Lu несколько снижается, что связано с уменьшением радиусов их атомов и ионов.

Как уже сказано, лантаноиды большей частью проявляют степень окисления +3, а в оксидах иногда +4 (например, CeO_2, PrO_2, TbO_2). Самарий, европий и иттербий в оксидах, галогенидах и сульфатах проявляют степень окисления +2. Оксиды лантаноидов отличаются высокой химической прочностью и тугоплавкостью. Например, La_2O_3 плавится при температуре выше 2000 °С, а CeO_2 — около 2500 °С. В воде они практически нерастворимы. Гидроксиды лантаноидов также нерастворимы в воде и в водных растворах щелочей.

Оксиды и гидроксиды лантаноидов растворяются в кислотах (кроме HF и H_3PO_4). Гидроксид церия $Ce(OH)_4$ при взаимодействии с кислотами-восстановителями образует соли со степенью окисления церия +3:

$$2Ce(OH)_4 + 8HCl = 2CeCl_3 + Cl_2 + 8H_2O$$

Лантаноиды в природе. Получение и применение. В природе лантаноиды очень рассеяны

и в свободном виде не встречаются, а лишь в сочетании друг с другом или с лантаном и иттрием. При отделении рассматриваемых элементов друг от друга большие трудности возникают ввиду чрезвычайного сходства свойств лантаноидов. Содержание лантана и лантаноидов в земной коре составляет 0,01% (масс.), т. е. примерно такое же, как меди. Наиболее распространены лантан, церий и неодим.

Очень редко встречается радиоактивный элемент прометий. Впервые он выделен в 1947 г. из продуктов деления урана в ядерном реакторе.

Лантаноиды обычно получают электролизом расплавленных хлоридов или фторидов. Они могут быть также получены металлотермическим способом при восстановлении фторидов или хлоридов активными металлами.

Лантаноиды используют в производстве чугуна и высококачественных сталей. Введение этих элементов в чугун в виде *ферроцерия* (сплав церия с железом) или сплава различных лантаноидов повышает прочность чугуна. Небольшие добавки лантаноидов к стали очищают ее от серы, азота и других примесей, так как лантаноиды, являясь химически активными металлами, взаимодействуют с примесями. При этом повышаются прочность, жаропрочность и коррозионная устойчивость сталей. Такие стали пригодны для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов, оболочек искусственных спутников Земли. С помощью лантаноидов получают также жаропрочные сплавы легких металлов — магния и алюминия. Благодаря сплавам лантаноидов проводят металлотермическое восстановление многих металлов (титана, ванадия, циркония, ниобия, тантала и др.), используя в этом процессе большое сродство лантаноидов к кислороду.

Важную роль играют лантаноиды и в силикатной промышленности. При добавлении к жидкой массе стекла оксидов лантаноидов стекло приобретает высокую прозрачность. Оно становится при этом устойчивым не только к действию ультрафиолетовых лучей, но и к рентгеновскому излучению. Стекла с добавкой лантаноидов необходимы для астрономических и спектроскопических приборов. Стекла окрашиваются в ярко-красный цвет

от присутствия Nd_2O_3, в зеленый — от Pr_2O_3. Оксиды лантаноидов пригодны также для окраски фарфора, глазурей и эмалей.

Оксиды гадолиния, самария и европия входят в состав защитных керамических покрытий от тепловых нейтронов в ядерных реакторах. Соединения лантаноидов входят в состав красок, лаков, люминофоров (светящиеся составы), катализаторов.

§ 133. Актиноиды. Общая характеристика элементов. Четырнадцать элементов седьмого периода системы Д. И. Менделеева, следующих за актинием, составляют группу актиноидов. Как и у лантаноидов, в атомах актиноидов с увеличением порядкового номера происходит заполнение электронами 5*f*-орбиталей (табл. 33).

Таблица 33

Электронные конфигурации и атомные массы наиболее распространенных изотопов актиноидов

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Атомная масса наиболее распространенного изотопа	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев атома (основное состояние)
Th (торий)	90	232	$6d^2\,7s^2$
Pa (протактиний)	91	231	$5f^2\,6d7s^2$
U (уран)	92	238	$5f^3\,6d7s^2$
Np (нептуний)	93	237	$5f^4\,6d7s^2$
Pu (плутоний)	94	242	$5f^6\,7s^2$
Am (америций)	95	243	$5f^7\,7s^2$
Cm (кюрий)	96	248	$5f^7\,6d7s^2$
Bk (берклий)	97	249	$5f^8\,6d7s^2$
Cf (калифорний)	98	249	$5f^{10}\,7s^2$
Es (эйнштейний)	99	254	$5f^{11}\,7s^2$
Fm (фермий)	100	253	$5f^{12}\,7s^2$
Md (менделевий)	101	256	$5f^{13}\,7s^2$
(No) (нобелий)	102	254	$5f^{14}\,7s^2$
Lr (лоуренсий)	103	257	$5f^{14}\,6d7s^2$

Все актиноиды радиоактивны. За период существования Земли большинство из них полностью распалось и в настоящее время в природе не встречаются. Поэтому их получают искусственно. Существование в природе тория, протактиния и урана объясняется тем, что они

имеют сравнительно стабильные изотопы, т. е. изотопы с большим периодом полураспада.

Промышленным источником тория служат *монацитовые пески*. Они также являются сырьем для получения редкоземельных элементов. Известны богатые по содержанию минералы *торит* $ThSiO_4$ и *торианит* $(Th, U)O_2$. Однако они редко встречаются в природе и не образуют больших скоплений.

Протактиний чрезвычайно рассеянный элемент. Его добывают из отходов переработки урана. Однако в настоящее время изотоп протактиния-231 синтезируют искусственным путем в ядерных реакторах. Таким способом его получают в больших количествах, чем из уранового сырья.

Для урана известно около 200 минералов. Однако промышленное значение имеют лишь немногие. К их числу относится минерал *настуран* (*урановая смолка, или урановая обманка*). Обычно ему приписывают формулу U_3O_8. Довольно широко распространен также минерал *отэнтит* — $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. В ничтожных количествах в природе также встречаются нептуний и плутоний. Однако их существование объясняется тем, что в природе происходят ядерные процессы, подобные тем, которые человек производит в ядерных реакторах.

Ниже приведены наиболее распространенные изотопы искусственно полученных актиноидов:

	Атомная масса изотопа	Период полураспада изотопа, годы		Атомная масса изотопа	Период полураспада изотопа, годы
Np	236	5 000	Cm	242	162,5 дней
	237	$2{,}2 \cdot 10^6$		243	32
Pu	238	86,4		244	17,6
	239	24 360		245	9 320
	240	6 580	Bk	247	$7 \cdot 10^3$
	241	13,2		249	314 дней
	242	$3{,}79 \cdot 10^5$	Cf	249	360
	244	$7{,}6 \cdot 10^5$		250	10,9
Am	241	458		251	800
	242	152		252	2,2
	243	7 950	Es	253	20 дней
				254	250 дней

В настоящее время в различных странах мира существует хорошо налаженное производство актиноидных металлов в следующих масштабах (за один год):

Нептуний	Десятки	килограммов	Калифорний	Доли грамма
Плутоний	Тонны		Эйнштейний	Доли миллиграмма
Америций	Десятки	килограммов	Фермий	Миллиарды атомов
Кюрий	Килограммы		Менделевий	Тысячи атомов
Берклий	Дециграммы			

Из актиноидов наибольшее применение нашли уран и плутоний. Дело в том, что ядра двух изотопов урана (^{235}U и ^{233}U), а также двух изотопов плутония (^{239}Pu и ^{241}Pu) при захвате нейтрона способны делиться на два осколка, причем в каждом акте ядерного деления, наряду с осколками, делящееся ядро испускает два или три нейтрона. Благодаря этому становится возможным не только продолжение начавшегося деления ядер, но и лавинообразное его нарастание (рис. 75).

Деление ядер связано с огромным выделением энергии. Так, при делении урана-235 происходит выделение около 75 млн. кДж энергии на 1 г урана. Это обусловило использование урана и плутония в качестве ядерного горючего в атомных энергетических установках и в качестве взрывчатого вещества в атомных бомбах.

Для взрыва ядерного материала необходимо такое развитие цепного процесса, при котором выделившаяся энергия достигнет взрывного порога. Это может быть обеспечено при определенной массе делящегося вещества. Минимальная масса этого вещества, необходимая для взрыва, называется *критической*. Однако, если два куска делящегося материала, которые в сумме составляют критическую массу, находятся на каком-то расстоянии друг от друга, то взрыва не происходит. Достаточно соединить эти куски и произойдет взрыв. После сказанного будет понятен принцип устройства атомной бомбы (рис. 76): запал *4* обеспечивает взрыв обычного взрывчатого вещества *1*, это приводит в соприкосновение куски ядерного горючего *2*, которые вместе составляют критическую массу, и происходит взрыв.

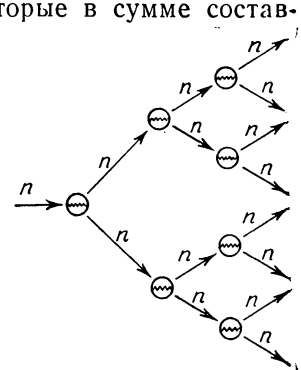


Рис. 75. Схема лавинообразного деления ядер.

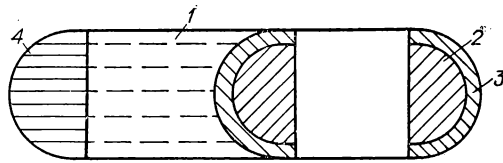


Рис. 76. Схема атомной бомбы:
1 — заряд взрывчатого вещества; *2* — ядерное горючее; *3* — отражатель нейтронов; *4* — запал.

Свойства актиноидов. Для актиноидных элементов, особенно для тех, которые следуют за ураном, характерно устойчивое трехвалентное состояние. Этим они напоминают и актиний, и лантаноиды. Группа актиноидных элементов заканчивается лоуренсием. Следующий за ним элемент курчатовий $_{104}$Ku, как и следовало ожидать, резко отличается по свойствам от актиноидов и приближается по химическому поведению к цирконию и гафнию.

Несмотря на то, что правильность выделения 14 элементов в группу актиноидов не вызывает сомнений, следует сказать, что между ними наблюдается гораздо больше различий, чем между лантаноидами.

Полезно указать на некоторое сходство свойств тория с цирконием и гафнием, протактиния с ниобием и танталом и особенно урана с молибденом и вольфрамом. Весьма интересно, что в последние годы советские ученые Н. Н. Крот и А. Д. Гельман доказали существование нептуния и плутония в семивалентном состоянии. Это, безусловно, может свидетельствовать о некотором сходстве нептуния с элементами VII группы — технецием и рением.

Ниже приведены известные в настоящее время валентные состояния актиноидов (наиболее устойчивые и характерные состояния подчеркнуты):

$_{89}$Ac	3	$_{97}$Bk	3, 4
$_{90}$Th	3, 4	$_{98}$Cf	3
$_{91}$Pa	3, 4, 5	$_{99}$Es	3
$_{92}$U	3, 4, 5, 6	$_{100}$Fm	3
$_{93}$Np	3, 4, 5, 6, 7	$_{101}$Md	2, 3
$_{94}$Pu	3, 4, 5, 6, 7	$_{102}$(No)	2, 3
$_{95}$Am	3, 4, 5	$_{103}$Lr	3
$_{96}$Cm	3, 4		

Для ионов актиноидных металлов $Э^{3+}$ и $Э^{4+}$ с увеличением порядкового номера элемента наблюдается уменьшение радиусов. Подобно лантаноидному, это явление получило название *актиноидного сжатия*. Причина явления та же, что и в случае лантаноидного сжатия: поскольку при переходе по ряду актиноидов происходит заполнение внутренних электронных слоев (без увеличения числа этих слоев), а заряд ядра растет, то увеличивается кулоновское притяжение каждого электрона к ядру и происходит «сжатие» электронных оболочек.

Актиноиды, подобно лантаноидам, характеризуются высокой химической активностью. Они могут быть получены электролизом лишь расплавленных солей или восстановлены из галогенидов такими активными металлами, как кальций или барий. Некоторые физические свойства актиноидов представлены в табл. 34.

Таблица 34

Физические свойства некоторых актиноидов

Металл	Плотность, кг/м³	Температура, °С	
		плавления	кипения
Актиний	—	1 100	—
Торий	11 720	1 750	3 000—4 400
Протактиний	15 370	1 873	—
Уран	19 040	1 132	3 818
Нептуний	20 450	637	—
Плутоний	19 740	640	3 235
Америций	13 670	995	2 607
Кюрий	13 500	1 340	—

Гидроксиды $Э(OH)_3$ малорастворимы в воде и имеют основной характер. Соли актиноидных металлов, в которых последние находятся в степени окисления +3, сходны по свойствам с аналогичными солями лантаноидов. Например, фториды $ЭF_3$ и оксалаты $Э_2(C_2O_4)_3$ малорастворимы даже в кислых водных растворах, а нитраты $Э(NO_3)_3$, сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ и перхлораты $Э(ClO_4)_3$ хорошо растворимы в воде.

Оксиды $ЭO_2$ — твердые вещества, практически нерастворимые в воде. Гидроксиды $Э(OH)_4$ имеют основной

характер и также нерастворимы в воде. Соли, в которых актиноиды находятся в состоянии окисления +4, напоминают по свойствам соли Ce^{4+}.

Поскольку с увеличением заряда иона актиноида усиливается его взаимодействие с водой (гидролиз), то в водном растворе ионы $Э^{5+}$ и $Э^{6+}$ не существуют. В воде они превращаются соответственно в ионы $ЭO_2^+$ и $ЭO_2^{2+}$. Связи атомов кислорода с ионами актиноидов в состоянии окисления +5 и +6 настолько прочны, что ионы $ЭO_2^+$ и $ЭO_2^{2+}$ остаются неизменными при многих химических превращениях.

Для соединений актиноидов чрезвычайно характерны *реакции диспропорционирования*. Например, ион пятивалентного плутония PuO_2^+ в водном растворе диспропорционирует на ионы трехвалентного и шестивалентного плутония:

$$3PuO_2^+ + 4H^+ = Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O$$

Многие соли актиноидов хорошо растворимы в различных органических растворителях, не смешивающихся с водой. На этом основана экстракция соединений актиноидов органическими веществами из водных растворов. Экстракционные процессы нашли широкое применение в технологии выделения и разделения близких по свойствам актиноидов.

Особый интерес представляют *гексафториды урана, нептуния* и *плутония* $ЭF_6$. Оказалось, что эти соединения легколетучи и могут быстро испаряться даже при комнатной температуре. Это важное свойство данных соединений используют в технологии. Например, летучесть UF_6 позволила разработать технологию диффузионного разделения изотопной смеси соединений $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$.

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ)

§ 134. Общая характеристика элементов. Германий, олово и свинец входят в главную подгруппу IV группы.

Атомы этих элементов имеют на предвнешнем уровне по 18 электронов (табл. 35), атом углерода — два электрона и атом кремния — восемь электронов. В ряду

Таблица 35

Некоторые свойства атомов германия, олова и свинца

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Ge	32	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^2$	0,139	0,065	761	1,8
Sn	50	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^2\,5p^2$	0,158	0,102	707	1,8
Pb	82	$5s^2\,5p^6\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$	0,174	0,126	715	1,8

C—Pb с увеличением размеров атомов уменьшается притяжение к ядру наружных электронов. Поэтому, если между атомами углерода устанавливаются прочные ковалентные связи, то уже между атомами кремния эти связи менее прочны. За счет энергии теплового движения эти связи нарушаются, наружные электроны освобождаются и начинают перемещаться по веществу. При определенных условиях у германия возникает электронная проводимость и он становится полупроводником. У олова и свинца способность электронов отрываться от их атомов еще более возрастает, а поэтому у этих элементов усиливаются металлические свойства.

§ 135. Германий и его соединения. Существование элемента, расположенного между галлием и мышьяком в четвертом периоде, предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. Замечательно, что предсказаны не только свойства самого элемента экасилиция, но также и некоторых его соединений. 15 лет спустя (в 1886 г.) немецким профессором Клеменсом Винклером выделен из минерала аргиродита (экасилиций) новый элемент и исследованы его свойства; в честь своей родины ученый назвал его германием.

Германий имеет серовато-белый цвет, тверд и хрупок. В два с лишним раза тяжелее кремния (плотности соответственно 5330 и 2330 кг/м^3). Германий — полупроводник, обладает очень малой электрической проводимостью, высоким электрическим сопротивлением (в 57 000 раз больше, чем у меди). В обычных условиях германий устойчив по отношению к воздуху и воде. При

повышенных температурах он взаимодействует с кислородом и некоторыми другими неметаллами, образуя соединения со степенью окисления +4:

$$Ge + O_2 = GeO_2$$

Отрицательную степень окисления Ge проявляет только в соединениях с некоторыми более электроположительными элементами, например с магнием:

$$2Mg + Ge = \underset{\text{германид магния}}{Mg_2Ge}$$

С водородом германий непосредственно не взаимодействует. Германа GeH_4 можно получить только косвенным путем:

$$Mg_2Ge + 4HCl = 2MgCl_2 + GeH_4$$

Германа — неустойчивый, очень ядовитый газ.

Германий не растворяется в разбавленных кислотах (в ряду напряжений расположен между медью и серебром), но растворяется в концентрированных растворах кислот-окислителей (лучше при нагревании):

$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой германий выступает в роли неметалла (сходство с углеродом):

$$Ge + 4HNO_3 = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Германий взаимодействует со щелочами только в присутствии окислителей, образуя *гексагидроксогерманаты*:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]$$

§ 136. Олово и его соединения. Олово — один из немногих металлов, известных человеку еще с доисторических времен. В свободном виде олово существует в трех аллотропических модификациях (аналогия с углеродом). Кроме обыкновенного *белого олова* — *β-формы* — с плотностью 7300 кг/м^3 известно *серое олово* с плотностью 5750 кг/м^3, называемое *α-формой*. Серое олово устойчиво при температурах ниже 13,2 °С, а белое — при температурах выше 13,2 °С. При низких температурах изменяется кристаллическая структура олова. При перекристаллизации на морозе олово изменяется в объеме,

происходит что-то вроде микровзрыва, белое олово постепенно превращается в серый порошок.

Почти мгновенно белое слово переходит в серое (рассыпается) при температуре ниже —39 °С. Это превращение медленно распространяется вокруг от той точки, где оно началось, так, как распространяются воспалительные процессы в живом организме. Поэтому переход белого олова в серое получил название «оловянная чума». Оловянная чума — «болезнь» инфекционная. Соприкосновение переохлажденных, но еще здоровых брусков олова с пораженным оловянной чумой приводит к заражению. Сначала на них появляются бородавки — участки пораженного металла.

Сейчас оловянную чуму научились «лечить». Оказалось, что примеси цинка и алюминия в олове ускоряют течение болезни (чумы). Наоборот, добавки висмута, сурьмы и свинца к олову являются прививками против заболевания олова чумой.

Кроме белого и серого олова имеется еще одна аллотропическая модификация — *γ-олово*, устойчивое при температурах выше 161 °С. Это — весьма хрупкое вещество (его можно истолочь в порошок).

В обычных условиях олово устойчиво по отношению к воздуху и воде. При повышенных температурах оно взаимодействует с кислородом и некоторыми другими неметаллами:

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

Отрицательную степень окисления олово проявляет только при взаимодействии с более электроположительными элементами:

$$2Ca + Sn = Ca_2Sn$$

станнид кальция

С водородом олово непосредственно не взаимодействует. Станнан SnH_4 можно получить косвенным путем: $Ca_2Sn + 4HCl = 2CaCl_2 + SnH_4$. *Станнан — неустойчивый, очень ядовитый газ.*

Олово легко растворяется в концентрированных растворах HCl и H_2SO_4:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой олово, выступая в роли неметалла, образует малорастворимую кислоту H_2SnO_3 ($xSnO_2 \cdot yH_2O$) — *оловянную*:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Однако с разбавленной азотной кислотой олово реагирует как металл:

$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

При нагревании олово растворяется в водных растворах щелочей с образованием *гексагидроксостаннатов*:

$$Sn + 2KOH + 4H_2O = K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Оксиды олова SnO и SnO_2 — твердые вещества соответственно черного и белого цвета. *Гидроксиды олова* — аморфные осадки белого цвета, их получают действием щелочей на растворы соответствующих солей. Они амфотерны — растворяются в воде в присутствии и щелочей, и кислот. В первом случае образуются соли кислот $H_2[Sn(OH)_4]$ или $H_2[Sn(OH)_6]$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)]_4;$$

тетрагидроксостаннит натрия

$$Sn(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_6]$$

гексигидроксостаннат натрия

во втором — соли, в которых олово является катионом:

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$$
$$Sn(OH)_4 + 4HCl = SnCl_4 + 4H_2O$$

В гидроксиде $Sn(OH)_2$ преобладают основные свойства, а в $Sn(OH)_4$ — кислотные.

Для олова (как и для германия) более характерны соединения со степенью окисления +4. Поэтому соединения, в которых олово (и германий) двухвалентны, являются сильными восстановителями:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

§ 137. Свинец и его соединения. Свинец — металл синевато-белого цвета, легкоплавкий ($t_{пл} = 327{,}4$ °C), малопрочный, мягкий и очень пластичный, легко куется и прокатывается в листы. Свинец — тяжелый металл. Его плотность 11340 кг/м^3. На воздухе он тускнеет, покрываясь оксидной пленкой PbO, а в присутствии влаги взаимодействует с кислородом воздуха по реакции:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

При повышенных температурах свинец взаимодействует со многими неметаллами, образуя соединения преимущественно со степенью окисления +2. Отрицательную степень окисления он проявляет только при взаимодействии с более электроположительными элементами:

$$2Mg + Pb = \underset{\text{плюмбид магния}}{Mg_2Pb}$$

С водородом свинец непосредственно не взаимодействует. *Плюмбан* PbH_4 — *неустойчивый, очень ядовитый газ.* Свинец практически не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, так как быстро покрывается пленками малорастворимых солей:

$$Pb + 2HCl = PbCl_2\downarrow + H_2; \quad Pb + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + H_2$$

Только при действии концентрированной серной кислоты образуется растворимая кислая соль $Pb(HSO_4)_2$ и свинец начинает растворяться.

В отличие от германия и олова, свинец проявляет себя как металл при взаимодействии и с разбавленной, и с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$:

$$Pb + 4HNO_3\,(конц.) = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При накаливании свинца на воздухе образуется PbO. При большом доступе воздуха и не очень высокой температуре PbO постепенно переходит в Pb_3O_4 (*сурик*). PbO — желтого цвета, после прокаливания он приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется *глетом*, PbO_2 — темно-коричневого цвета и Pb_3O_4 — ярко-красного.

Для свинца более характерны соединения со степенью окисления +2. Окисление соединений свинца(II) до соединений свинца(IV) происходит лишь при действии сильных окислителей:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + 2CH_3COOH + CaCl_2$$

Соединения свинца(IV) являются сильными окислителями. Например, при кипячении с 30%-ной серной кислотой оксид свинца(IV) окисляет марганец(II) до марганца(VII):

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

§ 138. Элементы подгруппы германия в природе. Получение и применение. Элементы рассматриваемой подгруппы находятся в земной коре примерно в одинаковом количестве [в % (масс.)]: Ge — $2 \cdot 10^{-4}$, Sn — $6 \cdot 10^{-4}$, Pb — $1 \cdot 10^{-4}$. Германий в природе очень рассеян и рудных скоплений не образует. В ничтожных количествах присутствие германия обнаружено во многих цинковых рудах, в золе каменных и бурых углей. Источником получения олова служит *касситерит* (*оловянный камень*) SnO_2. Важнейшими минералами, содержащими свинец, являются: *галенит* (*свинцовый блеск*) PbS; *англезит* $PbSO_4$; *церуссит* (*белая свинцовая руда*) $PbCO_3$.

Германий получают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, из отходов коксохимического производства, а также из золы некоторых видов угля. В угле германий иногда содержится в количестве до 1% (масс.) и более. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в GeO_2 и затем восстанавливают водородом при 700 °С:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

Олово извлекают из оловянного камня, восстанавливая его углем:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

Свинец получают в свободном виде путем обжига галенита при доступе воздуха с последующим восстановлением оксида свинца (II) углем:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2; \quad PbO + C = Pb + CO$$

Частично образовавшийся оксид свинца (II) восстанавливается сохранившимся сульфидом свинца по реакции:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$

Основную массу германия расходуют на изготовление электронных приборов: транзисторов, фотоэлементов, кристаллических детекторов и др. *Оксид германия* (IV) применяют для изготовления прозрачных и сильно преломляющих оптических стекол.

Олово, вследствие устойчивости по отношению к воздуху и воде, используют для покрытия других металлов (*лужение*). Около половины всего добываемого олова идет на изготовление *белой жести* (листовая сталь, по-

крытая оловом). Олово является составной частью многих сплавов (например, *бронза*, *баббиты*). Кроме того, олово как в чистом виде, так и в сплавах со свинцом, применяют для паяния. *Оксид олова*(IV) входит в состав эмалей и глазурей.

Свинец входит в состав многих сплавов (например, *сплавов для подшипников*). Из свинца изготавливают пластины аккумуляторов, химическую аппаратуру, оболочки для кабелей, трубы. Он служит также для изготовления винтовочных и шрапнельных пуль, для выделки дроби. Свинец сильно поглощает гамма-лучи и поэтому применяется для защиты от гамма-излучения при работе с радиоактивными веществами. *Оксид свинца*(II) используют при производстве стекол (в частности, *хрусталя*), *оксид свинца*(IV) — в кислотных аккумуляторах. *Ацетат свинца* $Pb(CH_3COO)_2$ применяют в качестве протравы при крашении тканей, а *хромат свинца* $PbCrO_4$ — для изготовления красок (желтый пигмент).

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ТИТАНА)

§ 139. Общая характеристика элементов. В побочную подгруппу IV группы периодической системы входят титан, цирконий и гафний.

Атомы этих элементов имеют на предвнешнем уровне по 10 электронов (в том числе по два *d*-электрона) и на внешнем уровне по два *s*-электрона (табл. 36). Следовательно, в отличие от элементов подгруппы германия,

Таблица 36

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы титана

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Ti	22	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	0,1477	0,0456	657	1,5
Zr	40	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	0,1593	0,0603	661	1,4
Hf	72	$5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$	0,1476	0,0610	674	1,3

рассматриваемые элементы относятся к *d*-элементам. В соединениях они проявляют различные положительные степени окисления *: Ti — (2), 3, 4; Zr и Hf — (2), (3), 4. В ряду Ti—Hf устойчивость соединений со степенью окисления +4 повышается от титана к гафнию, а со степенью окисления +2 понижается. Металлические свойства в этом ряду усиливаются; они выражены сильнее, чем в ряду Ge—Pb.

§ 140. Свойства титана, циркония и гафния. Титан, цирконий и гафний — серебристо-белые тугоплавкие металлы. Они образуют по две аллотропических модификации: *α-форма* устойчива при комнатной температуре, а *β-форма* — при высоких температурах. Плотность, температуры плавления и кипения, а также электрическая проводимость возрастают от титана к гафнию, причем последняя для гафния в 3 раза выше, чем для титана.

На воздухе при комнатной температуре эти металлы устойчивы, что обусловлено наличием на их поверхности плотной защитной пленки $ЭO_2$. При повышенных температурах активность данных металлов заметно возрастает. В кислороде аморфный титан загорается при 610 °С, образуя TiO_2. Цирконий в виде порошка уже при 180—285 °С воспламеняется на воздухе, образуя ZrO_2. При температурах выше 900 °С он взаимодействует с азотом, образуя нитрид ZrN. При нагревании титан реагирует с серой, иодом и углеродом с образованием соответственно TiS_2, TiI_4 и TiC.

Элементы подгруппы титана при нормальных условиях не взаимодействуют с водой и трудно поддаются действию кислот. Титан вытесняет водород лишь из кипящей воды. С соляной и серной кислотами он реагирует только при нагревании, например с 20%-ной соляной кислотой — при 35 °С, а с 2%-ной — при 100 °С.

Цирконий более устойчив по отношению к кислотам, чем титан. До 100 °С на него не действуют ни соляная, ни азотная кислоты любых концентраций. Серная кислота начинает взаимодействовать с цирконием при концентрациях выше 50%. Цирконий не растворяется в водных растворах щелочей, но растворяется при 100 °С в плавиковой и концентрированной серной кислотах.

---

* В скобках указаны неустойчивые степени окисления элементов.

Гафний по химическим свойствам сходен с цирконием, но у него больше выражены основные свойства. Гафний растворяется в разбавленных кислотах при нагревании, а в плавиковой кислоте — на холоду.

Из соединений рассматриваемых металлов лучше изучены соединения титана и циркония. Известны три *оксида титана*: TiO, Ti_2O_3 и TiO_2. Все они малорастворимы в воде, TiO и Ti_2O_3 не взаимодействуют со щелочами, но растворяются в кислотах:

$$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2$$

В этой реакции оксид титана(II) выступает в роли восстановителя. Другие оксиды титана не являются восстановителями:

$$Ti_2O_3 + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Оксид титана(IV) при нагревании взаимодействует как с концентрированными кислотами, так и со щелочами:

$$TiO_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2O$$
$$TiO_2 + 2NaOH = Na_2TiO_3 + H_2O$$

Известны *галогениды титана*: $TiГ_2$, $TiГ_3$ и $TiГ_4$, из которых наиболее устойчив $TiГ_4$; $TiCl_4$ дымит на воздухе, так как взаимодействует с влагой воздуха и гидролизуется:

$$TiCl_4 + 3H_2O = H_2TiO_3 + 4HCl$$

При температурах выше 1100 °C все иодиды титана — TiI_2, TiI_3, TiI_4 — полностью разлагаются, что позволяет получать титан высокой чистоты.

Цирконий, подобно титану, в соединениях может проявлять степени окисления +2, +3 и +4. Однако соединения, в которых он имеет степень окисления +2 и +3, неустойчивы и мало изучены. *Оксид циркония*(IV) имеет амфотерный характер: при сплавлении со щелочами он образует *мета-* и *ортоцирконаты*

$$ZrO_2 + 2NaOH = H_2O + \underset{\text{метацирконат натрия}}{Na_2ZrO_3};$$

$$ZrO_2 + 4NaOH = 2H_2O + \underset{\text{ортоцирконат натрия}}{Na_4ZrO_4}$$

а также растворяется в концентрированной серной и плавиковой кислотах. Цирконаты малорастворимы в воде и подвергаются гидролизу:

$$Na_2ZrO_3 + 2H_2O = 2NaOH + \underset{\text{гидроксид цирконила}}{ZrO(OH)_2}$$

Соли циркония в водных растворах гидролизуются с образованием солей цирконила ZrO^{2+}:

$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl$$

Известны *галогениды циркония* (из них наиболее устойчив ZrF_4), а также *нитриды*. Нитрид циркония ZrN получают при пропускании азота над нагретым до 800—1000 °С цирконием:

$$2Zr + N_2 = 2ZrN$$

При нагревании тетрахлорида циркония с аммиаком образуется нитрид циркония состава Zr_3N_4:

$$3ZrCl_4 + 16NH_3 = Zr_3N_4 + 12NH_4Cl$$

Карбид циркония ZrC получают прокаливанием смеси ZrO_2 и угля при 1900—2000 °С:

$$ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO$$

§ 141. Элементы подгруппы титана в природе. Получение и применение. Наиболее распространен в природе титан: содержание его в земной коре составляет 0,63% (масс.). По распространенности он занимает седьмое место среди металлов. Циркония и гафния в земной коре значительно меньше: $2 \cdot 10^{-2}$ и $3{,}2 \cdot 10^{-4}$% (масс.) соответственно. Важнейшими минералами, содержащими титан, являются *рутил* TiO_2 и *ильменит* $FeTiO_3$. Цирконий входит в состав *циркона* $ZrSiO_4$ и *бадделеита* ZrO_2. Гафний в незначительных количествах встречается в минералах циркония.

Титан в промышленности выделяют из природного сырья. Титановую руду измельчают, смешивают с порошком кокса и каменноугольной смолой и превращают в брикеты, которые прокаливают в печи для удаления летучих примесей. Потом брикеты в электрической печи подвергают действию хлора:

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$$

Хлорид титана(IV) в виде паров переходит в конденсатор, сжижается и переводится в реактор, где находится расплавленный магний или натрий в атмосфере аргона или другого инертного газа. Там происходит следующая реакция:

$$TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$$

Титан в виде мелкого порошка получают восстановлением оксида титана(IV) гидридом кальция при нагревании в вакууме:

$$TiO_2 + CaH_2 = Ti + Ca(OH)_2$$

Цирконий и гафний получают аналогичным образом. Сначала из природного сырья извлекают $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, а затем восстанавливают магнием.

Значительные количества титана расходуют в производстве сплавов. Такие сплавы даже при 400—500 °С отличаются высокой прочностью. Сравнительная легкость (плотность его 4490 кг/м^3), а также высокая коррозионная стойкость титана позволяют использовать его в авиационной и ракетной технике, для сооружения вагонов, судов, в автомобилестроении. Титан пригоден для изготовления узлов и деталей химической аппаратуры. В порошкообразном состоянии титан легко поглощает при нагревании азот и кислород. Поэтому его применяют в радиоэлектронике при изготовлении ламп и других вакуумных устройств. За годы десятой пятилетки производство титана возросло в 1,4 раза. Практическое значение имеют некоторые соединения титана. Так, *нитрид* TiN и *карбид* TiC *титана* служат для изготовления тугоплавкого сплава ($t_{пл} = 4216$ °С). *Оксид титана*(IV) используют в производстве титановых белил.

Одним из основных потребителей чистого циркония является атомная техника, где он используется как жаропрочный, конструкционный материал, не поглощающий нейтроны. Цирконий употребляют также для изготовления химической аппаратуры; он входит в состав нержавеющих и жаропрочных сталей. Цирконий и гафний применяют в качестве поглотителей газов в электровакуумных приборах. *Оксид циркония* ZrO_2 и *силикат циркония* $ZrSiO_4$ играют важную роль в производстве огнеупоров, а также при изготовлении некоторых сортов стекол.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ)

§ 142. Общая характеристика элементов. В побочную подгруппу V группы периодической системы входят ванадий, ниобий и тантал.

На внешнем энергетическом уровне атомы рассматриваемых элементов имеют по одному или по два электрона (табл. 37), тогда как атомы элементов главной

Таблица 37

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы ванадия

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{5+}$		
V	23	$3s^2\,3p^6\,3d^3\,4s^2$	0,1401	0,0424	648	1,6
Nb	41	$4s^2\,4p^6\,4d^4\,5s^1$	0,1589	0,0550	676	1,6
Ta	73	$5s^2\,5p^6\,5d^3\,6s^2$	0,1413	0,0589	745	1,5

подгруппы V группы имеют на внешнем уровне по пять электронов. Валентными электронами ванадия и тантала являются три *d*-электрона предвнешнего уровня и два *s*-электрона внешнего уровня, а у ниобия — четыре *d*-электрона предвнешнего уровня и один *s*-электрон внешнего уровня. Следовательно, ванадий, ниобий и тантал являются *d*-элементами. Они имеют следующие переменные положительные степени окисления: V — 2, 3, 4, 5; Nb — (1), (2), 3, 4, 5; Ta — (2), 3, 4, 5.

Наличие на внешнем уровне одного или двух электронов обусловливает металлический характер этих элементов, причем металлические свойства усиливаются от ванадия к танталу. Ниобий и тантал имеют близкие размеры ионов $Э^{5+}$, поэтому близки их химические свойства. Сходство ванадия, ниобия и тантала с элементами главной подгруппы проявляется только в тех соединениях, в которых элементы обеих подгрупп находятся в высшей степени окисления (+5).

§ 143. Свойства ванадия, ниобия и тантала. Ванадий, ниобий и тантал — тугоплавкие металлы серо-стального цвета. Физико-химические свойства их очень зависят от степени чистоты. Например, химически чистый ванадий мягок (режется ножом), а содержащий примеси — тверже стали. Адсорбированные H_2, O_2, N_2 и другие примеси сильно ухудшают пластичность и повышают твердость ванадия, ниобия и тантала. Наиболее тяжелым и тугоплавким металлом в ряду V—Ta является тантал. При нагревании рассматриваемые металлы поглощают водород (при 100 °С ванадий — 87, ниобий — 100 и тантал — 45 мг/л), вследствие чего становятся твердыми и хрупкими.

В ряду напряжений ванадий, ниобий и тантал расположены между алюминием и цинком и поэтому должны проявлять значительную химическую активность. Тем не менее все они при обычных условиях отличаются высокой химической стойкостью (устойчивы по отношению к воздуху, воде, растворам кислот и щелочей) благодаря плотной оксидной пленке, образующейся на их поверхности, особенно при действии кислот-окислителей. Ниобий и тантал устойчивы даже в концентрированной азотной кислоте и «царской водке». Ванадий на холоду растворяется лишь в «царской водке» и концентрированной плавиковой кислоте, а при нагревании — в концентрированной азотной и серной кислотах.

Ниобий и тантал растворяются только в плавиковой кислоте, но гораздо лучше — в смеси HF с HNO_3:

$$3Ta + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[TaF_7] + 5NO + 10H_2O$$

В раскаленном состоянии ниобий и тантал вытесняют водород из воды:

$$2Nb + 5H_2O = Nb_2O_5 + 5H_2\uparrow$$

При повышении температуры металлы подгруппы ванадия окисляются кислородом с образованием $Э_2O_5$, а при взаимодействии с фтором образуют соединения $ЭF_5$. При высокой температуре они взаимодействуют также с хлором, азотом, углеродом, в присутствии окислителей — со щелочами при сплавлении:

$$4V + 4NaOH + 5O_2 = 4NaVO_3 + 2H_2O$$

В зависимости от условий ванадий и ниобий могут образовать оксиды ЭО, $Э_2O_3$, $ЭO_2$ ($Э_2O_4$) и $Э_2O_5$. Для

тантала известен только один оксид — Ta_2O_5. Оксиды ванадия VO и V_2O_3 обладают основными свойствами, а VO_2 и V_2O_4 имеют амфотерный характер.

При растворении VO_2 в кислотах образуются соли ванадила VO^{2+}

$$VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O$$

а в щелочных растворах — ванадиты (соли поливанадистой кислоты $H_2V_4O_9$):

$$4VO_2 + 2NaOH = Na_2V_4O_9 + H_2O$$

Оксид ванадия V_2O_5 — кристаллический порошок красного цвета, *ядовит*, малорастворим в воде, но хорошо растворяется в водных растворах щелочей:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O$$

метаванадат натрия

Наряду с метаванадатами существуют *ортованадаты* (например, Na_3VO_4) и *пированадаты* (например, $Na_4V_2O_7$) (сходство с фосфором). При нагревании ванадатов с концентрированной соляной кислотой происходит их восстановление и образование хлорида ванадила $VOCl_2$:

$$2NaVO_3 + 8HCl = 2VOCl_2 + Cl_2 + 2NaCl + 4H_2O$$

В кислотах V_2O_5 растворяется мало; Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в воде нерастворимы. Они растворяются только в расплавленных щелочах:

$$Nb_2O_5 + 6KOH = 2K_3NbO_4 + 3H_2O$$

§ 144. Элементы подгруппы ванадия в природе. Получение и применение. Из элементов подгруппы ванадия чаще всех встречается сам ванадий. Содержание его в земной коре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, ниобия — $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ и тантала — $2{,}1 \cdot 10^{-4}$% (масс.). Соединения этих элементов присутствуют в различных рудах. Основным источником ванадия в промышленности являются *бурые железняки и титано-магнетиты*, содержащие 0,1—0,2% (масс.) ванадия.

Общность свойств и близость атомных и ионных радиусов ниобия и тантала обусловливает их совместное присутствие в природных минералах. Основными природными соединениями ниобия и тантала являются *колумбит* $Fe(NbO_3)_2$ и *танталит* $Fe(TaO_3)_2$.

Для получения свободных металлов руды сперва обогащают, затем соединения ванадия, ниобия и тантала

переводят в V_2O_5, Nb_2O_5 и Ta_2O_5 или комплексные фториды типа $K_2[ЭF_7]$ и после этого восстанавливают металлотермическим методом:

$$Э_2O_5 + 5Ca = 2Э + 5CaO; \quad K_2[ЭF_7] + 5Na = Э + 2KF + 5NaF$$

В промышленности ниобий и тантал чаще получают электролизом $Э_2O_5$ в расплавленных фторидах $K_2[ЭF_7]$.

Основным потребителем ванадия является черная металлургия. Стали, содержащие 0,15—0,25% (масс.) ванадия, отличаются повышенной прочностью и износоустойчивостью. Соединения ванадия часто служат катализаторами в химической промышленности (например, *оксид ванадия*(V) V_2O_5 при окислении SO_2 в SO_3). Некоторые соединения ванадия (например, *метаванадат натрия* $NaVO_3$) используют для борьбы с болезнями растений. *Ванадиевую кислоту* HVO_3 употребляют для окраски стекол и керамики.

Ниобий, характеризующийся тугоплавкостью, жаропрочностью и коррозионной устойчивостью, находит все большее применение в производстве сталей для химической аппаратуры, нефтяных и газовых труб. Ниобий и некоторые его соединения (*карбиды*, *нитриды*, *силициды*) вводят в сплавы для повышения жаростойкости и коррозионной устойчивости. Сплавы, содержащие ниобий, необходимы в производстве управляемых снарядов, ракет, самолетов и космических кораблей. *Оксид ниобия*(V) Nb_2O_5 применяют как катализатор, а также в производстве стекол, не пропускающих инфракрасные лучи, и стекол с высокими коэффициентами преломления.

Повышенная тугоплавкость тантала ($t_{пл} = 2997$ °C) и его стойкость к химическим и механическим воздействиям послужили основанием для включения его в состав сплавов, пригодных для изготовления химической аппаратуры. Некоторые соединения тантала (например, *оксид тантала*(III) Ta_2O_3, $K_3[TaF_8]$) используют в качестве катализаторов.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ХРОМА)

§ 145. Общая характеристика элементов. В побочную подгруппу VI группы входят хром, молибден и вольфрам.

Таблица 38

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы хрома

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{6+}$		
Cr	24	$3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^1$	0,127	0,035	653	1,6
Mo	42	$4s^2\,4p^6\,4d^5\,5s^1$	0,139	0,065	690	1,8
W	74	$5s^2\,5p^6\,5d^4\,6s^2$	0,140	0,065	770	1,7

Как видно из данных, приведенных в табл. 38, в ряду Cr—Mo—W возрастают потенциалы ионизации, т. е. с увеличением зарядов ядер происходит уплотнение электронных оболочек их атомов, в особенности сильное при переходе от молибдена к вольфраму. Хром, молибден и вольфрам относятся к *d*-элементам. Имея на внешнем уровне один (хром и молибден) или два (вольфрам) электрона, рассматриваемые элементы, в отличие от элементов главной подгруппы VI группы, обладают преимущественно металлическими свойствами. Сходство между элементами обеих подгрупп проявляется только в соединениях с высшей степенью окисления (+6).

В соединениях элементы подгруппы хрома проявляют следующие положительные степени окисления: Cr — 2, 3, 4, (5), 6; Mo — (2), 3, 4, 5, 6 и W — 2, (3), 4, 5, 6.

§ 146. Свойства хрома, молибдена и вольфрама. Хром, молибден и вольфрам — серовато-белые блестящие металлы. На свойства этих металлов большое влияние оказывают примеси. Так, чистый хром недостаточно тверд, а технический загрязненный хром является самым твердым из всех металлов. Молибден и вольфрам (чистые) значительно мягче, однако следы примесей также увеличивают их твердость и хрупкость. Все металлы подгруппы хрома — тугоплавкие. Температуры плавления и кипения возрастают от хрома к вольфраму. Вольфрам — самый тугоплавкий из всех изученных металлов ($t_{пл} = 3410\,°C$).

С водой хром, молибден и вольфрам при обычных условиях не реагируют, но взаимодействуют при сильном нагревании:

$$2Cr + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Взаимодействию с водой препятствует поверхностная оксидная пленка. При обычных условиях металлы подгруппы хрома реагируют только с фтором. Для взаимодействия с другими неметаллами необходимо нагревание, иногда значительное. Например, хром горит в кислороде только при 2000 °С и выше, молибден и вольфрам реагируют с азотом при 1500 °С. При накаливании этих металлов на воздухе хром окисляется до Cr_2O_3, а молибден и вольфрам — до MoO_3 и WO_3.

Косвенным путем получены следующие оксиды: CrO, CrO_2, CrO_3, WO_2. Наиболее устойчивыми оксидами являются MoO_3 и WO_3. При 1000 °С они испаряются без разложения, в то время как CrO_3 уже при около 450 °С разлагается по реакции:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

В порошкообразном состоянии хром, молибден и вольфрам при нагревании взаимодействуют с хлором, образуя $CrCl_3$, $MoCl_5$ и WCl_6. При высоких температурах чистый хром поглощает значительное количество водорода, молибден — меньше, а вольфрам — практически не поглощает. В ряду напряжений хром расположен между цинком и железом, молибден и вольфрам находятся правее хрома, но перед водородом.

Заслуживает внимания отношение рассматриваемых металлов к действию кислот. Хром не растворяется в азотной кислоте любой концентрации, а также в «царской водке», так как в контакте с азотной кислотой покрывается плотной защитной пленкой (пассивируется). В соляной и серной кислотах хром растворяется. Хлорид хрома(II) на воздухе неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха:

$$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Молибден не реагирует ни с соляной, ни с серной кислотами, но растворяется в азотной кислоте и «царской водке». Вольфрам более устойчив к кислотам, чем

молибден. Он растворяется только в «царской водке» и в смеси азотной и плавиковой кислот.

Рассматриваемые металлы отличаются друг от друга своим отношением к щелочам. Хром даже при высоких температурах не взаимодействует с расплавленными щелочами. На молибден щелочи действуют при нагревании. Вольфрам не растворяется в расплавленных щелочах, однако он реагирует с ними в присутствии кислорода или окислителей ($NaNO_3$, $KClO_3$), образуя вольфраматы:

$$2W + 4KOH + 3O_2 = 2K_2WO_4 + 2H_2O$$

§ 147. Соединения хрома. Из всех известных соединений хрома практически приходится встречаться только с теми, в которых он проявляет степени окисления +3 и +6. К ним относятся Cr_2O_3, CrO_3 и их производные. *Оксид хрома*(III) — твердое тугоплавкое вещество темно-зеленого цвета, не растворимое ни в воде, ни в кислотах. Получают его при окислении накаленного порошка хрома на воздухе

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$$

или разложением соли $(NH_4)_2Cr_2O_7$ при нагревании:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Оксиду хрома(III) соответствует *гидроксид* $Cr(OH)_3$ — вещество серо-зеленого цвета, малорастворимое в воде. Его получают при действии щелочей на соли трехвалентного хрома:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами. Он взаимодействует с кислотами

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

а со щелочами дает *хромиты* (соли *хромистой кислоты*):

$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$ (при сплавлении)

$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$ (в растворе)

Оксид хрома(VI), *или хромовый ангидрид* — кристаллическое вещество темно-красного цвета, легко растворимое в воде с образованием хромовых кислот. Оксид хрома(VI) — сильный окислитель. Если, например, сухой CrO_3 смочить этиловым спиртом, то спирт окис-

ляется настолько энергично, что происходит самовоспламенение, а CrO_3 восстанавливается до Cr_2O_3. Оксиду хрома(VI) соответствуют *хромовая* H_2CrO_4 и *двухромовая* $H_2Cr_2O_7$ кислоты. Они известны только в водных растворах и образуют *хроматы* (K_2CrO_4, $CaCrO_4$) и *бихроматы* ($K_2Cr_2O_7$, $CaCr_2O_7$).

Бихромат калия обычно называют *хромпиком*. Хроматы в кристаллическом виде и в растворах имеют желтую окраску, обусловленную присутствием хромат-иона CrO_4^{2-}, бихроматы — оранжево-красную окраску, характерную для ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Хроматы образуются из хромитов при действии на них сильных окислителей в щелочной среде:

$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

В промышленности хромат натрия Na_2CrO_4 получают прокаливанием *хромита* (*хромистого железняка*) с карбонатом натрия в присутствии кислорода воздуха при 1100—1200 °С:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Из полученного сплава хромат натрия извлекают водой. Хромат-ионы устойчивы в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде (при подкислении водных растворов хроматов) происходит их превращение в бихромат-ионы

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

в результате чего раствор окрашивается в оранжевый цвет. Под действием щелочи бихромат-ионы превращаются в хромат-ионы:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Следовательно, в кислой среде существуют только бихроматы, а в щелочной — только хроматы:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

В промышленности для производства бихроматов экономически более выгодна замена серной кислоты дешевым диоксидом углерода:

$$2Na_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

Важным свойством хроматов и бихроматов является их ярко выраженная окислительная способность.

Бихроматы натрия и калия могут быть использованы для получения оксида хрома(VI). Последний выделяется в виде темно-красных игольчатых кристаллов при действии концентрированной серной кислоты на насыщенные растворы бихромата натрия или калия:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

§ 148. Соединения молибдена и вольфрама. Соединения молибдена и вольфрама, в которых степень окисления меньше, чем +6, малоустойчивы. *Оксиды молибдена*(VI) и *вольфрама*(VI), в отличие от оксида хрома(VI), малорастворимы в воде, но легко растворяются в ней в присутствии щелочей с образованием *молибдатов* и *вольфраматов* — солей *молибденовой* (H_2MoO_4) и *вольфрамовой* (H_2WO_4) кислот. Последние можно получить при нагревании молибдатов и вольфраматов с кислотами:

$$Na_2MoO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2MoO_4$$
$$K_2WO_4 + 2HCl = 2KCl + H_2WO_4$$

Молибденовая кислота может быть выделена в виде желтых кристаллов $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ или белых игл H_2MoO_4. Безводная вольфрамовая кислота H_2WO_4 — желтого цвета, а ее гидрат $H_2WO_4 \cdot H_2O$ — белого цвета. Безводные молибденовая и вольфрамовая кислоты практически не растворяются в воде и относятся к слабым кислотам.

По окислительной способности молибдаты и вольфраматы значительно уступают хроматам и бихроматам.

§ 149. Элементы подгруппы хрома в природе. Получение и применение. Хром, молибден и вольфрам в природе встречаются только в виде соединений. Наиболее распространен из них хром: его содержание в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-2}$% (масс.). Важнейшим минералом, в состав которого входит хром, является *хромит* (*хромистый железняк*) $Fe(CrO_2)_2$. Содержание молибдена в рудах не превышает 1—2% (масс.), а в земной коре он находится в количестве $2{,}5 \cdot 10^{-4}$% (масс.). В промышленности для выделения молибдена используют следующие минералы: *молибденит* (*молибденовый*

блеск) MoS_2, *вульфенит* (*желтая свинцовая руда*) $PbMoO_4$, *повеллит* $CaMoO_4$.

Вольфрам в природе встречается в виде минералов: *шеелита* $CaWO_4$, *вольфрамита* $(Fe, Mn)WO_4$, *штольцита* $PbWO_4$.

Для выделения хрома из хромистого железняка последний восстанавливают углем при высокой температуре в электрических печах:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

При этом железо с хромом образует сплав — *феррохром*, который широко используют для изготовления хромистой стали. Для получения чистого хрома хромистый железняк сплавляют с карбонатом натрия в присутствии кислорода воздуха с последующим восстановлением образовавшегося хромата натрия углем:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$
$$2Na_2CrO_4 + 3C = 2Na_2O + Cr_2O_3 + 3CO$$

Затем очищенный Cr_2O_3 восстанавливают алюминием:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Выделение молибдена из руд осуществляют в несколько стадий. Сначала молибденовый блеск MoS_2 обжигают

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

или сплавляют с карбонатом натрия в присутствии воздуха с последующей обработкой плава концентрированной соляной кислотой:

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$$
$$Na_2MoO_4 + 2HCl = 2NaCl + H_2MoO_4 = 2NaCl + MoO_3 + H_2O$$

Затем оксид молибдена MoO_3 восстанавливают водородом или углем:

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Для выделения вольфрама из природного сырья — шеелита (вольфрамата кальция) — последний обрабатывают соляной кислотой:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + CaCl_2$$

Выпадающую в осадок вольфрамовую кислоту отделяют и прокаливают, после чего образующийся оксид вольфрама восстанавливают водородом при нагревании:

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O; \quad WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Основным потребителем хрома является металлургическая промышленность. При изготовлении высококачественных сталей в роли добавки часто выступает феррохром. Стали с 1—2% (масс.) хрома отличаются повышенной твердостью и прочностью. Нержавеющая сталь содержит 12% хрома. Хром широко используют для покрытия деталей автомобилей, медицинских инструментов, корпусов часов, так как эти покрытия надежно защищают от коррозии, красивы и значительно повышают твердость изделий.

Сплавы, обладающие большим электрическим сопротивлением (например, сплав хрома с никелем — *нихром*), применяют для изготовления нагревательных приборов, электропечей.

Из соединений хрома большое значение имеют хроматы и бихроматы. *Хромат свинца* $PbCrO_4$ используют для изготовления масляной краски под названием *желтый крон*; также для изготовления красок служат *хроматы стронция* $SrCrO_4$ и кадмия $CdCrO_4$. Хроматы и бихроматы нашли применение в химической промышленности как окислители.

Хромовые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ используют в кожевенной промышленности при выделке кожи и в качестве протравы при крашении тканей.

Смесь насыщенного раствора хромпика ($K_2Cr_2O_7$) и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) применяют в лабораторной практике для мытья посуды.

Молибден и вольфрам в основном расходуют при получении высококачественных специальных легированных сталей. Содержание молибдена в стали повышает ее упругость и прочность, огнеупорность и сопротивляемость к коррозии. Из молибденовых сталей изготавливают стволы орудий, лопатки турбин, валы машин, детали самолетов и автомобилей. Соединения молибдена применяют в качестве катализаторов, а также в производстве эмалей.

В составе быстрорежущей инструментальной стали содержится до 18—22% (масс.) вольфрама. Вольфрамо-

вая сталь при температуре красного каления сохраняет закалку. Карбиды вольфрама и молибдена (WC и MoC) обладают большой твердостью и входят в состав сверхтвердых сплавов, из которых изготавливают наконечники сверл и резцов, предназначенные для механической обработки особо твердых металлов. К сверхтвердым сплавам относится, например, *победит* [его состав, % (масс.): W — 80—85; Co — 7—13, C — 5—7].

Вольфрам является самым тугоплавким и нелетучим металлом (не испаряется даже при 2600 °С), поэтому его используют для изготовления нитей накала электроламп, выпрямителей переменного тока и антикатодов рентгеновских трубок. Сплавы вольфрама с медью и серебром применяют при изготовлении рубильников, выключателей, контактов прерывателей и т. д. Сплав вольфрама с никелем и медью, отвечающий составу [в % (масс.)]: W — 85—95, Ni — 3—10, Cu — 2—5, отличается высокой плотностью и пригоден для изготовления щитков, защищающих от γ-лучей. Некоторые соединения вольфрама используют в качестве катализаторов при производстве высококачественных бензинов, а также для пропитки тканей с целью придания им огнестойкости и водоустойчивости.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VII ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА)

§ 150. Общая характеристика элементов. Побочную подгруппу VII группы периодической системы составляют марганец, технеций и рений.

В отличие от элементов главной подгруппы VII группы рассматриваемые элементы образуют химические связи за счет орбиталей как внешнего, так и предвнешнего электронных слоев. Валентные электроны в их атомах находятся в двух электронных слоях (два *s*-электрона на внешнем энергетическом уровне и пять *d*-электронов на предвнешнем) (табл. 39). Эти элементы в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления: Mn — (1), 2, 3, 4, (5), 6, 7; Tc и Re — (1), 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Как видно из табл. 39, технеций и рений имеют близкие атомные и ионные радиусы, поэтому близки и их свойства. Металлические свойства и химическая активность понижаются в ряду Mn—Tc—Re.

Таблица 39

Некоторые свойства атомов элементов подгруппы марганца

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{7+}$		
Mn	25	$3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^2$	0,130	0,046	720	1,5
Tc	43	$4s^2\,4p^6\,4d^5\,5s^2$	0,135	0,056	702	1,9
Re	75	$5s^2\,5p^6\,5d^5\,6s^2$	0,137	0,056	770	1,9

§ 151. Марганец и его соединения. Марганец внешне похож на железо, но тверже его. Это — серебристо-белый металл с плотностью 7200 кг/м^3 и температурой плавления 1260 °С. На воздухе легко окисляется. Оксидная пленка быстро покрывает всю его поверхность и предохраняет от дальнейшего окисления. Еще более плотная оксидная пленка образуется при действии на марганец холодной азотной кислоты. С железом марганец образует сплавы в любых количественных соотношениях.

Химические свойства. Марганец очень медленно реагирует с холодной водой, быстрее при нагревании. Он легко растворяется в воде в присутствии хлорида аммония, который препятствует осаждению гидроксида марганца:

$$Mn + 2H_2O + 2NH_4Cl = MnCl_2 + 2NH_4OH + H_2$$

Из разбавленных кислот он легко вытесняет водород:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow; \qquad Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow$$

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду не растворяют марганец. При нагревании марганец растворяется в них с выделением соответственно оксидов SO_2, NO и NO_2:

$$Mn + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Mn + 4HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

В порошкообразном состоянии и при нагревании марганец непосредственно соединяется с серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором, образуя соединения со степенью окисления +2:

$$Mn + S = MnS; \qquad 3Mn + N_2 = Mn_3N_2$$

$$3Mn + 2P = Mn_3P_2; \qquad 2Mn + Si = Mn_2Si$$

Он легко взаимодействует с галогенами, образуя соли типа $MnГ_2$ розового цвета. Марганец может восстанавливать оксиды многих металлов:

$$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + 2Fe$$

Это свойство используют в металлургии при выплавке сталей.

Кислородсодержащие соединения марганца. С кислородом марганец образует ряд оксидов — MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7, Mn_3O_4 или $MnO \cdot Mn_2O_3$ (смешанный оксид) — и соответствующие им соединения. Серо-зеленые кристаллы *оксида марганца*(II) MnO получают при разложении $MnCO_3$ или восстановлением MnO_2 водородом:

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

При нагревании MnO окисляется кислородом воздуха до MnO_2. Оксиду марганца(II) соответствует *гидроксид марганца*(II) белого цвета, который является основанием. На воздухе гидроксид марганца(II) легко окисляется кислородом, переходя в бурый *гидроксид марганца*(IV):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

При действии на $Mn(OH)_4$ кислотами образуются *соли марганца*(II):

$$2Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6H_2O + O_2$$

Оксид марганца(III) Mn_2O_3 (бурые кристаллы) — также основной. Ему соответствует *гидроксид марганца*(III) $Mn(OH)_3$ черно-коричневого цвета. *Оксид марганца*(IV) MnO_2 (черные кристаллы) — амфотерный со слабо выраженными основными и кислотными свойствами. *Оксид марганца*(VI) MnO_3, как и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4, в свободном состоянии не получены. Ее соли в водных растворах окрашены в зеленый цвет. *Оксид марганца*(VII) Mn_2O_7

(зеленовато-черная маслянистая жидкость) — ангидрид марганцовой кислоты $HMnO_4$. *Оксид марганца* Mn_3O_4 (или $MnO \cdot Mn_2O_3$) можно рассматривать как марганцовую соль марганцоватистой кислоты H_4MnO_4, т. е. изображать как Mn_2MnO_4.

Таким образом, оксиды марганца с низшими степенями окисления (MnO, Mn_2O_3) имеют основной характер, оксид марганца MnO_2 — амфотерен, а MnO_3 и Mn_2O_7 — кислотные оксиды. В нормальных условиях наиболее устойчивым оксидом марганца является MnO_2. В воде он практически нерастворим, с сильными кислотами образует неустойчивые соли марганца(IV), в которых марганец сравнительно легко восстанавливается до соединений марганца(II):

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Сплавление оксида марганца(IV) со щелочами в присутствии кислорода воздуха или окислителей (например, KNO_3) дает темно-зеленые соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 — *манганаты*:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

При подкислении раствора K_2MnO_4 образуется *марганцовистая кислота* H_2MnO_4

$$K_2MnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2MnO_4$$

которая неустойчива и разлагается:

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O$$

В водных растворах неустойчивы и соли марганцовистой кислоты. Они постепенно превращаются в перманганаты и оксид марганца(IV):

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

При действии сильных окислителей, например хлора, манганат полностью превращается в *перманганат* — соль марганцовой кислоты:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Марганцовая кислота $HMnO_4$ известна только в водных растворах и относится к сильным кислотам. Перманганаты — кристаллические вещества темно-фиолетового цвета (кроме $AgMnO_4$, который имеет белый цвет),

хорошо растворимые в воде. Из них наибольшее практическое значение имеет *перманганат калия* — почти черные блестящие кристаллы. Раствор $KMnO_4$ в воде имеет интенсивную малиновую окраску, обусловленную ионами MnO_4^-. При действии на кристаллы $KMnO_4$ холодной концентрированной серной кислотой образуется марганцовая кислота, которая в присутствии концентрированной H_2SO_4 (сильного водоотнимающего средства) разлагается:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HMnO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

Оксид марганца(VII) хорошо растворяется в воде, образуя фиолетовый раствор марганцовой кислоты $HMnO_4$. Он устойчив при температуре ниже 0 °С, при обычной температуре легко разлагается со взрывом:

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

Оксид марганца(VII) является очень сильным окислителем (в контакте с Mn_2O_7 бумага и спирты воспламеняются), однако он неустойчив и в лабораторной практике не используется.

Перманганат калия $KMnO_4$ — один из наиболее распространенных окислителей. В водных растворах он восстанавливается по-разному в зависимости от pH среды: в сильно щелочных растворах и при ограниченном количестве восстановителя — до соединений Mn(VI), например:

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

в нейтральных и слабощелочных растворах — до MnO_2:

$$2KMnO_4 + 3KNO_2 + H_2O = 2MnO_2 + 3KNO_3 + 2KOH$$

в кислых растворах (pH < 7) — до солей Mn(II):

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Соединения марганца низших степеней окисления окисляются также в зависимости от среды и природы окислителя. Например, в щелочном растворе Mn(II) окисляется до Mn(IV):

$$2Mn(NO_3)_2 + O_2 + 4NaOH = 2MnO_2 + 4NaNO_3 + 2H_2O$$

Оксид марганца(IV) при сплавлении с гидроксидом калия и бертолетовой солью окисляется до манганата:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

§ 152. Технеций и рений. Их соединения. Технеций — металл светло-коричневого цвета, рений — серебристо-белого. Плотность технеция 11 500 кг/м^3, а рения 21 000 кг/м^3. Температура плавления первого 2140 °С, второго 3180 °С.

Химические свойства. В ряду напряжений технеций и рений стоят после меди. Технеций при нагревании в кислороде окисляется до Tc_2O_7. Рений окисляется труднее, образуя ReO_3 и Re_2O_7. Технеций взаимодействует с фтором и хлором лишь при 400 °С. Продуктами реакции являются TcF_6 и $TcCl_6$. Рений с фтором и хлором при нагревании дает ReF_4, ReF_6 и $ReCl_5$. Известны сульфиды технеция и рения различного состава: Tc_2S_7, TcS_2, TcS, Re_2S_7, Re_2S_3 и ReS. Карбиды рения не получены. Технеций и рений взаимодействуют только с кислотами-окислителями:

$$3Re + 7HNO_3 = 2H_2O + 7NO + 3HReO_4$$

рениевая кислота

Кислородсодержащие соединения технеция и рения. Известны два оксида технеция: TcO_2 и Tc_2O_7 (технециевый ангидрид). *Оксид технеция* (IV) выделяется при гидролизе галогенидов $TcГ_4$: $TcCl_4 + 2H_2O = TcO_2 + 4HCl$. Это — амфотерный оксид, растворяется в кислотах и концентрированных щелочах, кислородом окисляется до Tc_2O_7.

Оксид технеция (VII) (в отличие от Mn_2O_7) — устойчивое твердое вещество желтого цвета, хорошо растворяется в воде с образованием *технециевой кислоты* $HTcO_4$.

Рений образует оксиды: Re_2O, ReO, ReO_2 (черного цвета), ReO_3 (красный) и Re_2O_7 (желтый). Из них Re_2O и ReO — основные оксиды, ReO_2 — амфотерное соединение, а ReO_3 и Re_2O_7 — кислотные оксиды.

Оксид рения (VII) — наиболее устойчивый. Он плавится без разложения приблизительно при 300 °С и кипит примерно при 360 °С. Получают Re_2O_7 нагреванием порошка рения в токе кислорода ($4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$). При растворении его в воде образуется бесцветный раствор *рениевой кислоты*

$$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4$$

которая существует только в водных растворах. Ее соли называются *перренатами.* Перренаты более устойчивы, чем перманганаты, степень окисления рения в них понижается только под действием сильных восстановителей.

Оксид рения (IV) менее устойчив, чем оксид марганца (IV), например, при нагревании на воздухе ReO_2 переходит в Re_2O_7: $4ReO_2 + 3O_2 = 2Re_2O_7$.

В ряду Mn(VII)—Tc(VII)—Re(VII) устойчивость их соединений повышается, а окислительная способность понижается. Сила кислот $HMnO_4$, $HTcO_4$, $HReO_4$ несколько снижается при переходе от $HMnO_4$ к $HReO_4$.

§ 153. Элементы подгруппы марганца в природе. Получение и применение. Из элементов подгруппы марганца лишь сам марганец находится в земной коре в значительных количествах: $9 \cdot 10^{-2}$% (масс.). Основным минералом, содержащим марганец, является *пиролюзит* MnO_2. Рений — редкий элемент [10^{-7}% (масс.)] и самостоятельных минералов не образует. В незначительных количествах он содержится в молибденовых рудах. Существование и свойства технеция («экамарганца») предсказаны Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. В ничтожных количествах технеций находится в некоторых радиоактивных рудах и является первым химическим элементом, полученным искусственным путем (отсюда и название — *технический*).

Открыли технеций Перье и Сегре в 1937 г. как продукт ядерной реакции:

$$^{92}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{92}_{43}Tc + 2{}^{1}_{0}n$$

Впервые марганец получен восстановлением пиролюзита древесным углем по реакции: $MnO_2 + 2C = Mn + 2CO$. Восстановленный марганец содержал значительное количество карбидов марганца.

В настоящее время марганец получают преимущественно двумя способами: *алюминотермическим и электролитическим.* По первому способу пиролюзит подвергают обжигу:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Оксид марганца (II, III) смешивают с алюминием и поджигают в специальном контейнере:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Реакция идет достаточно быстро и не требует дополнительных затрат энергии. Полученный расплав охлаждают, скалывают хрупкий шлак, полученный слиток марганца дробят и отправляют на дальнейшую переработку. Этим способом не удается получить марганец высокой степени чистоты.

При электролитическом рафинировании марганца (в отличие от меди и никеля) на катоде осаждается не чистый марганец, а с примесью оксидов. Кроме того, металл получался пористый, непрочный, неудобный к дальнейшей переработке.

Многие ученые пытались подобрать оптимальный режим электролиза солей марганца. Лишь в 1939 г. советскому ученому Р. И. Агладзе удалось решить проблему получения электролитического марганца чистотой 99,9% и выше.

В 1943 г. за разработку электролитического метода получения марганца Р. И. Агладзе и Г. Я. Сиоридзе удостоены Государственной премии.

Технеций сейчас выделяют десятками килограммов из продуктов деления урана и плутония, образующихся при работе ядерных энергетических установок.

Процесс выделения технеция из осколков урана и плутония весьма сложный: на 1 кг осколков приходится около 10 г технеция-99. Период полураспада его равен 212 000 лет. Благодаря накоплению технеция в ядерных реакторах удалось определить свойства этого элемента, получить его в чистом виде, исследовать многие его соединения.

Рений получают нагреванием перрената аммония в токе водорода: $2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$. Его также выделяют при электролизе водных растворов $KReO_4$ и NH_4ReO_4.

Главным потребителем марганца является металлургическая промышленность. Марганец вводят вместе с железной рудой в доменную печь для удаления серы из чугуна (он легче соединяется с серой, чем железо, образуя легкоплавкий шлак). Способность марганца связывать серу и кислород используют и при производстве стали. В настоящее время в качестве раскислителя стали применяют сплав марганца с железом — *ферромар-*

ганец, содержащий 75—80% Mn. Марганцовистые стали обладают большой прочностью. Например, сталь, содержащая 13—15% (масс.) Mn и 1—1,5% (масс.) C, обладает повышенной износостойкостью и твердостью. Такая сталь служит для изготовления дробилок (перемалывают самые твердые горные породы), деталей экскаваторов и бульдозеров.

Марганец придает специальным сталям коррозионную стойкость, особую износостойкость, вязкость и твердость. Марганец улучшает также свойства меди. Сплавы марганца с медью обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Из этих сплавов делают лопатки турбин, а из марганцовистых бронз — винты самолетов и другие авиадетали.

Из соединений марганца чаще всего применяют *оксид марганца* (IV) и *перманганат* калия. Оксид марганца (IV) используют как деполяризатор в гальванических элементах, в качестве катализатора в ряде химических процессов, а также как окислитель (в частности, при варке стекла для окисления сернистых соединений железа, придающих стеклу темную окраску). Перманганат калия широко применяют в лабораторной практике как сильный окислитель, в медицине — для промывания ран и при ожоге кожи.

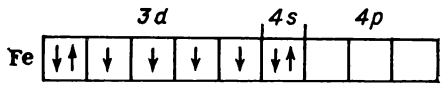
Технеций, отличающийся высокой антикоррозионной стойкостью, может быть использован как конструкционный материал, а сплавы его с другими металлами — как идеальные сверхпроводники [температура, при которой технеций становится сверхпроводником (11,2 K) выше, чем у любого другого чистого металла]. Соли технециевой кислоты ($HTcO_4$) — *лучшие ингибиторы*, замедляющие коррозию железа и малоуглеродистой стали. Однако широкому применению технеция и пертехнатов препятствуют два обстоятельства: радиоактивность технеция и его высокая стоимость.

Из рениевых сплавов изготавливают специальные электроды, из сплава рения с платиной — термоэлементы, пригодные для измерения температур до 1900 °C. Нити электроламп из рения (вследствие высокой жаропрочности) более долговечны, чем из вольфрама. Рений употребляют также в качестве катализатора химических процессов.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VIII ГРУППЫ (МЕТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА)

§ 154. Общая характеристика элементов. К элементам VIII группы семейства железа относятся железо, кобальт и никель.

Рассматриваемые элементы образуют химические связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего электронных слоев (табл. 40). У атома железа валентные электроны заполняют орбитали следующим образом:



При возбуждении атома железа один из спаренных $4s$-электронов переходит из $4s$- в $4p$-состояние. В результате этого у атома железа оказывается шесть неспаренных электронов. В этом состоянии железо может проявлять валентность, равную шести.

Таблица 40

Некоторые свойства атомов элементов семейства железа

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Fe	26	$3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^2$	0,1227	0,0370	764	1,8
Co	27	$3s^2\,3p^6\,3d^7\,4s^2$	0,1181	0,0353	760	1,8
Ni	28	$3s^2\,3p^6\,3d^8\,4s^2$	0,1139	0,0337	739	1,8

Атомы кобальта и никеля имеют аналогичную конфигурацию внешнего слоя. Только у них число неспаренных электронов на $3d$-подуровне соответственно равно трем и двум.

Вследствие низкой электроотрицательности атомы семейства железа в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. В наиболее устойчивых соединениях кобальт и никель проявляют степень окисления $+2$, а железо $+3$.

§ 155. Железо и его соединения. Химически чистое железо — серебристо-белый пластичный металл. Легко намагничивается и размагничивается. Плотность — 7870 кг/м^3. При 1539 °С железо плавится, а при 2740 °С кипит. Оно обладает хорошей ковкостью, электрической проводимостью и теплопроводностью.

Железо высокой чистоты устойчиво на воздухе и в воде вследствие образования на поверхности сплошной пленки оксидов. Однако обычное железо, содержащее различные примеси, во влажной атмосфере быстро покрывается ржавчиной: $4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$. В порошкообразном состоянии железо легко окисляется кислородом воздуха, давая при этом оксид железа(III) или Fe_3O_4: $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$; $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$. Оно легко взаимодействует с хлором, образуя хлориды $FeCl_2$ и $FeCl_3$. При нагревании железо вступает в реакцию со многими веществами — углеродом, азотом, серой и другими неметаллами:

$$3Fe + C = Fe_3C: \quad 2Fe + N_2 = 2FeN; \quad Fe + S = FeS$$

карбид железа; нитрид железа; сульфид железа

Железо легко растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2; \qquad Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

в концентрированной серной кислоте — только при нагревании:

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

В концентрированной азотной кислоте железо пассивируется, так как покрывается плотной пленкой нерастворимых оксидов.

Железо образует два ряда соединений со степенями окисления +2 и +3. Более устойчивы соединения железа(III).

Соединения железа(II). *Оксид железа*(II) FeO — основной оксид, представляющий собой кристаллы черного цвета, не растворяется в воде, но легко растворяется в кислотах:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

FeO можно получить из Fe_2O_3 действием оксида углерода(II) при 500 °С: $Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$. *Соли* Fe(II) являются восстановителями:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

На воздухе в присутствии воды они постепенно окисляются в соли Fe(III):

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

гидроксосульфат железа (III)

Если к раствору соли железа(II) прибавить раствор щелочи, то выпадает *гидроксид железа*(II) голубовато-белого цвета:

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Осадок быстро темнеет, становится черным, а затем бурым. Следовательно, $Fe(OH)_2$ также является восстановителем: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$.

Соединения железа(III). *Оксид железа*(III) — твердое порошкообразное вещество красно-бурого цвета. Он обладает слабо выраженными амфотерными свойствами — при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов образует *ферриты*:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

феррит натрия

Ферриты, будучи образованы очень слабой кислотой ($HFeO_2$), полностью гидролизуются водой:

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH$$

Оксид железа(III) растворяется в кислотах:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Соли железа(III) являются окислителями:

$$2FeCl_3 + 2NaI = 2FeCl_2 + 2NaCl + I_2$$

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

Под действием воды они в значительной степени гидролизуются, образуя основные соли:

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

Такие растворы окрашены в темно-коричневый цвет. При подкислении гидролиз подавляется, равновесие смещается влево и окраска раствора ослабевает.

Кроме солей Fe(II) и Fe(III) известны *ферраты* — соли железной кислоты H_2FeO_4, не существующей в свободном состоянии. Ферраты получают окислением железа или оксида железа(III) сильными окислителями:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

В растворах феррат калия K_2FeO_4 (темно-красного цвета) постепенно разлагается с выделением кислорода:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8KOH + 3O_2$$

В кислой среде ферраты проявляют сильные окислительные свойства:

$$2K_2FeO_4 + 16HCl = 4KCl + 2FeCl_3 + 3Cl_2 + 8H_2O$$

Комплексные соединения железа. Железо проявляет заметную склонность к реакциям комплексообразования. Из устойчивых комплексных соединений железа заслуживают внимания желтая и красная кровяные соли.

Желтая кровяная соль образуется при действии на раствор соли железа(II) избытка цианида калия:

$$FeCl_2 + 2KCN = 2KCl + Fe(CN)_2\downarrow;$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Калий гексацианоферрат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ — соль железистосинеродистой кислоты $H_4[Fe(CN)_6]$. *Красная кровяная соль*, или калий гексацианоферрат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$, — соль железосинеродистой кислоты $H_3[Fe(CN)_6]$.

Важным свойством желтой кровяной соли является взаимодействие ее с ионами Fe^{3+} в растворах, приводящее к образованию синей труднорастворимой соли $KFe[Fe(CN)_6]$, называемой *берлинской лазурью*:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

Красная кровяная соль взаимодействует с ионами Fe^{2+} в растворах, образуя малорастворимую в воде соль ярко-синего цвета $KFe[Fe(CN)_6]$ — *турнбуллеву синь*:

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$$

Считают, что берлинская лазурь и турнбуллева синь идентичны, так как в растворе наблюдается окислительно-восстановительное равновесие:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

§ 156. Кобальт и его соединения. Кобальт — твердый, серебристо-белый, ковкий, внешне похожий на железо металл. Плотность — 8830 кг/м^3. Плавится при 1439 °С, кипит при 2255 °С.

Кобальт более устойчив к действию воды, воздуха и кислот, чем железо. Обладает магнитными свойствами. В компактном виде заметно не реагирует даже с типичными неметаллами — кислородом, серой и галогенами, но проявляет значительную химическую активность в измельченном состоянии при нагревании. С азотом кобальт непосредственно не соединяется. С серой, хлором и бромом кобальт взаимодействует только в присутствии влаги и при нагревании, образуя соответственно сульфид CoS, хлорид $CoCl_2$ и бромид $CoBr_2$. При сильном нагревании он реагирует с фосфором и углеродом с образованием фосфида и карбида. Однако карбид кобальта Co_3C неустойчив и при охлаждении разлагается.

Кобальт устойчив по отношению к воде, медленно растворяется в разбавленных растворах соляной, серной и азотной кислот:

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2; \qquad Co + H_2SO_4 = CoSO_4 + H_2$$

$$3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Кобальт, как и железо, пассивируется на холоду при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой.

Подобно железу кобальт образует соединения со степенями окисления +2 и +3. *Оксид и гидроксид кобальта*(II) сходны с соответствующими соединениями железа. Это проявляется не только в их основном характере, но и в способности медленно окисляться на воздухе:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

Оксид и гидроксид кобальта(III), в отличие от оксида и гидроксида железа(III), не обнаруживают амфотерных свойств и являются окислителями:

$$2Co_2O_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 4H_2O + O_2$$

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

Кобальт обладает ярко выраженной склонностью к образованию комплексных соединений. Для большинства из них характерно координационное число 6. Известно много самых разнообразных соединений кобальта(III), в состав которых входит кобальт в качестве

комплексного катиона или комплексного аниона. Примером таких соединений могут служить $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Co(NO_2)_6]$.

§ 157. Никель и его соединения. Никель — серебристо-белый, очень твердый металл, который хорошо куется и полируется, притягивается магнитом. По многим физическим свойствам никель сходен с кобальтом. Плотность его 8900 кг/м^3, температура плавления 1455 °С. Атомная масса никеля на 0,23 а. е. м. меньше, чем у кобальта.

В компактном виде никель устойчив по отношению к воздуху и воде, в обычных условиях заметно не реагирует даже с типичными неметаллами — кислородом, серой и галогенами. Устойчив в щелочах и в ряде кислот. Высокая коррозионная стойкость никеля обусловлена его способностью к образованию оксидных пленок, обладающих сильным защитным действием. При нагревании никель реагирует с кислородом, серой, хлором, бромом, углеродом, образуя NiO, NiS, $NiCl_2$, $NiBr_2$, Ni_3C. Никель медленно растворяется в разбавленных растворах соляной, серной и азотной кислот.

Соединения никеля сходны с соединениями кобальта. Оксид никеля(II) — основной, представляет собой кристаллы серо-зеленого цвета. *Оксид никеля*(III) — основной, серо-черного цвета. Оксидам никеля соответствуют *гидроксиды* светло-зеленого $Ni(OH)_2$ и черного $Ni(OH)_3$ цвета. Однако известен только один ряд солей никеля, в которых он проявляет степень окисления +2. В отличие от гидроксидов железа(II) и кобальта(II), $Ni(OH)_2$ кислородом воздуха не окисляется. Устойчивость к кислороду воздуха проявляют также и соли никеля(II). Только при действии сильных окислителей, например хлора, в щелочной среде происходит окисление гидроксида никеля(II) в гидроксид никеля(III):

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Cl_2 = 2Ni(OH)_3 + 2NaCl$$

По свойствам $Ni(OH)_3$ подобен гидроксиду кобальта(III), но обладает еше более выраженными окислительными свойствами:

$$2Ni(OH)_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

Никель образует много комплексных соединений. Для большинства из них характерно координационное число 6. Известны комплексные соединения никеля, во

внутреннюю сферу которых в качестве лигандов одновременно входят молекулы H_2O и NH_3, например $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$.

§ 158. Элементы семейства железа в природе. Получение и применение. Железо — один из наиболее распространенных элементов в природе; содержание его в земной коре составляет 5% (масс.). Кобальта и никеля в земной коре намного меньше: $2{,}3 \cdot 10^{-3}$% (масс.) Co и $8 \cdot 10^{-3}$% (масс.) Ni.

Важное значение имеют следующие минералы железа: *магнетит* (магнитный железняк) Fe_3O_4, *гематит* (красный железняк) Fe_2O_3, *лимонит* (бурый железняк) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, *сидерит* (железный шпат) $FeCO_3$. В природе встречаются также мышьяковистые и сернистые соединения железа: *пирит* (железный колчедан) FeS_2, *арсенопирит* (мышьяковый колчедан) FeAsS.

Важнейшими минералами, содержащими кобальт и никель, являются: *кобальтин* (кобальтовый блеск) CoAsS, *никелин* (красный никелевый колчедан) NiAs, *герсдорфит* (никелево-мышьяковый блеск) NiAsS.

Крупные месторождения железных руд в СССР расположены на Урале, в Кривом Роге, на Керченском полуострове, в области Курской магнитной аномалии, в Западной и Восточной Сибири, а также на Дальнем Востоке.

Чистое железо получают электролизом растворов $FeSO_4$ или $FeCl_3$, а также восстановлением оксидов железа в токе водорода при нагревании: $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$. Кобальт и никель получают в свободном виде при восстановлении их оксидов углем, водородом или алюминием, а также электролизом их солей.

В промышленности железо выплавляют из руд путем его восстановления коксом при высоких температурах. При этом получают чугун, содержащий 93—95% (масс.) Fe, 2—4% (масс.) C и примеси кремния, марганца, серы и фосфора. Чугун, по существу, является сплавом железа с перечисленными элементами. Температура плавления чугуна (от 1050 до 1135 °C) значительно ниже, чем чистого железа (1539 °C). Выплавку чугуна производят в специальных вертикальных печах — домнах, диаметром 6—8 и высотой 25—31 м и более (рис. 77). Кожух доменных печей изготавливают из стали, а футеровку — из огнеупорного кирпича.

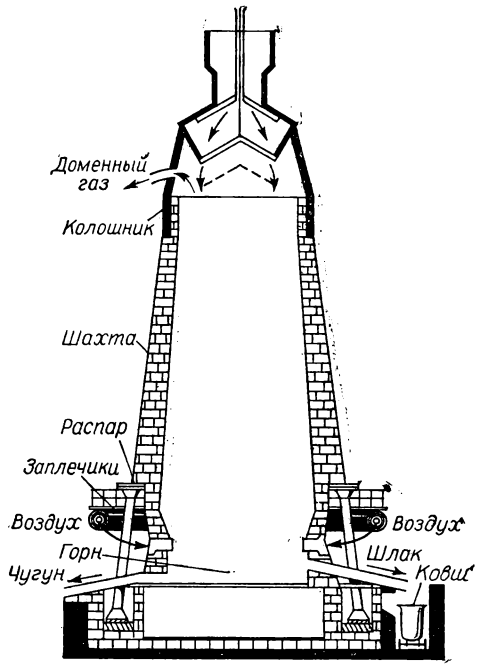


Рис. 77. Схема доменной печи.

Доменную печь загружают сверху сначала коксом, а затем послойно смесью руды с коксом и флюсом ($CaCO_3$ или SiO_2) и окончательно одним коксом. Снизу в горн вдувают горячий воздух или кислород. На разных уровнях печи протекают различные химические процессы. В нижней зоне (в горне) в условиях высокой концентрации кислорода образуется оксид углерода(IV). Проходя через раскаленные слои кокса, он восстанавливается до оксида углерода(II):

$$CO_2 + C = 2CO$$

По мере перемещения железной руды (например, Fe_2O_3) внутри печи происходит постепенное восстановление оксидов железа до металлического железа:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Одновременно восстанавливаются оксиды других элементов, содержащихся в железной руде.

$$MnO_2 + 2CO = Mn + 2CO_2$$

$$SiO_2 + 2CO = Si + 2CO_2$$

$$P_2O_5 + 5CO = 2P + 5CO_2$$

Восстановленное железо, а также марганец и кремний в расплавленном виде в горячей зоне печи при 800—1400 °С частично взаимодействуют с CO, образуя карбиды:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$$

В верхней зоне доменной печи происходит разложение отдельных соединений, содержавшихся в железной руде в незначительных количествах:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O; \qquad 2Fe_3(PO_4)_2 = 6FeO + 2P_2O_5$$

$$FeCO_3 = FeO + CO_2; \qquad CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Железные руды, загружаемые в доменную печь, содержат пустую породу (SiO_2, $CaCO_3$, $MgCO_3$). При выплавке чугуна возникает необходимость превратить эти примеси в легкоплавкие соединения меньшей плотности, чем плотность чугуна. Для этой цели, наряду с рудой и коксом, в доменную печь загружают флюсы — $CaCO_3$, $MgCO_3$ или SiO_2. Их выбор определяется составом породы. Флюсы взаимодействуют при нагревании с породой, образуя легкоплавкие шлаки ($CaSiO_3$ и $MgSiO_3$). Так, если в железной руде в качестве пустой породы преобладает известняк ($CaCO_3$) или магнезит ($MgCO_3$), то флюсом служит SiO_2. Наоборот, если пустая порода состоит из SiO_2, то флюсом является $CaCO_3$. Взаимодействие флюса с пустой породой можно выразить реакцией: $SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$.

Шлаки ($CaSiO_3$, $MgSiO_3$ и др.) скапливаются над расплавленным чугуном и защищают его от окисления воздухом или кислородом, вдуваемыми в печь. Шлаки и чугун периодически выпускают из печи через чугунную и шлаковую летки. Для увеличения производительности доменных печей вместо воздушного дутья применяют кислородное. Уголь иногда заменяют природным газом.

В зависимости от условий охлаждения вытекающий из домны чугун может быть белым или серым. При быстром охлаждении чугуна карбид железа (Fe_3C) не

успевает разложиться и поэтому получается очень твердый и хрупкий *белый чугун*. *Серый чугун* образуется при медленном охлаждении. В этом случае основная масса карбида железа разлагается с выделением графита ($Fe_3C = 3Fe + C$). Белый чугун называют *передельным*, так как его перерабатывают в сталь. Серый чугун менее тверд, используется для отливок и называется *литейным*.

Главная масса чугуна, выплавляемого в домнах, идет на переработку в сталь и для получения ковкого железа. Переработка чугуна в сталь связана с удалением серы, фосфора, кремния, марганца и снижением содержания углерода до 2% (масс.) и менее. Углерод выжигают из чугуна в конверторах, мартеновских печах или электропечах, а другие примеси поглощаются футеровкой и уходят в шлаки. По конверторному способу расплавленный чугун из доменной печи поступает в конвертор — поворачивающийся вокруг горизонтальной оси большой сосуд, выложенный изнутри огнеупорным материалом. При продувании сильной струи воздуха происходит выгорание углерода. Дутье прекращают, не допуская его полного выгорания.

По другому способу примеси в чугуне удаляют в мартеновских печах воздухом или кислородом, которые пропускают над раскаленным чугуном (рис. 78). Окисление производят также добавляемыми к чугуну оксидами железа (железный лом, железная руда). Этим методом можно получать различные сорта стали с заданным содержанием углерода, кремния и легирующих добавок (марганца, молибдена, вольфрама и др.).

Одним из самых перспективных способов производства стали является кислородно-конверторный. Чугун

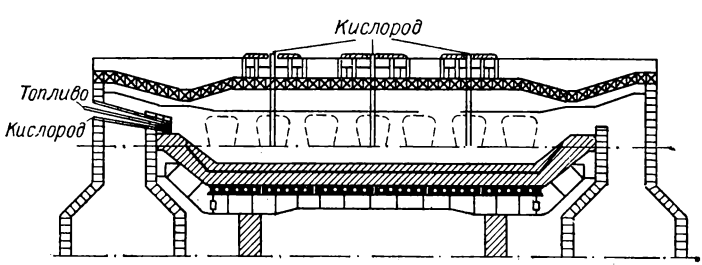


Рис. 78. Схема мартеновской печи.

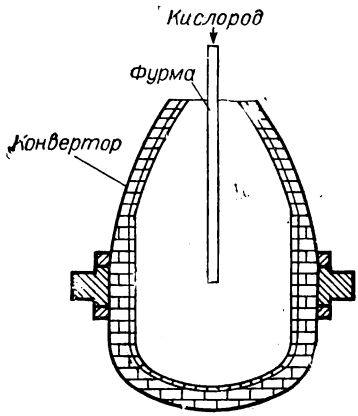


Рис. 79. Конвертор для выплавки стали.

заливают в конвертор, днище которого не имеет отверстий для дутья (рис. 79). Кислород подается на поверхность жидкого чугуна. Достоинства конвертора состоят в том, что он занимает меньше места, чем мартеновская печь, сооружение его требует меньших затрат, а производительность выше. Однако сталь, легированную несколькими элементами, в конверторах пока не получают. А в мартеновской печи можно получать сталь практически всех марок.

В современной технике сплавы на основе железа продолжают играть важную роль. Производству черных металлов — чугуна и стали — уделяется большое внимание в планах развития народного хозяйства СССР. В годы последнего десятилетия (1971—1980 гг.) отмечен неуклонный рост производства стали в нашей стране. Так, в этом десятилетии получено стали на 460 млн. т больше, чем за 1961—1970 гг.

Чугун серый [3—3,5% (масс.) C] и *ковкий* [2—2,7% (масс.) C] используют в автомобиле- и вагоностроении, производстве станков и сельскохозяйственных машин. Большое значение имеют *легированные чугуны.*

Так, хромистый чугун [26—30% (масс.) Cr] применяют в химическом аппаратостроении; хромоникелевый чугун [0,2—1,5% (масс.) Cr и 0,2—4% (масс.) Ni] — в двигателях внутреннего сгорания; медистый чугун [2—2,5% (масс.) Cu] — для изготовления коленчатых валов, маховиков, станин; алюминиевый чугун [20—24% (масс.) Al] — для изготовления печной арматуры.

Особая роль в технике отводится *легированным сталям.* По характеру применения легированные стали можно разделить на три группы:

1) конструкционные, используемые в строительстве зданий, мостов, судов, вагонов;

2) инструментальные — для изготовления инструментов;

3) с особыми свойствами (нержавеющие стали и кислотоупорные, жаропрочные и жаростойкие).

Нержавеющие стали [12% (масс.) Cr и более] не подвергаются коррозии на воздухе, устойчивы в кислотах и щелочах. *Быстрорежущая сталь* [3,8—4,8% (масс.) Cr и 17,5—18,5% (масс.) W] сохраняет свои свойства при нагревании до 600—700 °С.

Важное значение имеют также и некоторые соли железа. *Железный купорос* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяют для борьбы с вредителями сельского хозяйства, для приготовления чернил и минеральных красок. *Сульфат железа*(III) $Fe_2(SO_4)_3$ используют как коагулянт при очистке воды. *Хлорид железа* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ является катализатором в некоторых химических процессах, а также может применяться в качестве протравы при крашении тканей. Соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ пригодны для обнаружения в растворах ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в химическом анализе.

Кобальт имеет большое значение в производстве легированных сталей, в частности быстрорежущих магнитных и жароупорных сталей. Многие кислотоупорные сплавы содержат значительные количества кобальта. Так, сплав состава [в % (масс.)]: 75 Co, 13 Si, 7 Cr и 5 Mn, по кислотостойкости превосходит даже платину. Кобальт является составной частью многих катализаторов. На основе кобальтовых соединений изготавливают краски и эмали разного цвета. Радиоактивный изотоп кобальт-60 используют в медицине для борьбы с раковыми заболеваниями («кобальтовая пушка»).

Никель играет важную роль в производстве *специальных сталей*, из которых изготавливают детали автомобилей, тепловозов и т. д. Его используют в сплавах и с другими металлами, например медью, алюминием, оловом, свинцом. *Сплав никеля с медью* применяют для изготовления монет. Нихром — сплав, содержащий [в % (масс.)] 60 Ni и 40 Cr, — в виде проволоки применяют для обмотки электропечей и других нагревательных приборов, так как он обладает сравнительно большим электрическим сопротивлением. Сплавы *константан* [состав, % (масс.): 40 Ni и 60 Cu] и *никелин* [состав, % (масс.): 31 Ni, 56 Cu и 13 Zn] характеризуются низкими значениями электрической проводимости, почти не зависящими от температуры. Поэтому из этих сплавов

изготавливают реостаты. Мелкодисперсный никель является катализатором многих химических процессов. За годы десятой пятилетки производство никеля возросло в 1,3 раза.

Из соединений никеля большое значение имеет *сульфат* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, который используют при никелировании металлов.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 159. Общая характеристика элементов. К семейству платиновых металлов относятся: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина.

Как видно из табл. 41, у атомов платиновых металлов достраивается 4*d*- или 5*d*-подуровень. Платиновые металлы являются *d*-элементами и проявляют различные положительные степени окисления:

Ru	2, 3, 4, 6, 7, 8	Os	2, 3, 4, 6, 8
Rh	2, 3, 4	Ir	3, 4
Pd	2, 4	Pt	2, 4

Таблица 41

Некоторые свойства атомов платиновых металлов

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего и предвнешнего электронных слоев (основное состояние)	Радиус, нм		Первый потенциал ионизации, кДж/моль	Относительная электроотрицательность (по Полингу)
			атома	иона $Э^{2+}$		
Ru (рутений)	44	$4s^2\,4p^6\,4d^7\,5s^1$	0,1410	0,085	711	2,2
Rh (родий)	45	$4s^2\,4p^6\,4d^8\,5s^1$	0,1364	0,085	719	2,2
Pd (палладий)	46	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}\,5s^0$	0,137	0,088	803	2,2
Os (осмий)	76	$5s^2\,5p^6\,5d^6\,6s^2$	0,1266	0,067 ($Э^{1+}$)	837	2,2
Ir (иридий)	77	$5s^2\,5p^6\,5d^7\,6s^2$	0,1227	0,066 ($Э^{1+}$)	887	2,2
Pt (платина)	78	$5s^2\,5p^6\,5d^9\,6s^1$	0,1221	0,090	866	2,2

§ 160. Свойства платиновых металлов. Платиновые металлы в свободном виде — серебристо-белые или серые металлы, очень тугоплавкие и малолетучие. По плотности их можно разделить на две группы: рутений,

родий и палладий характеризуются плотностями около 12 000 кг/м^3, а осмий, иридий и платина имеют плотность почти в 2 раза больше — примерно 22 500 кг/м^3. Палладий и платина хорошо поддаются механической обработке, тогда как остальные металлы платиновой группы более тверды и хрупки.

Для большинства платиновых элементов характерна способность поглощать различные газы, в частности водород. Меньше других поглощает осмий (в компактном состоянии он практически не поглощает водород). Очень хорошо поглощает палладий: один его объем способен при обычной температуре поглотить более 700 объемов водорода. При этом палладий заметно вспучивается, становится хрупким и покрывается трещинами. Поглощенный водород может быть полностью выделен из палладия путем нагревания в вакууме до 100 °С. Платина поглощает водород лишь при повышенных температурах и в меньших количествах, чем палладий. Напротив, кислород растворяется в платине лучше, чем в палладии: при 450 °С один объем платины может поглотить около 70 объемов кислорода, а один объем палладия — 0,07 объема кислорода.

Способность платиновых металлов к абсорбции различных газов является одной из причин их каталитической активности во многих химических процессах. По отношению к химическим воздействиям платиновые металлы весьма устойчивы. В компактном состоянии большинство из них (кроме палладия и платины) нерастворимо не только в кислотах, но и в «царской водке». Платина растворяется в «царской водке» с образованием платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6]$:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Палладий растворим в азотной кислоте. Платиновые металлы могут быть переведены в растворимое состояние сплавлением со щелочами в присутствии окислителей (Na_2O_2, KNO_3). Так, при сплавлении рутения с гидроксидом калия в присутствии нитрата калия образуется смесь легко растворимых в воде солей — рутената калия K_2RuO_4 и перрутената калия $KRuO_4$:

$$Ru + 3KNO_3 + 2KOH = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$
$$2Ru + 7KNO_3 + 2KOH = 2KRuO_4 + 7KNO_2 + H_2O$$

С активными неметаллами (кислород, галогены, сера) платиновые металлы в компактном состоянии взаимодействуют только при сильном нагревании. При этом наибольшую устойчивость к кислороду проявляет платина, к сере — рутений, к хлору — иридий, к фтору — родий. Наименее устойчив по отношению к кислороду осмий, порошок которого медленно окисляется на воздухе до OsO_4 даже при комнатной температуре. Все платиновые металлы образуют оксиды типа $ЭO_2$. Известны также оксиды типа $Э_2O$ (Rh), ЭО (Os, Rh, Pd и Pt), $Э_2O_3$ (Rh, Ir и Pt) и $ЭO_4$ (Ru и Os). С серой они (кроме родия) образуют дисульфиды типа $ЭS_2$ а родий — Rh_2S_3.

В соединениях с галогенами платиновые металлы проявляют различные степени окисления: IrCl, $PtCl_2$, $PdCl_2$, $RuCl_3$ RuF_5, $OsCl_4$, OsF_8, $IrCl_4$, IrF_6, $PtCl_4$ и PtF_6.

Ионы платиновых металлов проявляют большую склонность к комплексообразованию. Для Pd(II) и Pt(II) типичны соединения с координационным числом 4, например $K_2[PdCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. В большинстве случаев платиновые металлы образуют комплексные соединения с координационным числом 6. Ниже приведены примеры образования некоторых комплексных соединений.

Красно-коричневый гидроксид платины(IV) растворим в кислотах и растворах щелочей:

$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

$$Pt(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Pt(OH)_6]$$

Цианид осмия(II), трудно растворимый в воде, растворяется в избытке цианида калия:

$$Os(CN)_2 + 4KCN = K_4[Os(CN)_6]$$

Хлорид платины(IV) взаимодействует с хлоридом калия:

$$PtCl_4 + 2KCl = K_2[PtCl_6]$$

§ 161. Платиновые металлы в природе. Получение и применение. Благодаря своей химической инертности платиновые металлы встречаются преимущественно в свободном состоянии. В виде соединений они иногда находятся в медно-никелевых сульфитных рудах. Известны минералы куперит PtS, сперриллит $PtAs_2$ и др. Минералы платиновой группы большей частью присутствуют в виде примеси в золотоносных россыпях. Содержание платиновых металлов в земной коре составляет [в % (масс.)]: Ru — $9 \cdot 10^{-7}$, Rh — $2 \cdot 10^{-8}$, Pd — $2 \cdot 10^{-7}$, Os — $5 \cdot 10^{-7}$, Ir — $9 \cdot 10^{-9}$, Pt — $5 \cdot 10^{-8}$. Как в рудах, так и в платиноносных россыпях платиновые металлы встречаются вместе с платиной. Содержание платиновых металлов в россыпях обычно не превышает десятых долей грамма на 1 т породы.

В СССР месторождения платины и ее спутников находятся на Урале, Алтае и в Казахстане. Платиновые руды и россыпи имеются также в Канаде, Южной Америке и Африке.

Россыпные месторождения — один из основных источников добычи платиновых металлов. При разработке россыпей первой операцией является отмывка минералов от песка, глины и т. п. Получаемый концентрат обрабатывают кислотой. При этом образуется соответственно соли Fe, Cu, Ni и других металлов, а платиновые металлы дают комплексные металлохлористоводородные кислоты типа $H_2[ЭCl_6]$. Дальнейшее разделение платиновых металлов производят довольно сложным способом (с использованием свойств комплексных соединений), который здесь не описывается.

Высокие температуры плавления, устойчивость к химическим воздействиям, способность поглощать различные газы предопределяют области использования платиновых металлов.

Из *платины* изготавливают лабораторную посуду (тигли, чашки и др.), термопары (приборы для измерения высоких температур), электроды. *Сплав платины с родием* служит для изготовления сеток, применяемых в качестве катализаторов при окислении аммиака в оксид азота(II) при производстве азотной кислоты. *Сплав иридия с платиной* используют для изготовления электрических контактов.

Родий и *палладий*, обладающие высокой отражательной способностью, применяют для покрытия зеркал рефлекторов. Эти покрытия, в отличие от серебра, не тускнеют. *Сплавы иридия с осмием*, обладающие высокой твердостью, служат для изготовления трущихся деталей морских компасов, часовых механизмов, термоэлементов и т. д. Платина и в особенности палладий, благодаря высокой адсорбционной способности, ускоряют разнообразные химические процессы и в первую очередь реакции, протекающие при участии газообразного водорода.

Глава XIV

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

§ 162. Общая характеристика элементов. К благородным газам относятся гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. По своим свойствам они не похожи ни на какие другие элементы и в периодической системе расположены между типичными металлами и неметаллами.

Первым из благородных газов открыт гелий. Это сделано одновременно французом Жансеном и англичанином Локьером в 1868 г., т. е. за год до создания Д. И. Менделеевым периодической системы химических элементов. Ими обнаружена в солнечном спектре характерная линия, не принадлежащая ни одному из известных на Земле элементов. Это свидетельствовало о существовании на Солнце неизвестного химического элемента. Свое название данный элемент получил от греческого слова «гелиос», что значит «Солнце». На Земле он открыт значительно позже.

Задолго до открытия гелия, в 1785 г. англичанин Кавендиш пропусканием электрического разряда через воздух осуществлял взаимодействие его компонентов, которое может быть описано уравнением:

$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

Полученный оксид азота(IV) ученый поглощал водным раствором гидроксида натрия. После добавления избытка кислорода, длительного пропускания электрического разряда и последующего связывания непрореагировавшего кислорода раскаленной медью Кавендиш установил, что остается незначительный объем [около 1% (об.)] какого-то газа. Кавендиш был на пороге открытия нового элемента — аргона. Однако это открытие Кавендиша в свое время осталось неизвестным.

Действительное открытие аргона осуществлено лишь в 1894 г. физиком Релеем и химиком Рамзаем. Это было

время, когда построение периодической системы казалось завершенным и в ней оставалось лишь несколько пустых клеток.

Судя по атомной массе, аргон должен был занимать в периодической системе место около хлора, калия и кальция. Однако в этом месте все клетки системы были надежно заняты известными химическими элементами. После обнаружения гелия на Земле Рамзай пришел к выводу, что существует целая группа химических элементов, которая располагается в периодической системе между щелочными металлами и галогенами. С помощью периодического закона и методом Д. И. Менделеева, было определено число неизвестных благородных газов и их свойства, в частности атомные массы. Это позволило осуществить и целенаправленные поиски благородных газов. Всего лишь за четыре последующих года было открыто пять новых элементов. Большинство благородных газов выделено из воздуха.

16 марта 1900 г. в Лондоне произошла встреча Д. И. Менделеева и Рамзая, на которой было официально решено включить в периодическую систему новую группу химических элементов.

Долгое время не находили условий, при которых благородные газы могли бы вступать в химическое взаимодействие. Они не образовывали истинных химических соединений. Иными словами, их валентность равнялась нулю. На этом основании было решено новую группу химических элементов считать нулевой.

Раньше химические элементы этой группы называли *инертными газами.* В 1962 г. установлено, что в определенных условиях они способны вступать в химические реакции и проявлять максимальную валентность, равную восьми. После этих открытий данные элементы стали называться не инертными, а *благородными* и их включили в VIII группу периодической системы в качестве главной подгруппы.

Малая химическая активность благородных газов объясняется жесткой восьмиэлектронной конфигурацией внешнего электронного слоя (табл. 42), у гелия — также очень устойчивой двухэлектронной. Поляризуемость атомов растет с увеличением числа электронных слоев. Следовательно, она должна возрастать при переходе от гелия к радону. В этом же направлении должна повы-

Таблица 42

Некоторые свойства атомов благородных газов

Элемент	Порядковый номер в периодической системе элементов	Конфигурация внешнего электронного слоя (основное состояние)	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, кДж/моль
He	2	$1s^2$	0,122	2372
Ne	10	$2s^2\,2p^6$	0,160	2081
Ar	18	$3s^2\,3p^6$	0,192	1521
Kr	36	$4s^2\,4p^6$	0,198	1350
Xe	54	$5s^2\,5p^6$	0,218	1171
Rn	86	$6s^2\,6p^6$	—	1037

шаться и реакционная способность благородных газов. Действительно, из табл. 42 видно, что потенциал ионизации атомов благородных газов закономерно уменьшается в группе сверху вниз. Потенциал ионизации ксенона близок к потенциалу ионизации кислорода, а потенциал ионизации радона значительно ниже потенциала ионизации кислорода. Радон обладает значительной радиоактивностью и доступен для исследований в крайне малых количествах. Вслед за радоном наиболее реакционноспособным является ксенон. Поэтому в настоящее время химия благородных газов изучена главным образом на примере ксенона.

§ 163. Свойства благородных газов. Вследствие малой поляризуемости атомы благородных газов чрезвычайно слабо взаимодействуют между собой и другими молекулами и атомами. Поэтому для перевода благородных газов в жидкое или твердое состояние требуются очень низкие температуры (табл. 43). Этим же объясняется и низкая растворимость благородных газов в различных растворителях. Растворимость гелия в воде в два раза меньше, чем водорода.

Взаимодействие ксенона с наиболее активным неметаллом — фтором при объемных соотношениях, близких 1 : 2, при нагревании или пропускании через смесь газов электрического разряда приводит к образованию XeF_2. Дифторид ксенона (белые кристаллы) при взаимодействии с водой полностью гидролизуется:

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + O_2 + 4HF$$

Таблица 43

Физические свойства благородных газов

Газ	Температура, °С		Содержание в воздухе, % (об)	Растворимость в воде при 0 °С, мл на 1000 г H_2O
	кипения	плавления		
Гелий	—269	—272 (при давлении 2,53 МПа)	0,00053	10
Неон	—246	—249	0,0018	—
Аргон	—186	—189	0,933	60
Криптон	—153	—157	0,00011	—
Ксенон	—108	—112	0,000009	500

Водород и ртуть количественно вытесняют ксенон из дифторида:

$$XeF_2 + H_2 = Xe + 2HF; \qquad XeF_2 + 2Hg = Xe + Hg_2F_2$$

Ксенон реагирует с фтором при небольшом избытке последнего с образованием XeF_4 и XeF_6, а при значительном избытке фтора и высоком давлении получается даже октафторид ксенона XeF_8.

Взаимодействие XeF_4 и XeF_6 с водой протекает в нескольких направлениях: с одной стороны, происходит окисление воды

$$XeF_4 + 2H_2O = Xe + O_2 + 4HF$$

с другой — диспропорционирование соединений ксенона:

$$3XeF_4 + 8H_2O = Xe + 2H_2XeO_4 + 12HF$$

Диспропорционирование XeF_6 в воде можно выразить следующим уравнением:

$$4XeF_6 + 18H_2O = Xe + 3H_4XeO_6 + 24HF$$

Известны соли типа $BaXeO_4$ (ксенат бария) и Na_4XeO_6 (перксенат натрия), соответствующие кислотам H_2XeO_4 (ксеноноватая кислота) и H_4XeO_6 (ксеноновая кислота).

Существуют смешанные кислород-фторидные соединения ксенона. Так, при взаимодействии XeF_6 с диоксидом кремния последовательно протекают реакции:

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$$
$$2XeOF_4 + SiO_2 = 2XeO_2F_2 + SiF_4$$
$$2XeO_2F_2 + SiO_2 = 2XeO_3 + SiF_4$$

Оксид ксенона(VI) XeO_3 — белые кристаллы. Это — взрывчатое вещество, которое является ангидридом ксеноноватой кислоты H_2XeO_4.

В распоряжении химиков имеются весьма незначительные количества радона, тем не менее удалось установить, что он также взаимодействует с фтором, образуя нелетучие фториды.

Для криптона выделены и изучены дифторид KrF_2 и тетрафторид KrF_4, по свойствам напоминающие соединения ксенона.

§ 164. Получение и применение благородных газов. Несмотря на малое содержание благородных газов в воздухе, все же именно воздух является практически единственным их источником. Извлечение благородных газов в больших количествах стало возможным потому, что огромные количества воздуха расходуются на получение азота и кислорода. Промышленное разделение азота и кислорода осуществляют сжижением и последующей разгонкой жидкого воздуха. При разгонке гелий, неон и аргон сопутствуют азоту, а криптон и ксенон — кислороду. Криптон и ксенон выделяют из жидкого кислорода многократной разгонкой. Аргон и неон получают в качестве побочных продуктов при производстве аммиака — после того, как основная часть азота прореагирует с водородом.

Гелий в промышленных масштабах получают из природных газов. Встречаются месторождения углеводородных газов (в Поволжье, Коми АССР), в которых содержание гелия достигает от 1,5 до 8% (об.), а иногда даже до 16% (об.).

Благородные газы широко используют для изготовления газосветных трубок и ламп. Для неона характерно красное свечение, для гелия (в зависимости от давления в трубке) — от розового до зеленого, для аргона, криптона и ксенона — все оттенки голубого. В основе применения благородных газов в технике лежит главным образом их высокая инертность.

В значительных количествах гелий применяют в космической технике для вытеснения жидкого кислорода и водорода в ракетах. Большое значение гелий имеет как теплоноситель на атомных электростанциях; он практически не вступает ни в химические, ни в ядерные реакции и характеризуется высокой теплопроводностью, низкими вязкостью и плотностью. В больших количествах его используют для создания инертной атмосферы при дуговой сварке — он защищает шов от контакта с воздухом. Гелий является наиболее эффективным и безопасным наполнителем дирижаблей, а также

метеорологических зондов. Поскольку гелий — самая холодная жидкость, он нашел широкое применение в современной технике и научных исследованиях для охлаждения веществ до низких температур. Смесь гелия с кислородом («искусственный воздух») используют при водолазных работах. Низкие вязкость и молекулярная масса гелия облегчают дыхание и позволяют значительно повысить производительность труда. Гелий гораздо меньше растворим в крови, чем азот, и поэтому он облегчает декомпрессию (снижение давления от высокого до атмосферного). Это приводит к сокращению времени выхода водолазов с больших глубин, что позволяет продлить их рабочую смену под водой.

Ярко-красное излучение неона слабо поглощается и рассеивается туманом, поэтому неоновыми светильниками оборудованы маяки, шпили высотных зданий, заводские трубы и обозначены границы аэропортов. Замечательной особенностью неонового свечения является его малая инерционность: свечение мгновенно усиливается или ослабляется при изменении силы питающего тока. Это свойство позволило использовать неоновые лампочки в приборах различных назначений — от коммутаторов телефонных станций до электронно-вычислительных машин.

Заполнение ламп накаливания благородными газами (в частности, аргоном) вместо азота позволило сократить их размеры и значительно повысить долговечность. Аргон — наиболее дешевый благородный газ, — как и гелий, используют при дуговой сварке. Он начинает находить применение для создания атмосферы в специальных цехах на заводах, где проводятся работы с особо реакционноспособными веществами.

Глава XV

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И УТИЛИЗАЦИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

§ 165. Загрязнение окружающей среды промышленными отходами. Во второй половине нашего столетия все сильнее начали проявляться последствия высоких темпов развития промышленного производства, энергетики и транспорта. Отходы производства, выбросы энергетических установок и транспортных средств вызывают значительное загрязнение окружающей среды. Загрязнение атмосферы и водоемов приводит к изменению микроклимата, закислению почв, отравлению животных и растительности, отрицательно сказывается на здоровье людей.

Проблема сохранения окружающей среды является общей проблемой человечества. Задача защиты окружающей среды решается в каждой стране в соответствии с особенностями государственного строя, уровня развития промышленности и экономики. Однако решение этой проблемы невозможно отдельно в одной стране, так как циркуляция воды и атмосферы на планете не знает государственных границ. Поэтому многие страны мира объединяют свои усилия по защите окружающей среды, заключая двухсторонние и многосторонние международные соглашения.

Предприятия химической промышленности являются серьезным источником загрязнения окружающей среды. Однако в масштабе планеты все же наибольшую опасность представляют черная и цветная металлургия, тепловые электростанции и автотранспорт. Подсчитано, что выплавка 1000 т стали связана с выбросом в атмосферу 40 т пыли, 30 т SO_2 (при обжиге сульфидных руд) и 50 т CO (при восстановлении металлов углеродом).

Уголь, мазут и природный газ, используемые на тепловых электростанциях для выработки электроэнергии, как правило, содержат большое количество серы. При

сжигании этих топлив образующийся SO_2 выбрасывается в атмосферу. Так, при выработке 1 млн. кВт·ч электроэнергии на тепловых электростанциях, работающих на угле, происходит выброс в атмосферу 10 т золы, 15 т SO_2 и, кроме того, 3 т оксидов азота.

На II Международном конгрессе по борьбе с загрязнениями атмосферы (декабрь 1970 г.) указывалось, что в 1964 г. количество SO_2, выброшенного в атмосферу, составило примерно 146 млн. т. В то же время мировая промышленность выпустила около 70 млн. т. H_2SO_4. Для этого использовано всего лишь 45,7 тыс. т SO_2. Таким образом, в атмосферу выброшено почти в 3,2 раза больше SO_2, чем потребовалось для производства серной кислоты.

Поскольку металлургическая промышленность и ТЭЦ находятся вблизи городов, то загрязнения городского воздуха оксидами серы и азота гораздо выше, чем в сельской местности. Оксиды этих элементов дают кислоты, которые способствуют разрушению металлических конструкций и кровель домов. В городах они разрушаются в 5—6 раз быстрее, чем в селах, удаленных от городов. Большое содержание оксидов в воздухе губительно сказывается на растительном и животном мире.

Не менее опасна промышленная пыль. Пылегазовые выбросы, как правило, содержат вредные химические соединения и получаются в больших количествах.

В связи с увеличением числа автомобилей в городах все более острой становится проблема загрязнения атмосферы выхлопными газами. В среднем за сутки работы автомобиля выделяется около 1 кг выхлопных газов, содержащих оксиды углерода, серы, азота, различные углеводороды и соединения свинца.

Развитие промышленности, энергетики и транспорта требует большого расхода кислорода. По подсчетам ученых к середине следующего столетия промышленное потребление кислорода приблизится к количеству кислорода, получающемуся на планете в результате фотосинтеза, осуществляемого растениями. Это опасная грань, так как вслед за нею можно ожидать понижения содержания кислорода в атмосфере.

Пустая порода, извлекаемая из недр земли с рудами, шлаки, получающиеся при сжигании топлив, и огарки,

образующиеся в металлургических производствах, занимают огромные площади, сокращая площади посевных полей и лесов.

Многие технологические процессы в химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и металлургической промышленности связаны с использованием воды. Отработанные воды сбрасывают в реки и озера. Несмотря на очистку сточных вод ежегодно в Мировой океан попадает 320 млн. т железа, 6,5 млн. т фосфора, 2,3 млн. т свинца, 1,6 млн. т марганца, большое количество кислот, ядохимикатов и других вредных веществ. Промышленные сточные воды уже погубили все живое в Великих озерах Америки. Вода в реке Миссисипи настолько загрязнена, что даже в водопроводной воде расположенного на этой реке г. Новый Орлеан анализом можно обнаружить 31 химическое соединение. Река Рейн ежегодно выбрасывает в море 960 т ртути и 1080 т мышьяка. Общий объем сточных промышленных вод в мире уже в 1960 г. составлял 700 млрд. $м^3$. Считают, что со сточными водами в мире выбрасывается сырья на сумму 6 млрд. руб.

В химической промышленности наибольшее количество вредных отходов получается при производстве кислот, щелочей, минеральных удобрений. Хотя предприятия химической промышленности выбрасывают в атмосферу и водоемы значительно меньшее количество вредных веществ, чем металлургическая промышленность, однако их токсичность высока.

Более чем на 100 веществ химической промышленности, выбрасываемых в атмосферу, установлены предельно допустимые концентрации (ПДК). Несомненно, что по мере развития промышленности ПДК на вредные вещества будут снижаться.

Считается, что вследствие нерационального использования природных ресурсов и складирования отходов производства, не лучшего способа извлечения минерального сырья и большого размаха строительных работ на Земле уже потеряно свыше полумиллиарда гектаров пашни, две трети лесов, более 250 видов животных и птиц. Несколько сотен видов животных занесены в Красную книгу, так как они находятся на грани исчезновения. Все это говорит о крайней необходимости принятия срочных мер по защите Природы.

Центральный Комитет Коммунистической партии Советского Союза и Совет Министров СССР уделяют большое внимание вопросам защиты окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов. Во всех союзных республиках нашей страны действуют законы об охране природы. Закон «Об охране природы РСФСР», принятый в 1960 г., запрещает ввод в эксплуатацию предприятий, цехов и агрегатов, сбрасывающих сточные воды без очистки.

С 1 января 1981 г. введен в действие Закон СССР «Об охране атмосферного воздуха», принятый Верховным Советом СССР 25 июня 1980 г. Этот закон содержит ряд правил, направленных на усиление охраны атмосферного воздуха от загрязнений и других вредных воздействий. В нем установлены требования и нормативы предельно допустимых выбросов, загрязняющих атмосферу.

Наша страна является участником ряда международных договоров, направленных на охрану атмосферного воздуха. Например, в конце 1979 г. на общеевропейском совещании по проблемам окружающей среды, созванном по инициативе СССР, была подписана Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Новый закон является надежной гарантией выполнения Советским Союзом обязательств, которые вытекают из международных договоров.

Решением XXVI съезда КПСС в 1,5 раза увеличены средства на мероприятия по охране окружающей среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов. Предусмотрено дальнейшее активное участие нашей страны в решении международных проблем по охране окружающей среды.

§ 166. Защита окружающей среды. Защита окружающей среды в химической промышленности производится двумя путями:

1. На действующих предприятиях для снижения или предотвращения выбросов вредных веществ в окружающую среду создаются и используются очистные сооружения. Они позволяют обезвреживать вредные вещества перед выбросом отходов производства в окружающую среду, улавливать ценные соединения и возвращать их в производство.

2. Вновь разрабатываемые технологические процессы предусматривают более полное извлечение ценных компонентов из сырья и вторичных продуктов производства.

Начинает создаваться так называемая технология с замкнутыми циклами производства, т. е. технология, которая не имеет выбросов в окружающую среду. В настоящее время налажено еще мало безотходных производств. Подавляющее большинство химических производств связано с твердыми, жидкими и газообразными отходами. Твердые отходы складируются в отведенных для этой цели местах. Иногда они еще содержат относительно большие количества ценных компонентов. Вполне возможно, что по мере того, как будут исчерпаны богатые природные минеральные источники, твердые отходы вновь будут вовлечены в производство.

Состав жидких и газообразных отходов (выбросов) зависит от характера производства и действующей технологии. Они содержат примеси сырья, применяемые реагенты, основные и побочные продукты производства. Поэтому очистка отходов на каждом производстве имеет свою специфику и характеризуется большим набором приемов и средств.

Очистка газообразных промышленных выбросов. Газообразные выбросы могут быть дымами и туманами. *Дым* — это система, состоящая из смеси газов и взвешенных в ней твердых частиц. *Туман* — это система, состоящая из смеси газов и взвешенных в ней капелек жидкости.

В сбросных газах могут быть безвредные составляющие, например O_2, N_2, CO_2, H_2O (по существу, это компоненты воздуха), и вещества ядовитые, такие, как NO, NO_2, CO, SO_2, Cl_2, HCl.

Для очистки газообразных выбросов применяют сухие и мокрые методы. *Сухие методы* основаны на удалении твердых частиц с помощью фильтров различных конструкций и циклонов — специальных аппаратов. Вредные газы в сухих методах очистки удаляют посредством специальных *адсорбентов* (активных углей, других синтетических и природных материалов). Адсорбент избирательно поглощает определенные компоненты газовой смеси. Поглощенное вещество десорбирует с поверхности адсорбента. Таким путем происходит

улавливание и концентрирование веществ, а также регенерация адсорбента. Так улавливают оксиды азота, диоксид серы, синильную кислоту.

Мокрые методы очистки основаны на различном растворении отдельных компонентов газовой смеси в жидкостях. В качестве жидкостей используют воду, растворы щелочей, известковое «молоко», суспензию оксидов марганца и др. Поскольку процесс идет по всему объему жидкого поглотителя, то он называется *абсорбцией.*

Выделение поглощенных газов и регенерация абсорбента чаще всего происходят путем нагревания растворителя.

Газовая смесь, очищенная от твердых и жидких частичек, может быть подвергнута химическим способам очистки, например нейтрализации (кислот или оснований), окислению (оксидов азота или диоксида серы), восстановлению (оксидов азота, хлора). Вслед за химическими способами очистки во многих случаях также осуществляется адсорбция или абсорбция получающихся веществ. Окислительные и восстановительные процессы, используемые в очистке, часто являются каталитическими. Катализаторы используют, чтобы обеспечить высокие скорости протекания химических реакций, а значит повысить производительность очистного оборудования.

Очистка промышленных сточных вод. Промышленные сточные воды опасны для окружающей среды по двум причинам: во-первых, они могут содержать ядовитые примеси, во-вторых, сбросные органические вещества окисляются растворенным в воде кислородом и тем самым водные растения и рыбы лишаются его.

Борьба с загрязнениями водоемов сточными водами ведется путем снижения объемов сбросных вод и путем глубокой их очистки. Для решения второй задачи применяют механические, адсорбционные, термические, химические и биохимические способы.

Механическая очистка часто включает отстаивание или фильтрование. *Адсорбционная очистка* предполагает применение подходящих сорбирующих веществ с развитой поверхностью. Так, для извлечения ионов металлов применяют специальные органические смолы — катиониты. *Термические методы* требуют предварительного выпаривания сточных вод и получения твердого остат-

ка. Последний при сжигании образует нетоксичные газообразные и твердые вещества. Из твердого остатка (золы) извлекают ценные компоненты. В основе *химических способов* лежат самые разнообразные реакции, среди которых наиболее распространены нейтрализация, окисление и восстановление. *Биохимические способы* очистки основаны на разложении органических соединений под действием микроорганизмов. Обычно при помощи микроорганизмов происходит окисление органических веществ. Поэтому биохимическую очистку ведут при продувании через раствор воздуха.

§ 167. Утилизация отходов и побочных продуктов химических производств. В связи с растущим народонаселением планеты биологические и минеральные ресурсы быстро истощаются. Поэтому все острее становится проблема рационального использования всех компонентов природного сырья и утилизации побочных продуктов производства.

В качестве примера можно привести комплексную переработку хибинской апатито-нефелиновой руды. Минерал апатит включает фторапатит $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ и хлорапатит $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$. Кальций в них частично замещен на стронций, марганец и редкоземельные элементы. Минерал нефелин является алюмосиликатом $Na_2Al_2Si_2O_8$. Наряду с этими основными минералами в апатито-нефелиновой руде содержатся другие, являющиеся алюмосиликатами железа, магния, а также оксидами железа, титана и ванадия. Руда делится на две фракции: апатитовую и нефелиновую, которые перерабатываются раздельно.

Из апатитовой фракции получают фосфорную кислоту, ее соли, суперфосфат и другие удобрения, фторидные соли, гипс, цемент и концентрат редкоземельных элементов. Химическая переработка нефелина осуществляется на алюминиевых заводах, где кроме алюминия получают цемент, соду, галлий, ванадий и другие ценные продукты. Сода, полученная при такой переработке, в три раза дешевле, чем при обычном аммиачном способе. Одновременно выделяются сульфат калия и поташ.

По мере развития промышленного производства растет и количество отходов. Поэтому поиск путей переработки и использования отходов производства является важнейшей народохозяйственной задачей. Так, на

металлургических предприятиях переработкой шлаков с небольшими затратами получают цемент. Для этого шлак в огненно-жидком состоянии смешивают с известью и некоторыми другими добавками. В результате из 1 т шлака получают 2 т портландцемента.

Из золы, улавливаемой в результате очистки газовых выбросов и шлака тепловых электростанций, работающих на угле, при небольших добавках в качестве связующего материала силиката натрия получают шлакоблочные кирпичи.

Шлаки (томасовские шлаки), образующиеся при переработке фосфатных руд на чугун, содержат 14—16% P_2O_5. Они являются хорошим фосфорным удобрением. Его применение обеспечивает повышение урожая картофеля, сахарной свеклы и кукурузы на 40%. Для этой же цели в качестве микроудобрений могут быть использованы медьсодержащие огарки, а также отходы, образующиеся при производстве марганца, кобальта, молибдена, железа и других металлов.

Несомненно, что комплексное использование сырья создает благоприятные условия для охраны окружающей среды и является важным условием для повышения экономической эффективности производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ НАУЧНОЙ КАРТИНЫ МИРА И ФОРМИРОВАНИЯ ДИАЛЕКТИКО-МАТЕРИАЛИСТИЧЕСКОГО МИРОВОЗЗРЕНИЯ

Как уже сказано во введении, окружающий нас мир состоит из веществ и излучений. Химия занимается изучением веществ. В настоящее время известно 106 химических элементов. Подавляющее большинство из них найдено на Земле и лишь немногим более 10 элементов получено искусственным путем. В далеком прошлом эти искусственно полученные элементы также существовали на Земле. Однако их атомы неустойчивы и сравнительно быстро распадаются. Поэтому за миллиарды лет существования нашей планеты эти элементы полностью исчезли вследствие радиоактивного распада их атомов. В будущем, вероятно, ученые получат еще несколько новых искусственных элементов и, может быть, найдут в природе несколько неизвестных элементов с порядковыми номерами выше 110.

Все многообразие веществ, встречающихся на Земле, получено в результате различной комбинации примерно 100 химических элементов. Великий русский ученый Д. И. Менделеев дал строгую и научную систематику химических элементов. Значение периодического закона отражено в § 15 книги и вытекает из рассмотрения химии каждого элемента. Изложение фактического материала целиком основано на периодическом законе.

В последние годы начала интенсивно развиваться новая отрасль химии — *космохимия*. Она изучает космические объекты: их химический состав и строение. Космос всегда поставлял на Землю метеориты и таким образом давал о себе вещественную информацию. С появлением космических кораблей и автоматических станций человеку стали доступны для исследования ближайшие планеты. Лунный грунт, доставленный на Землю советскими автоматическими станциями и американскими астронавтами, хорошо изучен во многих лабораториях мира. Оказалось, что лунные породы по составу близки к некоторым хорошо известным земным породам. Автоматические станции позволили получить пер-

вые сведения о составе атмосферы Венеры и Марса. Установлено, что в состав атмосферы этих планет входят также хорошо известные человеку вещества. Несомненно, что Космос подарит человечеству еще много интересных сведений о космических веществах. Однако несомненно и то, что в их составе будут те же элементы, которые уже известны или будут известны человеку.

Распространение в природе одних веществ данного элемента и отсутствие других связано с их свойствами: растворимостью, летучестью, термической стабильностью, способностью к окислению и восстановлению и др. Например, нет оснований ожидать существования в природе залежей сульфида натрия. Это вещество хорошо растворимо в воде и легко окисляется кислородом воздуха. Наоборот, сульфиды многих металлов, как правило, мало растворимы в воде и в монолитном состоянии окисляются лишь с поверхности. По этой причине скопления металлов (*d*-элементов) в виде сульфидных руд часто встречаются в природе.

Месторождения полезных ископаемых создавались в результате протекавших в природе процессов, таких, как плавление и взаимодействие в расплаве, растворение и превращение в растворе, кристаллизация из расплавов и растворов и т. п. Распределение веществ на Земле (скопления в одних местах и отсутствие в других) основано на конкретных химических реакциях, на закономерностях протекания химических процессов, на следствиях, вытекающих из периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева. В геохимических процессах, протекающих в глубине нашей планеты, наиболее важное значение имеют расплавы, а в литосфере — водные растворы. Можно сказать, что вода на планете играет роль, которую выполняет кровь в живом организме. В соответствии с законами физики и химии вода растворяет вещества в одном месте и переносит их на другие. Она доставляет в виде растворов питательные вещества растениям и выводит из живых организмов отходы их жизнедеятельности.

В современной науке понятия материи и вещества теснейшим образом связаны с атомной теорией. Несмотря на то, что изучение строения атома является областью физики, научные атомистические представления впервые возникли в химии. Идея о существовании атома неиз-

бежно вытекала из любой попытки объяснения простых количественных закономерностей (стехиометрических законов), которые вытекали из массовых соотношений в химических реакциях.

Важнейшим этапом в истории химии было четкое определение понятия молекулы, *как наименьшего количества соединения, еще обладающего его основными свойствами.* Это позволило химикам объяснять макроскопические явления на уровне элементарных химических актов. Макроскопические явления доступны прямому наблюдению. Таким образом, на определенном уровне развития химии макроскопические явления, связываемые с химическими превращениями, получили научное обоснование. Химические процессы, связанные с формированием нашей планеты, сопровождающие явления природы, осуществляемые в лабораториях и на заводах, протекают в соответствии с законами химии. Благодаря этому человек может использовать эти процессы, а часто и управлять ими для собственного блага, для создания лучшей жизни на Земле.

Теоретической основой научного познания мира является *марксистско-ленинская философия.* Она основана на диалектическом материализме. Сущность диалектического материализма состоит в том, что мир материален (состоит из материи) и существует лишь в движении (изменении). Таким образом, основным свойством материи является движение. Ф. Энгельс писал: «Предмет естествознания — движущаяся материя, тела». Химия, как известно, является частью естествознания. Факты, законы и теории химии представляют естественнонаучные доказательства положений диалектического материализма. Закон сохранения массы вещества, законы стехиометрии, периодический закон Д. И. Менделеева являются частными выражениями принципов марксистско-ленинской философии о несотворимости и неуничтожимости материи, о материальном единстве мира, о связи взаимообусловленности всех его частей.

Химия как часть естествознания питает и создает фундамент для марксистско-ленинского учения. С другой стороны, сама марксистско-ленинская философия позволяет лучше понять химию как науку, законы ее развития и пути ее наиболее эффективного использования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Время открытия химических элементов

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса (округл.)	Год открытия
Азот	N	7	14	1772
Актиний	Ac	89	[227]	1893
Алюминий	Al	13	27	1825
Америций	Am	95	[243]	1945
Аргон	Ar	18	39,9	1894
Астат	At	85	[210]	1940
Барий	Ba	56	137	1808
Бериллий	Be	4	9	1828
Берклий	Bk	97	[247]	1949
Бор	B	5	11	1808
Бром	Br	35	80	1826
Ванадий	V	23	51	1831
Висмут	Bi	83	209	XV век
Водород	H	1	1	1766
Вольфрам	W	74	184	1783
Гадолиний	Gd	64	157	1880
Галлий	Ga	31	70	1875
Гафний	Hf	72	178	1923
Гелий	He	2	4	1895
Германий	Ge	32	73	1886
Гольмий	Ho	67	165	1866
Диспрозий	Dy	66	162	1886
Европий	Eu	63	152	1901
Железо	Fe	26	56	Глубокая древность
Золото	Au	79	197	То же
Индий	In	49	115	1863
Иод	I	53	127	1811
Иридий	Ir	77	192	1804
Иттербий	Yb	70	173	1878
Иттрий	Y	39	89	1828
Кадмий	Cd	48	112	1817
Калий	K	19	39	1807
Калифорний	Cf	98	[251]	1950
Кальций	Ca	20	40	1808
Кислород	O	8	16	1774
Кобальт	Co	27	59	1733
Кремний	Si	14	28	1823
Криптон	Kr	36	84	1898
Ксенон	Xe	54	131	1898
Курчатовий	Ku	104	—	1964
Кюрий	Cm	96	[247]	1945
Лантан	La	57	139	1839
Литий	Li	3	7	1817
Лоуренсий	Lr	103	[256]	1961
Лютеций	Lu	71	175	1908

Продолжение

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса (округл.)	Год открытия
Магний	Mg	12	24	1830
Марганец	Mn	25	55	1774
Медь	Cu	29	64	Глубокая древность
Менделевий	Md	101	[258]	1955
Молибден	Mo	42	[255]	1781
Мышьяк	As	33	75	1260
Натрий	Na	11	23	1807
Неодим	Nd	60	144	1885
Неон	Ne	10	20	1896
Нептуний	Np	93	237	1940
Никель	Ni	28	59	1751
Нильсборий	Ns	105	[261]	1967
Ниобий	Nb	41	93	1801
Нобелий	[No]	102	[259]	1965
Олово	Sn	50	119	Глубокая древность
Осмий	Os	76	190	1804
Палладий	Pd	46	106	1803
Платина	Pt	78	195	XVI век
Плутоний	Pu	94	[244]	1940
Полоний	Po	84	[209]	1898
Празеодим	Pr	59	141	1885
Прометий	Pm	61	[145]	1939
Протактиний	Pa	91	231	1918
Радий	Ra	88	226	1898
Радон	Rn	86	[222]	1900
Рений	Re	75	186	1925
Родий	Rh	45	103	1803
Ртуть	Hg	80	201	Глубокая древность
Рубидий	Rb	37	85	1861
Рутений	Ru	44	101	1844
Самарий	Sm	62	150	1879
Свинец	Pb	82	207	Глубокая древность
Селен	Se	34	79	1817
Сера	S	16	32	Глубокая древность
Серебро	Ag	47	108	То же
Скандий	Sc	21	45	1879
Стронций	Sr	38	88	1808
Сурьма	Sb	51	122	XV век
Таллий	Tl	81	204	1861
Тантал	Ta	73	181	1802
Теллур	Te	52	128	1782
Тербий	Tb	65	159	1886
Технеций	Tc	43	99	1937
Титан	Ti	22	48	1789
Торий	Th	90	232	1828
Тулий	Tm	69	169	1879
Углерод	C	6	12	Глубокая древность
Уран	U	92	238	1870
Фермий	Fm	100	[257]	1953
Фосфор	P	15	31	1674
Франций	Fr	87	[223]	1946
Фтор	F	9	19	1886
Хлор	Cl	17	35	1774
Хром	Cr	24	52	1797
Цезий	Cs	55	133	1861
Церий	Ce	58	140	1825
Цинк	Zn	30	65	XV век
Цирконий	Zr	40	91	1825
Эрбий	Er	68	167	1843
Эйнштейний	Es	99	[254]	1953

Примеры решения типовых задач

Задача 1. На окисление сульфата железа(II) в сернокислой среде израсходовано 25,28 г перманганата калия. Определить количество растворенного железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Решение. Запишем схему реакции с учетом того, что $KMnO_4$ — окислитель, а $FeSO_4$ — восстановитель:

$$FeSO_4 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

На основе электронных уравнений методом полуреакций находим коэффициенты при восстановителе и окислителе:

$$\begin{array}{l|l} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \end{array}$$

уравнение реакции:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$M_{FeSO_4} = 152$ а. е. м.; $M_{KMnO_4} = 158$ а. е. м. Следовательно, для окисления 1520 г $FeSO_4$ (10 моль) требуется 316 г $KMnO_4$ (2 моль), а x г $FeSO_4$ окислится с помощью 25,28 г $KMnO_4$ или

$$1520 \text{ г } FeSO_4 - 316 \text{ г } KMnO_4$$
$$x_1 \text{ г } FeSO_4 - 25{,}28 \text{ г } KMnO_4 \text{ отсюда}$$
$$x_1 = \frac{1520 \cdot 25{,}28}{316} = 121{,}6 \text{ г } FeSO_4$$

Вычислим количество $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, соответствующее 121,6 г $FeSO_4$: $M_{FeSO_4} = 152$ а. е. м.; $M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 278$ а. е. м., следовательно:

$$152 \text{ г } FeSO_4 - 278 \text{ г } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$
$$121{,}6 \text{ г } FeSO_4 - x_2 \text{ г } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$
$$x_2 = \frac{278 \cdot 121{,}6}{152} = 222{,}4 \text{ г}$$

Задача 2. Составить полное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$$

методом электронного баланса и методом полуреакций

Решение. Подберем коэффициенты при восстановителе ($FeSO_4$) и окислителе (HNO_3) методом электронного баланса:

$$\begin{array}{l|l} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & 3 \\ N^{5+} + 3e = N^{2+} & 2 \end{array}$$

На основе электронных уравнений составляем полное уравнение:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Подберем коэффициенты при восстановителе и окислителе методом полуреакций:

$$\begin{array}{rl} 2Fe^{2+} - 2e = 2Fe^{3+} & \mid 3 \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O & \mid 2 \end{array}$$

или

$$6Fe^{2+} + 2NO_3^- + 8H^+ = 6Fe^{3+} + 2NO + 4H_2O$$

Приписав к катионам соответствующие анионы, а к анионам соответствующие катионы, напишем полное уравнение реакции:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Задача 3. При нагревании бертолетовой соли ($KClO_3$) часть ее разлагается с выделением кислорода, а часть — с образованием перхлората и хлорида калия. Определить массу и состав остатка, если при нагревании 441 г бертолетовой соли выделилось 67,2 л кислорода (условия нормальные).

Решение. Напишем уравнения реакций разложения $KClO_3$:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \qquad (I)$$

$$245\ г \quad 149\ г \quad 67{,}2\ л$$

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4 \qquad (II)$$

Из уравнения (I) следует, что 67,2 л O_2 выделилось в результате разложения 245 г $KClO_3$ и одновременно образовалось 149 г KCl. Вычислим, сколько граммов $KClO_3$ разложилось по уравнению (II): 441 — 245 = 196 г.

Сколько образовалось KCl и $KClO_4$ по уравнению (II):

$$\begin{array}{l} 490\ г\ KClO_3 - 74{,}5\ г\ KCl \\ 196\ г\ KClO_3 - x_1\ г\ KCl \end{array} \qquad x_1 = \frac{196 \cdot 74{,}5}{490} = 29{,}8\ г\ KCl$$

$$\begin{array}{l} 490\ г\ KClO_3 - 415{,}5\ г\ KClO_4 \\ 196\ г\ KClO_3 - x_2\ г\ KClO_4 \end{array} \qquad x_2 = \frac{196 \cdot 415{,}5}{490} = 166{,}2\ г\ KClO_4$$

Таким образом, из 441 г $KClO_3$ образовалось по уравнению (I) 149 г KCl и по уравнению (II) 29,8 г KCl, всего 149 + 29,8 = = 178,8 г. Масса $KClO_4$ по уравнению (II) составила 166,2 г. Масса остатка KCl и $KClO_4$ равна 345 г (178,8 + 166,2 = 345).

Задача 4. В раствор перманганата калия пропустили газ, который выделился при действии серной кислоты на твердый гидросульфит натрия. Полученный раствор обработали хлоридом бария, при этом выпало 116,5 г осадка. Сколько граммов гидросульфита натрия израсходовано?

Решение. Напишем уравнения реакций:

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + SO_2 + H_2O \qquad (I)$$

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 \qquad (II)$$

$$SO_2 + 2H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (III)$$

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 = BaSO_4 + 2Cl^- \qquad (IV)$$

Вычислим, сколько молей $BaSO_4$ выпало в осадок, если $M_{BaSO_4} = 233$ а. е. м.: 116,5 : 233 = 0,5 моль $BaSO_4$. Следовательно, по уравнениям (III), (IV) 0,5 моль $BaSO_4$ образовалось из 0,5 моль SO_4^{2-}, а 0,5 моль SO_4^{2-} — из 0,5 моль SO_2. Таким образом, по уравнению (I) израсходовано 0,5 моль $NaHSO_3$ или 52 г.

Задача 5. Написать уравнения реакций взаимодействия оксида серы (IV) с сероводородом и подкисленным раствором дихромата калия. Какие свойства проявляет оксид серы в этих случаях?

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции для первого случая:

$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2\overset{-2}{S} = 3\overset{0}{S} + 2H_2O$$

При соприкосновении $\overset{+4}{S}O_2$ с $H_2\overset{-2}{S}$, в котором степень окисления серы наинизшая, SO_2 выступает в роли окислителя и восстанавливается до свободной серы, а сероводород окисляется до свободной серы.

Во втором случае SO_2 выступает в роли восстановителя, при этом степень окисления серы повышается до +6, а $K_2Cr_2O_7$ — в роли окислителя, при этом степень окисления хрома понижается до +3. Реакция протекает по уравнению:

$$3SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Задача 6. Сколько граммов перманганата калия разложилось и сколько граммов фосфора окислилось выделившимся кислородом, если после растворения образовавшегося оксида в воде получилось 100 г 4,8%-ного раствора метафосфорной кислоты?

Р е ш е н и е. Напишем уравнения реакций:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \qquad (I)$$

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \qquad (II)$$

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \qquad (III)$$

x г $\qquad\qquad$ 4,8 г

Вычислим на основе уравнения (III), сколько граммов P_2O_5 образовалось по уравнению (II)

$$142 \text{ г } P_2O_5 - 160 \text{ г } HPO_3$$

$$x_1 \text{ г } P_2O_5 - 4{,}8 \text{ г } HPO_3$$

$$x_1 = \frac{142 \cdot 4{,}8}{160} = 4{,}26 \text{ г } P_2O_5 \text{ или } \frac{4{,}26}{142} = 0{,}03 \text{ моль}$$

Определим по уравнению (II), сколько граммов фосфора окислилось:

$$4 \text{ моль P (124 г)} - 2 \text{ моль } P_2O_5$$

$$x_2 \text{ моль P} - 0{,}03 \text{ моль } P_2O_5$$

$$x_2 = \frac{4 \cdot 0{,}03}{2} = 0{,}06 \text{ моль P или } 31 \cdot 0{,}06 = 1{,}86 \text{ г P}$$

Рассчитаем, сколько молей кислорода израсходовано на 0,06 моль фосфора по уравнению (II):

$$\begin{array}{l} 4 \text{ моль P} - 5 \text{ моль } O_2 \\ 0{,}06 \text{ моль P} - x_3 \text{ моль } O_2 \end{array} \qquad x_3 = \frac{0{,}06 \cdot 5}{4} = 0{,}075 \text{ моль } O_2$$

Подсчитаем по уравнению (I), сколько граммов $KMnO_4$ разложилось с выделением 0,075 моль O_2:

$$2 \text{ моль } KMnO_4 - 1 \text{ моль } O_2$$

$$x_4 \text{ моль } KMnO_4 - 0{,}075 \text{ моль } O_2$$

$$x_4 = \frac{2 \cdot 0{,}075}{1} = 0{,}15 \text{ моль } KMnO_4 \text{ или } 158 \cdot 0{,}15 = 23{,}7 \ KMnO_4.$$

Задача 7. При прокаливании некоторого количества гидрокарбоната двухвалентного металла выделилось 17,92 л газа (при нормальных условиях), а масса оставшегося вещества составила 99,2 г. Определить, какая соль и в каком количестве была взята?

Р е ш е н и е: Напишем уравнение реакции:

$$\underset{}{Me(HCO_3)_2} = \underset{}{MeCO_3} + \underset{17{,}92 \text{ л}}{CO_2} + H_2O$$

Вычислим, сколько выделилось молей CO_2: 17,92 : 22,4 = 0,8 моль CO_2. Масса 0,8 моль CO_2 равна 44·0,8 = 35,2 г. Из уравнения реакции следует, что разложилось 0,8 моль соли $Me(HCO_3)_2$ и образовалось 0,8 моль $MeCO_3$ или по условию задачи 99,2 г.
Найдем, чему равен 1 моль $MeCO_3$:

$$\begin{array}{l} 0{,}8 \text{ моль } MeCO_3 - 99{,}2 \text{ г} \\ 1 \text{ моль } MeCO_3 - x \text{ г} \end{array} \qquad x = \frac{99{,}2}{0{,}8} = 124 \text{ г}$$

$M_{MeCO_3} = 124$ а. е. м., отсюда атомная масса металла: 124 — 60 = = 64 а. е. м. Это — медь. Следовательно, взята соль $Cu(HCO_3)_2$ в количестве 0,8 моль или 186·0,8 = 148,8 г.

Задача 8. При сжигании 3,6 г углерода в сосуде, содержащем 4,48 л кислорода (при нормальных условиях), образовалось два газа, которые пропустили через 20 мл 30% раствора гидроксида натрия. Определить состав соли и концентрацию полученного раствора соли.

Р е ш е н и е. Напишем уравнения реакций:

$$C + O_2 = CO_2 \quad \text{(I)}; \qquad CO_2 + C = 2CO \quad \text{(II)}$$

Определим, сколько молей O_2 вступило в реакцию: 4,48:22,4 = = 0,2 моль O_2. Однако углерода сожгли 3,6:12 = 0,3 моль, из них 0,2 моль превратились в 0,2 моль CO_2 по уравнению (I), а 0,1 моль C прореагировали с 0,1 моль CO_2 по уравнению (II). Следовательно, остаток CO_2, поглощенный раствором NaOH, составил 0,1 моль.

Вычислим массу раствора NaOH: 1,33 г/см^3·20 см^3 = 26,6 г. Найдем количество NaOH в растворе: 26,6·0,3 ≈ 8 г или 8/40 = = 0,2 моль NaOH.

CO_2 может реагировать с NaOH по реакциям:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 \qquad (III)$$

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (IV)$$

0,1 моль 0,2 моль 0,1 моль

(10,6 г)

Учитывая количество поглощенного CO_2 (0,1 моль) раствором, содержавшим 0,2 моль NaOH, определяем, что реакция протекала по уравнению (IV), т. е. с образованием карбоната натрия. Вычислим массу раствора Na_2CO_3: 26,6 + 4,4 г = 31 г. Найдем концен-

р-р NaOH CO_2

трацию соли: $10{,}6 \cdot 100/31 \approx 34{,}2\%$.

Задача 9. В раствор сульфата меди погрузили железную пластинку массой 20 г. Через некоторое время ее вынули, промыли и высушили. Ее масса оказалась равной 21,5 г. Сколько граммов железа растворилось, а меди выделилось из раствора?

Р е ш е н и е. Напишем уравнение реакции:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

56 63,5

Определим увеличение массы железной пластинки после реакции: 21,5 — 20 = 1,5 г. Из уравнения реакции следует, что 56 г Fe при растворении дают прирост массы пластинки на 63,5 — 56 = = 7,5 г. Найдем, сколько граммов железа растворилось, если увеличение массы железной пластинки составило 1,5 г:

56 г Fe — 7,5 г увеличения массы

x_1 г Fe — 1,5 г » »

$$x_1 = \frac{56 \cdot 1{,}5}{7{,}5} = 11{,}2 \text{ г Fe}$$

Найдем, сколько выделилось меди на пластинке:

56 г Fe — 63,5 г Cu

11,2 г Fe — x_2 г Cu

$$x_2 = \frac{11{,}2 \cdot 63{,}5}{56} = 12{,}7 \text{ г Cu}$$

Задача 10. Восстановили водородом 19,9 г оксида металла (II) и получили 15,64 г чистого металла. Какой взят оксид металла? Какой израсходован объем водорода (условия нормальные)?

Р е ш е н и е. Напишем уравнение реакции:

$$MeO + H_2 = Me + H_2O$$

Обозначим моль металла через x г. Тогда

(x + 16) г MeO образуют x г Me

19,9 г MeO » 15,64 г Me

Отсюда $19{,}9\ x = (x + 16)\,15{,}64$; $x = 58{,}7$ (Ni). Следовательно, взят оксид никеля NiO.

Найдем объем израсходованного водорода по уравнению реакции:

$$\begin{array}{l} 74{,}7\text{ г NiO} - 22{,}4\text{ л} \\ 19{,}9\text{ г NiO} - x\text{ л} \end{array} \qquad x = \frac{19{,}9 \cdot 22{,}4}{74{,}7} \approx 6\text{ л } H_2$$

Задача 11. Закончить составление уравнений следующих ядерных превращений:

а) Радиоактивный изотоп рубидия $^{87}_{37}Rb$ претерпевает β-распад.

б) При бомбардировке изотопа алюминия $^{27}_{13}Al$ ядрами гелия образуется радиактивный изотоп фосфора $^{30}_{15}P$.

в) При бомбардировке изотопа серы $^{32}_{16}S$ дейтронами $^{2}_{1}D$ образуются нейтроны $^{1}_{0}n$.

Решение. а) β-частица имеет отрицательный заряд — 1 и потеря ее атомом $^{87}_{37}Rb$ приводит к увеличению заряда его ядра на единицу. Масса атома при этом практически не изменяется. Уравнение имеет вид: $^{87}_{37}Rb = \beta + {}^{87}_{38}Sr$.

б) Исходя из условия задачи $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{30}_{15}P + \ldots$ и закона сохранения массы, при реакции дополнительно образуется частица с массой, равной 1, и нулевым зарядом — нейтрон $^{1}_{0}n$. Уравнение имеет вид: $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He = {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$.

в) Исходя из условия задачи $^{32}_{16}S + {}^{2}_{1}D = {}^{1}_{0}n + \ldots$, находим, что масса образующейся частицы равна 33, а ее заряд 17 (изотоп хлора). Уравнение имеет вид: $^{32}_{16}D + {}^{2}_{1}D = {}^{1}_{0}n + {}^{33}_{17}Cl$.

Задача 12. Вычислить $\Delta H°$ реакции восстановления ZnO углем с образованием CO ($ZnO + C = Zn + CO$), если $\Delta H°_{ZnO}$ и $\Delta H°_{CO}$ соответственно составляют — 348 и —110 кДж/моль. Определить характер реакции — экзо- или эндотермический?

Решение. Принимая значения $\Delta H°$ простых тел равными нулю, находим $\Delta H°$ реакции:

$$\Delta H° = \Delta H°_{CO} - \Delta H°_{ZnO} = -110 + 348 = 238\text{ кДж}$$

Реакция эндотермическая.

Задача 13. Сколько килоджоулей выделится при сжигании 38 г сероуглерода по реакции $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$, если его теплота образования $\Delta H° = 62{,}7$ кДж/моль, а теплоты образования CO_2 и SO_2 составляют соответственно —393 и —297 кДж/моль.

Решение. 38 г CS_2 составляют 0,5 моль ($M_{CS_2} = 76$ а. е. м.). Из уравнения реакции находим, что при сгорании 0,5 моль CS_2 образуются 0,5 моль CO_2 и 1 моль SO_2. Тепловой эффект реакции составит: $\Delta H°_{\text{реакции}} = -393 \cdot 0{,}5 - 297 - 62{,}7 \cdot 0{,}5 = -524{,}8$ кДж.

Задача 14. Вычислить $\Delta H°$ реакции восстановления диоксида углерода горящей магниевой лентой ($2Mg + CO_2 = 2MgO + C$), если значение $\Delta H°$ CO_2 и MgO соответственно равны —393 и —611 кДж/моль.

Решение. $\Delta H°$ реакции составит $-611 \cdot 2 - (-393) = -829$ кДж.

Задача 15. Вычислить $\Delta H°$ реакции восстановления водяного пара окисью углерода ($H_2O + CO = H_2 + CO_2$), если значения $\Delta H°$ H_2O (пар), CO и CO_2 соответственно составляют —242, —110 и —393 кДж/моль.

Решение. $\Delta H°$ реакции: $-393 - (-242 - 110) = -41$ кДж/моль.

Задача 16. Вычислить теплоту перехода графита в алмаз, исходя из следующих данных:

$$C\ (гр.) + O_2 = CO_2; \quad \Delta H° = -393{,}5\ кДж/моль \qquad (1)$$

$$C\ (ал.) + O_2 = CO_2; \quad \Delta H° = -395{,}4\ кДж/моль \qquad (2)$$

Решение. Вычитая из первого уравнения второе, находим:

$-393{,}5 + 395{,}4 = 1{,}9$ кДж, или $C\ (гр.) = C\ (ал.) + 1{,}9$ кДж

Задача 17. Во сколько раз следует увеличить

а) концентрацию CO в системе $2CO = CO_2 + C$, чтобы скорость реакции возросла в 4 раза?

б) концентрацию водорода в системе $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз?

в) давление в системе $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$, чтобы скорость образования NO_2 возросла в 10^3 раз?

Решение. а) Так как скорость реакции пропорциональна концентрации CO, возведенной во вторую степень, $v = k[CO]^2$, то для увеличения скорости в 4 раза достаточно увеличить концентрацию CO в 2 раза.

б) Рассуждая подобным образом, находим, что для увеличения скорости реакции образования аммиака в 100 раз достаточно увеличить концентрацию водорода в $\sqrt[3]{100}$, т. е. в 4,64 раза.

в) Увеличение давления в системе, содержащей газ или смесь газов, равнозначно увеличению концентрации газа или каждого газа смеси газов во столько же раз. Скорость реакции $v = k[NO]^2[O_2]$ в системе пропорциональна третьей степени концентрации газов, следовательно, для увеличения v в 1000 раз достаточно увеличить давление в $\sqrt[3]{1000}$, т. е. в 10 раз.

Задача 18. Исходные концентрации CO и паров воды в системе $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ составили каждая 0,03 моль/л. Равновесная концентрация CO_2 оказалась равной 0,01 моль/л. Вычислить равновесные концентрации CO, H_2O и H_2 и константу равновесия.

Решение. Из уравнения реакции видно, что равновесная концентрация H_2 также составляет 0,01 моль/л, а равновесные концентрации CO и паров воды равны, каждая порознь, по $0{,}03 - 0{,}01 = 0{,}02$ моль/л. Константа равновесия системы:

$$K = [CO_2][H_2]/[CO][H_2O] = 0{,}01 \cdot 0{,}01/0{,}02 \cdot 0{,}02 = 0{,}25$$

Задача 19. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ составили: $[SO_2] = 0{,}04$ моль/л, $[O_2] = 0{,}06$ моль/л и $[SO_3] = 0{,}02$ моль/л. Определить константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2.

Р е ш е н и е. Константа равновесия:

$$K = [SO_3]^2/[SO_2]^2\,[O_2] = 0{,}02^2/0{,}04^2 \cdot 0{,}06 = 4{,}17$$

Из уравнения реакции видно, что образованию 0,02 моль/л SO_3 отвечает столько же молей SO_2, следовательно, исходная концентрация SO_2 составляла $0{,}04 + 0{,}02 = 0{,}06$ моль/л. Из уравнения той же реакции видно, что образованию 0,02 моль SO_3 отвечает израсходование 0,01 моль O_2, следовательно, исходная концентрация O_2 составляла $0{,}06 + 0{,}01 = 0{,}07$ моль/л.

Задача 20. В системе $2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$ исходные концентрации NO и Cl_2 составили соответственно 0,5 и 0,2 моль/л, а к моменту достижения равновесия прореагировало 20% NO. Вычислить константу равновесия.

Р е ш е н и е. Равновесная концентрация NO составила

$$0{,}5 - 0{,}5 \cdot 0{,}2 = 0{,}4 \text{ моль/л}$$

где $0{,}5 \cdot 0{,}2$ — это число прореагировавших молей NO.

Из уравнения реакции видно, что убыль концентрации Cl_2 в 2 раза меньше убыли концентрации NO и составляет 0,05 моль/л, а равновесная концентрация хлора равна $0{,}2 - 0{,}05 = 0{,}15$ моль/л. Равновесная концентрация NOCl отвечает числу прореагировавших молей NO, т. е. $0{,}5 \cdot 0{,}2$ моль/л. В таком случае

$$K = [NOCl]^2/[NO]^2\,[Cl_2] = 0{,}1^2/0{,}4^2 \cdot 0{,}15 = 0{,}415$$

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро 21, 203
Агладзе Р. И. 482
Аристотель 11, 14
Аррениус 181, 211, 220

Баландин А. А. 170
Бекетов Н. Н. 163
Беккер 41
Бертло 153
Берцелиус 21, 360
Бор 47, 48, 49, 52
Боте 41
Бройль де 49, 52, 54

Вааге 162
Вант-Гофф 24, 181, 203, 208, 210
Верещагин Л. Ф. 344
Вернер 374, 379, 381
Винклер 453

Гельман А. Д. 450
Гейзенберг 41, 52
Гей-Люссак 20, 203
Гесс 154, 158
Гульдберг 162

Дальтон 14, 18
Даниэль 246
Деберейнер 81
Девиссон 52
Демокрит 14
Джермер 52
Дюлонг 133

Жансен 501

Зоммерфельд 50

Иваненко Д. Д. 41

Каблуков И. А. 182
Кавендиш 501
Касаточкин В. И. 347
Кистяковский В. А. 182
Клапейрон 22, 203
Клечковский В. М. 61, 69, 70
Коршак В. В. 346
Крот Н. Н. 450
Курбатов В. Я. 78

Лавуазье 16
Ле Шателье 175
Локьер 501
Ломоносов М. В. 14, 16, 367, 388
Лондон 128
Льюис 91

Мейер Л. 82
Менделеев Д. И. 11, 22, 40, 75, 78—86, 181, 182, 203, 453, 481
Меншуткин Н. А. 84

Некрасов Б. В. 385
Ноддак 75
Ньюлендс 81

Оствальд 181, 223

Паули 62
Перье 481
Планк 48
Полинг 107, 385
Прянишников Д. Н. 330
Пти 133

Рамзай 501, 502
Рауль 24, 204—208, 210
Резерфорд 40, 41
Релей 501

Сегре 481
Семенов Н. Н. 168, 257
Сиоридзе Г. Я. 482
Сладков А. М. 347
Слейтер 107
Содди 43
Столетов А. Г. 51

Тартаковский П. С. 52

Фарадей 210, 243
Фаянс 43
Ферсман А. Е. 84

Хунд 68

Чедвиг 41
Чугаев Л. А. 374, 383

Шанкуртуа де 81
Шредингер 54—56

Эйнштейн 9, 48, 52

Якоби Б. С. 245, 246

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 348
Адсорбенты 347
Адсорбция 170, 348
Азот 306—309, 311, 317—320, 323
Азотистая кислота 318
Азотистый ангидрид 318
Азотная кислота 320—324
Азотный ангидрид 320
Аккумуляторы 248—250
Актиний 439—441
Актиноидное сжатие 75, 451
Актиноиды 439, 447 сл.
Акцептор 100, 313, 385
Алебастр 294
Алитирование 438
Аллотропические модификации 12
Аллотропия 12
Алмаз 12, 343—345, 350
Алюминий 432—438
Амальгамы 428
Америций 447 сл.
Аметист 363
Амиды 311, 312
Аммиак 310—317, 333
Аммиакаты 313, 332, 333, 429
Аммиачная вода 333
Аммиачная селитра 332, 333
Аммоналы 317
Аммоний 313, 317, 333
Аммофос 332, 334
Англезит 458
Анионы 211, 216
Анод(ы) 239, 242, 243
Антимонит 334
Антихлор 290
Антрацит 347
Апатит 259, 327, 332
Арагонит 426
Аргон 501 сл.
Арсенаты 336, 338
Арсениды 335
Арсениты 336
Арсенопирит 334, 335, 490
Арсин 335
Асбест 367
Ассоциация, скорость 222
Атом
возбужденный 49, 94—96
Атом
модель см. Модель атома
нормальный 49
строение 40 сл.
электронное 65—68, 72, 73, 94—97
энергия электронных уровней 59—61
Атомная масса 15, 16
Атомная теплоемкость 133
Атомные радиусы 73
Аурипигмент 334

Баббиты 340, 427, 459
Бадделеит 462
Барий 281, 419, 421, 426, 427
Барит 426
Белая жесть 458
Белая свинцовая руда 458
Берилл 426
Бериллий 419—422, 426
Берклий 447 сл.
Берлинская лазурь 487
Бертолетова соль 265, 269
Бертоллиды 19
Бетон 368
Бихроматы 471
Благородные газы 501 сл.
Бокситы 436
Бор 342, 368 сл.
Бораны 371
Бораты 372
Бориды 370
Борная кислота 368, 371, 372
Борный ангидрид 369
Бороводородные топлива 371
Бороводороды 371
Бром 254 сл., 269
Броматы 268
Бромиды 263, 269
Бромистоводородная кислота 258, 263
Бромная вода 256
Бромная кислота 268
Бромноватая кислота 267
Бромноватистая кислота 258, 267
Бромоводород 262
Бронза 418, 459
Бура 368, 372, 373

Валентность 92
Ванадаты 466, 467
Ванадиевая кислота 467
Ванадий 464 сл.
Ванадил 466
Ванадиты 466
Вандерваальсовы силы 128, 183
Вещество(а)
диамагнитные 114
изоморфные 13
парамагнитные 114
постоянного состава 18
простое 11
ферромагнетики 114
Взаимодействие
донорно-акцепторное 385, 415, 416
ион-дипольное 213
межмолекулярное, силы 127, 128
Висмут 306, 334, 338—340
Висмутаты 339
Висмутин 334, 338
Висмутовые кислоты 339
Витерит 426
Вода 186, 187, 271, 275—279
в твердом состоянии 188, 278
жесткая 424
кристаллизационная 182
мягкая 424
Водород 251—254
атомарный 253, 254, 323
многосернистый 287
пероксид 279—281
степень окисления 25, 253
Водородный показатель 227
Водяной газ 252, 354
Возгонка 255
Воздушный газ 354
Волновая функция 54—56
Вольфрам 467 сл.
Вольфраматы 470, 472
Вольфрамит 473
Вольфрамовая кислота 472
Восстановитель(и) 145, 199
Восстановление 136
Вульфенит 473

Гадолиний 442 сл.
Галенит 395, 458
Галит 259, 395
Галлий 432—435, 438
Галогенангидриды 38, 39
Галогеноводородные кислоты 262
Галогеноводороды 261
Галогены 254 сл.
летучесть 255
получение 260
применение 268
растворимость 256
степень окисления 258
токсичность 256
Гальванопластика 245
Гальваностегия 245
Гафний 459 сл.
Гексагидроксогерманаты 454
Гексагидроксоскандаты 440
Гексагидроксостаннаты 456
Гелий 501 сл.
Гематит 490
Генератор 354
Генераторный газ 354
Германа 454
Германид магния 454
Германий 452 сл.
Герсдорфит 490
Гибридизация орбиталей 106—111, 385
Гидразин 312
Гидратация 182, 213
Гидратированные ионы 213—216
Гидроарсенат кальция 338
Гидрогенизация 252, 253
Гидрокарбонаты 333, 343, 358, 359
Гидроксиды 27, 33, 218, 219
Гидроксиламин 312
Гидроксильный показатель 228
Гидроксоалюминаты 434
Гидроксогаллаты 434
Гидроксоиндаты 434
Гидроксокадматы 429
Гидроксосоли 36
Гидроксоцинкаты 429
Гидролиз солей 232—238
Гидросоли 35
Гидросульфаты 294
Гидросульфиды 286
Гидросульфиты 289
Гидрофосфаты 329, 332, 333
Гипосульфит 290
Гипофосфит натрия 328
Гипохлориты 264, 269
Гипс 294
Глет 254, 259, 457
Гольмий 442 сл.
Графит 12, 345, 346

Давление
осмотическое 202
парциальное 161
Дальтониды 18
Двумышьяковая кислота 336
Двусурьмяная кислота 339
Двухромовая кислота 471
Дейтерий 252
Дейтроны 46
Десорбция 348
Диаммофос 332, 334
Дигидрофосфат аммония 332
Дигидрофосфат кальция 332
Диполь 97
Дипольный момент 97, 111
индуцированный 128
Диспрозий 442 сл.
Диссоциация
вторичная 377
константа 222, 223
механизм 212
первичная 377
скорость 222
степень 219, 220
кажущаяся 221
ступенчатая 224—226
Диффузия 200
Дициан 351
Диэлектрическая проницаемость 214
Доломит 343
Доменная печь 491
Донор 100, 313
Дуралюмин 437
Дым 511

Европий 442 сл.

Железистосинеродистая кислота 487
Железная кислота 487
Железный колчедан 287, 395, 490
Железный купорос 295, 495
Железный шпат 490
Железняки 466, 490
Железо 293, 322, 484 сл.
Железобетон 368
Железосинеродистая кислота 487
Желтая кровяная соль 487
Желтая свинцовая руда 473
Желтый крон 474
Желтый пигмент 459
Жесткость воды 424, 425
Жженая магнезия 427

Закономерность диагональная 75
Закон(ы)
Авогадро 21—24, 203
Вант-Гоффа 24, 203, 208, 210, 211
Гесса 154, 155, 158—160
действия масс (закон скорости) 162, 163
кратных отношений 17
объемных отношений (Гей-Люссака) 20—24, 203
периодический Д. И. Менделеева 80—86
постоянства состава 18
разбавления (разведения) Оствальда 223
Рауля 24, 204—208, 210, 211
сохранения массы вещества 16
эквивалентов 20
электролиза 244
Золото 413 сл.
Зоны энергетические 129—132

Известково-аммиачная селитра 332, 333
Известняк 343, 423
Излучение 9
Изобары 42
Изоляторы 131, 132
Изомерия комплексных соединений 381, 382
Изомеры 24
Изоморфизм 13
Изоморфная сокристаллизация 13
Изотопы, устойчивость 42, 86
Ильменит 462
Имиды 311
Ингибиторы коррозии 483
Индий 432 сл.
Индийская селитра 324
Индикаторы 228
Индукция 128
Инертные газы 502
Интерметаллические соединения 398, 438
Инфузорная земля 364
Иод 254 сл., 312
Иодаты 268
Иодиды 263, 269
Иодистоводородная кислота 263
Иод-крахмальная реакция 259
Иодная вода 256

Иодная кислота 268
Иодноватая кислота 267, 268
Иодноватистая кислота 267
Иодоводород 262
Ион
аммония 313
гидроксония 215
комплексный 375, 415, 416, 487
центральный 375
Ионизация
потенциал см. Потенциал ионизации
энергия 75
Ионное произведение воды 226
Ионные пары 221
Иридий 496 сл.
Иттербий 442 сл.
Иттрий 439—441

Кадмий 427 сл.
Кадмопон 432
Каинит 332, 333
Калаверит 417
Калий 272, 324, 332, 333, 407—413, 479
Калий гексацианоферрат(II) 487
Калий гексацианоферрат(III) 487
Калийная селитра 332
Калифорний 447 сл.
Кальциевая селитра 323
Кальций 294, 322, 333, 419, 421, 423—426
Кальцинированная сода 412
Кальцит 426
Каолинит 367
Карбамид 333
Карбамидоформ 333
Карбиды 352
Карбин 347
Карбонаты 358, 359
Карбонилы 354
Карборунд 361
Карналлит 259, 332, 333, 395
Касситерит 394, 458
Катализ 169
Катализаторы 168—172, 178
Катиониты 425
Катионы 211, 216
Катод 239
Каустическая сода 412
Квантовое число
главное 50, 56
магнитное 58
Квантовое число
орбитальное 56—58
спиновое 59
Кварц 13, 363
Квасцы 294, 295, 374, 438, 474
Керамика 367
Киноварь 430
Кислород 270 сл.
атомарный 264
получение 272
степень окисления 271
Кислота(ы) 29—32, 217
Кобальт 484 сл.
Кобальтин 490
Кобальтовый блеск 490
Колумбит 466
Колчеданы 287, 335, 395, 417, 490
Комплексные соединения 374 сл., 415, 416, 487, 498
изомерия см. Изомерия комплексных соединений
номенклатура 379
хелатные 384
Константа
гидролиза 238
диссоциации 222, 223
криоскопическая 207
неустойчивости 377
равновесия 173
скорости 163
устойчивости 377
эбуллиоскопическая 207
Константан 495
Концентрация(и)
взаимный переход 195, 196
процентная 190—192
равновесные 173
эквивалентная 195—198, 200
Координационное число 375
Координационные соединения см. Комплексные соединения
Коррозия
химическая 399
электрохимическая 400—403
Костяная мука 330
Коэффициент
растворимости 188
температурный 165
Красная кровяная соль 487
Кремневодороды 362
Кремнезем 13, 363, 364

Кремнеорганические соединения 362
Кремниевые кислоты 364
Кремний 342, 360 сл.
Криолит 259, 436
Криптон 501 сл.
Кристаллическая сода 412
Кристаллогидраты 294
Кристобалит 13, 363
Ксенат бария 504
Ксенон 501 сл.
Ксеноноватая кислота 504
Ксеноноватый ангидрид 505
Ксеноновая кислота 504
Куперит 499
Купоросное масло 292
Купоросы 294, 295, 418, 495
Курчатовий 450
Кюрий 447 сл.

Лантан 439—441
Лантаноидное сжатие 74, 443
Лантаноиды 439 сл.
Латунь 397, 418, 431
Легирование 404
Лигандность 378
Лиганды 375, 380, 383
Лимонит 490
Литий 407 сл.
Литопон 427
Лоуренсий 447 сл.
Лужение 458
Лютеций 442 сл.

Магналий 426, 437
Магнезит 343, 395
Магнетит 394, 490
Магний 419, 421, 426
Магнитный железняк 490
Магнитный момент 114, 115
Малахит 343, 395, 417, 418
Манганаты 478, 479
Марганец 475 сл.
Марганцоватистая кислота 478
Марганцовая кислота, ангидрид 478
Марганцовистая кислота 477, 478
Мартеновская печь 493
Масса 9
  атомная, единица 15, 16
  молекулярная 16, 22, 24
  мольная 17, 22
  эквивалентная 20
Медный блеск 417
Медный колчедан 395, 417
Медный купорос 295, 418
Медь 413 сл.
Мел 343, 359, 423
Мельхиор 418
Менделевий 447 сл.
Метаборная кислота 372
Металлы 388 сл.
  благородные 392
  выделение из руд 394—397
  диамагнитные 389
  коррозия 399—407
  мера активности 392
  парамагнитные 389
  платиновые 496
  ферромагнитные 389
  щелочные 407 сл.
Метамышьяковая кислота 336
Метамышьяковистая кислота 336
Метасурьмяная кислота 339
Метасурьмянистая кислота 338
Метафосфорная кислота 329
Метод(ы)
  валентных связей (МВС) 92, 98—101, 117
  выделения металлов из руд 396, 397
  защиты от коррозии 405, 406
  молекулярных орбиталей (МО) 117—127
  полуреакций (электронно-ионный) 147—151
  электронного баланса 146
  электронного удара 76
Минеральные удобрения 330—334
Многосернистые водороды 287
Многосернистые соединения 287
Модель атома
  Бора 47—51
  вероятностная 53
  оболочечная 86
  планетарная 40—42
Молекула(ы)
  активированные 165
  неполярные 103, 111, 128
  полярные 111, 128
Молекулярная масса 16, 22, 24
Молибдаты 472
Молибден 467 сл.
Молибденит 472
Молибденовая кислота 472
Молибденовый блеск 472
Моль, объем 17, 22

Мольная масса 17, 22
Моляльность 207
Молярность 195
Монацитовые пески 448
Моногидрат 292
Монокс 363
Мочевина 333
Мрамор 343, 359, 423
Мусковит 367
Мышьяк 306, 334—337
Мышьяковая кислота 336
Мышьяковистая кислота 336
Мышьяковый колчедан 335, 490

Надкислоты 297
Надсерная кислота 297
Настуран 448
Натриевая селитра 333
Натрий 269, 319, 333, 407 сл.
Нашатырный спирт 311
Нейзильбер 431
Нейтроны 41
Неодим 442 сл.
Неон 501 сл.
Нептуний 447 сл.
Нефелин 327, 436
Неэлектролит(ы) 24, 210
Никелево-мышьяковый блеск 490
Никелин 490, 495
Никель 484 сл.
Ниобий 464 сл.
Нитраты 317, 324, 332, 333
Нитриды 311, 312
Нитриты 319, 324
Нитрофоска 332
Нихром 474
Нобелий 447 сл.
Номенклатура соединений 28 сл.
Норвежская селитра 322, 324
Нормальность см. Концентрация эквивалентная
Нуклоны 42, 86

Огнеупорный кирпич 438
Озон 274
Озонатор 274
Окисление 136
Окислитель(и) 136, 145, 199
Оксиды 27 сл.
Оксиликвиты 274
Олеум 292, 298
Олово 452 сл.
Оловянная кислота 455
Оловянная чума 455
Оловянный камень 458
Орбиталь(и) 55
  атомные 106—110
  гибридные 107
  молекулярные 118—127
  формы 56
Ориентация полярных молекул 213
Ортоборная кислота 370, 371
Ортоклаз 367
Ортомышьяковая кислота 336
Ортомышьяковистая кислота 336
Ортосурьмяная кислота 339
Ортотеллуровая кислота 304
Ортофосфорная кислота 329
Осмий 496 сл.
Осмометр 200
Осмос 201
Основание 33, 217
Отэнтит 448
Охрана атмосферного воздуха 296
Очистка
  газообразная промышленных выбросов 511
  промышленных сточных вод 512

Палладий 496 сл.
Пеноалюминий 437
Пеностекло 367
Пергидроль 281
Перенапряжение 241
Период 78
Периодаты 268
Периодическая система элементов, структура 78—80
Перксенат натрия 504
Перманганаты 272, 478, 479
Пероксид 279—281, 298, 410, 412
Перренаты 481
Перрутенат калия 497
Персульфаты 298
Перхлораты 266, 269
Пирекс 366
Пирит 287, 295, 395, 490
Пиролюзит 394, 481
Пиросерная кислота 298
Пирофосфорная кислота 329
Питьевая сода 412
Плавиковая кислота 261, 262
Платина 496 сл.
Платиновые металлы 496—500

Платинохлористоводородная кислота 497
Плутоний 447 сл.
Плюмбан 457
Плюмбид магния 457
Победит 475
Поваренная соль 395, 412
Повеллит 473
Полевой шпат 367
Поливанадистая кислота 466
Поликремниевые кислоты 364
Полиморфизм 12
Полисульфиды 287
Полоний 407 сл.
Полупроводники 131, 132
Поляризуемость 113
Поляризующее действие 113
Порох 324
Постулаты Бора 48
Поташ 333, 359
Потенциал
изобарно-изотермический (изобарный) см. Энергия Гиббса
ионизации 76—78, 124—126
электродный, стандартный 138—141, 392
Правило
Дюлонга-Пти 133
Клечковского 61, 69, 70
смещения при радиоактивном распаде 43
Хунда 68
циклов 383
Празеодим 442 сл.
Преципитат 330, 333
Принцип
Бертло 153
Ле Шателье 175—179
насыщаемости 98
неопределенности Гейзенберга 52
Паули 62
Прометий 442 сл.
Протактиний 447 сл.
Протон 41

Радий 419
Радикалы 99
Радиоактивность 42, 46
Радон 501 сл.
Растворимость 185, 188
Раствор(ы) 180 сл.
изотонические 203
Раствор(ы)
насыщенный 188
ненасыщенный 189
пересыщенный 189
твердые 13
электролитов 210 сл.
Рауттопаз 363
Реакция(и)
диспропорционирования 452
изобарные 154
изохорные 154
ионные 229—232
необратимые 172, 230—232
обратимые 172, 229
окислительно-восстановительные 135 сл.
параллельные 265
порядок 164
скорость 161 сл.
тепловой эффект см. Тепловой эффект реакции
цепные 168, 257
Чугаева 383
экзотермические 16, 154
эндотермические 16, 154
ядерные 45
Реальгар 334
Редкоземельные элементы 441
Рениевая кислота 480
Рений 475 сл.
Родий 496 сл.
Ртуть 427—492
Рубидий 407 сл.
Руда 394—397
Рутенат калия 497
Рутений 496 сл.
Рутил 394, 462
Ряд напряжений 138—143, 392, 393

Сажа 347, 350
Самарий 442 сл.
Свинец 452 сл.
Свинцовый блеск 395, 458
Свойства
веществ 10, 19, 114
света 51
частиц 52
Связь
металлическая 129
химическая см. Химическая связь
Селен 270, 300—305
Селениды 303

Селенистая кислота 300, 303
Селеновая кислота 304
Селеноводород 271, 302
Селеноводородная кислота 302
Селитры 322, 324, 332, 333
Сера 270, 281 сл.
Серебро 413—419
Серная кислота 292
  применение 295
  производство
    контактный метод 297
    нитрозный метод 296
Серная печень 287
Сернистая кислота 288
Сернистый газ 287
Серноватистая кислота 290
Серный ангидрид 291
Сероводород 271, 284
Сероводородная вода 286
Сероводородная кислота 286
Сероуглерод 351
Сидерит 343, 395, 490
Силаны 362
Силикагель 365
Силикаты 364, 365
Силициды 361
Силумины 361
Сильванит 417
Сильвин 259, 332, 395
Сильвинит 333
Синильная кислота 351
Скандат 440
Скандий 439—441
Слюда калиевая 367
Смесь 13
Смешанные кристаллы 13
Смитсонит 430
Сода 358, 359, 412
Соединение(я)
  интерметаллические 398
  классы 27
  переменного состава 18
  химическое 11, 13
Соли 33 сл.
  двойные 294, 372
  диссоциация 218
  растворимость 184
Сольватация 183
Соляная кислота 258, 262, 268
Сорбция 348
Сперриллит 499
Сплавы 397
Сродство к электрону 78
Сталинит 367
Сталь(и) 493—495
Станнид кальция 455
Станнан 455
Стекло(а) 365—367, 446
Степень окисления элементов 25, 26
Стехиометрия 14
Стибин 338
Стоячая волна 54
Стронцианит 426
Стронций 419 сл.
Сублимация 255
Сулема 432
Сульфаны 287
Сульфаты 294, 317, 333
Сульфиды 286
Сульфиты 289
Сульфонитрат 333
Суперфосфат двойной 330, 333
Сурик 457
Сурьма 306, 334, 338—340
Сфалерит 395, 430

Таллий 432 сл.
Тальк 364, 426
Тантал 464 сл.
Танталит 466
Твердые растворы 13
Теллур 270, 300, 303—305
Теллуриды 303
Теллуристая кислота 303
Теллуровая кислота 304
Теллуроводород 271, 302
Теория
  валентных связей 385
  координационная 374
  мультиплетная гетерогенного катализа 170
  протонно-нейтронная 41
  электролитической диссоциации 211
Тепловой эффект реакции 153—155, 158, 159, 166
Теплоемкость 277
Теплосодержание см. Энтальпия
Теплота
  гидратации 213
  образования 158
  растворения, молярная 183
  сгорания 159
Тербий 442 сл.
Тетраборат натрия 372
Тетраборная кислота 372
Тетрагидроксостаннат натрия 456

Тетрагидроксостаннит натрия 456
Тетратионат натрия 291
Тетрахлорметан 351
Технециевая кислота 480
Технециевый ангидрид 480
Технеций 475, 480—483
Тиоарсенат аммония 337
Тиоарсенит аммония 337
Тиомышьяковая кислота 337
Тиомышьяковистая кислота 337
Тиосерная кислота 290
Тиосульфаты 290
Тиосурьмяная кислота 340
Тиосурьмянистая кислота 340
Титан 459—463
Титано-магнетиты 466
Торианит 448
Торий 447 сл.
Торит 448
Тортвейтит 441
Трепел 364
Тридимит 363
Тритий 252
Тулий 442 сл.
Туман 511
Турнбуллева синь 487

Углекислый газ 343, 355—357
Углерод 342
  оксиды 343, 350, 352—355
  технический 350
  четыреххлористый 351
Уголь 343, 347, 349, 350
Угольная кислота 357
Угольный ангидрид 355—357
Уравнение
  Бора 49
  Гейзенберга 53
  Клапейрона — Менделеева 22, 203
  термохимическое 154
  Шредингера 54—56, 60
  Эйнштейна 48, 52
Уран 447 сл.
Урановая обманка 448
Урановая смолка 448
Утилизация отходов 513

Фарадей 244
Фермий 447 сл.
Ферраты 487
Ферриты 486
Ферромарганец 482
Феррохром 473
Ферроцерий 446
Фиксажная соль 290
Флюорит 259, 261, 426
Флюсы 492
Фосген 353
Фосфаты 329, 332
Фосфиды 326
Фосфин 327, 328
Фосфиты 329
Фосфор 306, 325 сл.
Фосфористая кислота 328
Фосфоритная мука 330, 333
Фосфориты 327, 332
Фосфорная кислота 329
Фотоэффект 51
Франций 407 сл.
Фтор 254 сл., 268, 312
Фториды 263
Фтороводород 261, 262, 268

Халькозин 417
Халькопирит 395, 417
Хелатный эффект 384
Химическая связь
  влияние гибридизации 109—111
  в методе МО 117 сл.
  водородная 116, 117
  дативная π-связь 387
  длина 97
  донорно-акцепторная 387
  ковалентная 91
  кратность 97
  механизмы образования 98—101
  направленность 105, 106, 108
  пи-связь 104
  полярность 97, 103,
  сигма-связь 104
  схема образования 92
  тип разрыва 103
  энергия 93
Химические источники электрического тока 245—250
Химическое равновесие, сдвиг 173—179
Хладоны 268
Хлор 254 сл., 312
Хлорангидрид серной кислоты 288
Хлораты 265, 272
Хлориды 258, 263, 269, 317, 333, 339, 412
Хлористая кислота 266

Хлористый сульфурил 288
Хлорит 266
Хлорная вода 256
Хлорная известь 264, 269
Хлорная кислота 266
Хлорноватая кислота 265
Хлорноватистая кислота 258
ангидрид 264
Хлороводород 257, 262, 269
Хром 467 сл.
Хроматы 471, 474
Хромистый железняк 395, 471, 472
Хромит см. Хромистый железняк
Хромиты 470
Хромовая кислота 471
Хромовые квасцы 474
Хромовый ангидрид 470
Хромпик 471, 474
Хрусталь 363, 459

Царская водка 323, 415, 416
Цезий 407 сл.
Целестин 426
Цемент 368
Церий 441 сл.
Церуссит 458
Цианамид кальция 314, 333
Цианиды 351
Циановодород 351
Цинк 427—431
Цинковая обманка 395, 430
Цинковый шпат 430
Цинкокадмопон 432
Циркон 462
Цирконаты 461
Цирконий 459—463
Цирконил 462
Циркуляционный процесс 316

Чилийская селитра 324
Число(а)
Авогадро 21
квантовые 50, 56—59, 63
координационное 375
магические 86
Чугун(ы) 490, 493, 494

Шамот 438
Шеелит 473
Шлаки 492, 514
Шпатовый железняк 395
Штольцит 473

Щелочи 33, 410, 421
Щелочноземельные металлы 419
Щелочные металлы 407 сл.
гидриды 409
гидроксиды 410
оксид 410
пероксиды 410
получение 411
применение 411, 412
сульфиды 408
химическая активность 409

Эйнштейний 447 сл.
Экамарганец 481
Экасилиций 453
Эквивалент 20, 192—195, 199
Эквивалентная масса 20, 192, 193
Электрическая проводимость 222
Электрод, стандартный водородный 139
Электродвижущая сила (э. д. с.) 247
Электродные потенциалы 392
Электролиз 238 сл.
Электролит(ы) 181, 210 сл.
Электрон 426
Электроотрицательность 101—103
Электрохимический эквивалент 244
Элемент(ы) гальванические
Даниэля — Якоби 246, 248
с инертным электродом 248
с расходуемым (активным) электродом 248
Элемент(ы) химические 11
переходные 70
распространенность 87—90
Энергетические зоны см. Зоны энергетические
Энергия
активации 166—168
внутренняя 155
Гиббса 156—158
ионизации 75
связи 93, 167

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Введение 5

§ 1. Роль химии в развитии важнейших отраслей промышленности и сельского хозяйства 5
§ 2. Основные понятия химии 8
§ 3. Стехиометрические законы с позиций атомно-молекулярного учения 14
§ 4. Степени окисления элементов. Классы неорганических соединений. Номенклатура 25

Глава I. **Строение атома. Периодическая система и периодический закон Д. И. Менделеева** 40

Строение атома 40
§ 5. Планетарная модель атома 40
§ 6. Радиоактивность. Ядерные реакции 42
§ 7. Модель атома Бора 47
§ 8. Корпускулярно-волновые свойства микромира 51
§ 9. Многоэлектронные атомы 60

Периодические свойства химических элементов 72
§ 10. Электронное строение атомов 72
§ 11. Атомные радиусы 73
§ 12. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону . . . 75
§ 13. Структура периодической системы Д. И. Менделеева . . 78
§ 14. История открытия периодического закона 80
§ 15. Значение периодического закона 84
§ 16. «Оболочечная» модель ядра атома и устойчивость изотопов 86
§ 17. Распространенность химических элементов на Земле . . . 87

Глава II. **Химическая связь и строение молекул** 91

§ 18. Основные характеристики химической связи 91
§ 19. Механизмы образования химической связи 98
§ 20. Гомолитический и гетеролитический разрыв химических связей 103
§ 21. Кратные связи 104
§ 22. Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей 105
§ 23. Основные характеристики молекул 111
§ 24. Водородная связь 116
§ 25. Описание химической связи в методе молекулярных орбиталей (МО) 117
§ 26. Межмолекулярное взаимодействие 127
§ 27. Металлическая связь 129
§ 28. Полупроводники и изоляторы 131

Глава III. **Окислительно-восстановительные реакции** 135

§ 29. Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций 135
§ 30. Ряд напряжений 138
§ 31. Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в зависимости от строения их атомов 143
§ 32. Важнейшие окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций 145
§ 33. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций 146

Глава IV. **Энергетические эффекты химических реакций** 153

§ 34. Понятия термохимии. Закон Гесса 153
§ 35. Внутренняя энергия и энтальпия 155
§ 36. Энергия Гиббса и энтропия 156
§ 37. Следствия из закона Гесса 158

Глава V. **Химическая кинетика и химическое равновесие** 161

§ 38. Скорость химической реакции. Закон действия масс . . 161
§ 39. Химическое равновесие 172
§ 40. Принцип Ле Шателье 175

Глава VI. **Свойства растворов** 180

§ 41. Природа растворов 180
§ 42. Концентрация растворов и способы ее выражения . . . 190
§ 43. Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов . . 200
§ 44. Понижение давления пара растворов. Закон Рауля . . . 204

Глава VII. **Растворы электролитов** 210

§ 45. Характерные особенности растворов электролитов 210
§ 46. Теория электролитической диссоциации 211
§ 47. Диссоциация электролитов. Степень и константа диссоциации 217
§ 48. Закон разбавления. Ступенчатая диссоциация 223
§ 49. Ионные реакции 229
§ 50. Гидролиз солей 232
§ 51. Электролиз 238
§ 52. Химические источники электрического тока 245

Глава VIII. **Главная подгруппа VII группы** 251

Водород 251
§ 53. Водород в природе 251
§ 54. Получение и свойства 252

Галогены 254
§ 55. Общая характеристика элементов 254
§ 56. Физические свойства галогенов 255

§ 57. Химические свойства галогенов 257
§ 58. Галогены в природе 259
§ 59. Получение галогенов 260
§ 60. Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и их соли 261
§ 61. Кислородсодержащие соединения галогенов 263
§ 62. Применение галогенов и их соединений 268

Глава IX. **Главная подгруппа VI группы** 270

§ 63. Общая характеристика элементов 270

Кислород 272

§ 64. Свойства и получение кислорода. Кислород в природе, его значение 272
§ 65. Озон 274

Важнейшие соединения кислорода 275

§ 66. Вода 275
§ 67. Пероксид водорода 279

Сера 281

§ 68. Свойства и применение серы 281
§ 69. Сера в природе. Получение серы 283
§ 70. Соединения серы с водородом и металлами 284
§ 71. Кислородсодержащие соединения серы 287
§ 72. Применение и производство серной кислоты 295
§ 73. Надсерная и пиросерная кислоты 297
§ 74. Круговорот серы в природе 299

Селен. Теллур 300

§ 75. Свойства и применение селена и теллура 300
§ 76. Свойства соединений селена и теллура 302

Глава X. **Главная подгруппа V группы** 306

§ 77 Общая характеристика элементов 306

Азот 307

§ 78. Свойства и применение азота. Азот в природе 307
§ 79. Аммиак и его производные 310
§ 80. Способы получения аммиака 314
§ 81. Применение аммиака и солей аммония 317
§ 82. Кислородсодержащие соединения азота 317
§ 83. Азотная кислота и ее соли 320

Фосфор 325

§ 84. Свойства и получение фосфора. Фосфор в природе . . 325
§ 85. Соединения фосфора с водородом 327
§ 86. Кислородсодержащие соединения фосфора 323
§ 87. Производство минеральных удобрений 330

Мышьяк, сурьма, висмут 334

§ 88. Общая характеристика. Элементы в природе 334
§ 89. Мышьяк и его соединения 334
§ 90. Сурьма, висмут и их соединения 338

Глава XI. **Углерод, кремний, бор** 340

§ 91. Общая характеристика элементов 342

Углерод 343

§ 92. Углерод в природе 343
§ 93. Уголь. Адсорбция на угле. Сажа 347
§ 94. Химические свойства углерода 350
§ 95. Кислородсодержащие соединения углерода 352

Кремний 360

§ 96. Получение, свойства и применение кремния 360
§ 97. Соединения кремния с водородом 362
§ 98. Кислородсодержащие соединения кремния 362

Бор 368

§ 99. Бор в природе. Свойства и получение 368
§ 100. Соединения бора с водородом 371
§ 101. Кислородсодержащие соединения бора 371

Глава XII. **Комплексные соединения** 374

§ 102. Координационная теория Вернера 374
§ 103. Номенклатура комплексных соединений 379
§ 104. Изомерия комплексных соединений 381
§ 105. Правило циклов Чугаева. Хелатный эффект 382
§ 106. Химическая связь в комплексных соединениях 385

Глава XIII. **Металлы** 388

§ 107. Общие сведения о металлах 388
§ 108. Химические свойства металлов 391
§ 109. Выделение металлов из руд 394
§ 110. Сплавы 397
§ 111. Коррозия металлов 399

Металлы главной подгруппы I группы (щелочные металлы) . . 407

§ 112. Общая характеристика элементов 407
§ 113. Свойства щелочных металлов 408
§ 114. Щелочные металлы в природе. Получение и применение 411

Металлы побочной подгруппы I группы (металлы подгруппы меди) 413

§ 115. Общая характеристика элементов 413
§ 116. Свойства меди, серебра и золота 414
§ 117. Элементы подгруппы меди в природе. Получение и применение 417

Металлы главной подгруппы II группы 419

§ 118. Общая характеристика элементов 419
§ 119. Свойства бериллия, магния и щелочноземельных металлов 420
§ 120. Кальций и его соединения 423
§ 121. Жесткость воды и способы ее устранения 424
§ 122. Элементы главной подгруппы II группы в природе. Получение и применение 426

Металлы побочной подгруппы II группы (металлы подгруппы цинка) 427

§ 123. Общая характеристика элементов 427
§ 124. Свойства цинка, кадмия и ртути 428
§ 125. Элементы подгруппы цинка в природе. Получение и применение 430

Металлы главной подгруппы III группы 432

§ 126. Общая характеристика элементов 432
§ 127. Свойства алюминия, галлия, индия и таллия 433
§ 128. Элементы главной подгруппы III группы в природе. Получение и применение 435

Металлы побочной подгруппы III группы. Лантаноиды. Актиноиды 439

§ 129. Общая характеристика элементов 439
§ 130. Свойства металлов подгруппы скандия 440
§ 131. Элементы подгруппы скандия в природе. Получение и применение 441
§ 132. Лантаноиды 441
§ 133. Актиноиды 447

Металлы главной подгруппы IV группы (металлы подгруппы германия) 452

§ 134. Общая характеристика элементов 452
§ 135. Германий и его соединения 453
§ 136. Олово и его соединения 454
§ 137. Свинец и его соединения 456
§ 138. Элементы подгруппы германия в природе. Получение и применение 458

Металлы побочной подгруппы IV группы (металлы подгруппы титана) 459

§ 139. Общая характеристика элементов 459
§ 140. Свойства титана, циркония и гафния 460
§ 141. Элементы подгруппы титана в природе. Получение и применение 462

Металлы побочной подгруппы V группы (металлы подгруппы ванадия) 464

§ 142. Общая характеристика элементов 464
§ 143. Свойства ванадия, ниобия и тантала 465
§ 144. Элементы подгруппы ванадия в природе. Получение и применение 466

Металлы побочной подгруппы VI группы (металлы подгруппы хрома) 467

§ 145. Общая характеристика элементов 467
§ 146. Свойства хрома, молибдена и вольфрама 468
§ 147. Соединения хрома 470
§ 148. Соединения молибдена и вольфрама 472
§ 149. Элементы подгруппы хрома в природе. Получение и применение 472

Металлы побочной подгруппы VII группы (металлы подгруппы марганца) 475
§ 150. Общая характеристика элементов 475
§ 151. Марганец и его соединения 476
§ 152. Технеций и рений. Их соединения 480
§ 153. Элементы подгруппы марганца в природе. Получение и применение 481

Металлы побочной подгруппы VIII группы (металлы семейства железа) 484
§ 154. Общая характеристика элементов 484
§ 155. Железо и его соединения 485
§ 156. Кобальт и его соединения 488
§ 157. Никель и его соединения 489
§ 158. Элементы семейства железа в природе. Получение и применение 490

Платиновые металлы 496
§ 159. Общая характеристика элементов 496
§ 160. Свойства платиновых металлов 496
§ 161. Платиновые металлы в природе. Получение и применение 498

Глава XIV. **Благородные газы** 501

§ 162. Общая характеристика элементов 501
§ 163. Свойства благородных газов 503
§ 164. Получение и применение благородных газов 505

Глава XV. **Охрана окружающей среды и утилизация побочных продуктов химической промышленности** 507

§ 165. Загрязнение окружающей среды промышленными отходами 507
§ 166. Защита окружающей среды 510
§ 167. Утилизация отходов и побочных продуктов химических производств 513

Заключение. **Значение химии для понимания научной картины мира и формирования диалектико-материалистического мировоззрения** 515

Приложение
Время открытия химических элементов 518
Примеры решения типовых задач 520
Именной указатель 528
Предметный указатель 529

Михаил Михайлович Петров
Лейба Аронович Михилев
Юрий Николаевич Кукушкин

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ,

Р — растворяется; Н — не растворяется; М — мало растворяется;

Катионы / Анионы	H^+	Li^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
OH^-		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	НС	НС
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	НС	НС
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	Р	НС	Н	Н	Н	Н	—
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р

ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

НС — не существует, — в водной среде разлагается

Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^{+}	Hg^{+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}
Н	Н	Н	Н	Н	Н	НС	НС	НС	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
Р	НС	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	НС
Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Н	НС	Н	Н	Н	Н	Н	НС	НС	Н	НС	НС
Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р
Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Н	НС	Н	Н	Н	Н	Н	Н	НС	Н	НС	НС
Н	Н	—	—	Н	Н	НС	НС	НС	Н	—	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

1 руб