

Н. Л. ГЛИНКА

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1946 ЛЕНИНГРАД

Н. Л. ГЛИНКА

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ

*Всесоюзным комитетом по делам высшей школы  
при Совете Министров СССР  
допущено в качестве учебника для нехимических  
специальностей высших учебных заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1946 ЛЕНИНГРАД



Книга является учебным руководством по общей химии для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. Содержащийся в ней фактический и теоретический материал изложен на основе современных научных представлений

#### К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:  
Москва, Новая площадь, д. 10, подъезд 11,  
Госхимиздат*



## СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию . . . . .	8
Предисловие к третьему изданию . . . . .	11
<b>Глава I. Введение . . . . .</b>	<b>18</b>
1. Материя и вещество (13). 2. Изменения вещества (15). 3. Значение химии (16). 4. Основные методы химии (16). 5. Историческое развитие представлений о материи и ее превращениях (17). 6. Закон сохранения массы веществ ва (25).	
<b>Глава II. Атомно-молекулярное учение . . . . .</b>	<b>27</b>
7. Закон постоянства состава (27). 8. Закон кратных отношений (28). 9. Закон эквивалентов (30). 10. Атомная гипотеза Дальтона (33). 11. Объемные отношения при реакциях между газами (36). 12. Закон Авогадро (37). 13. Торжество молекулярного учения (40). 14. Молеку- лярное учение и химический элемент (41). 15. Опреде- ление молекулярного веса газообразных веществ (43). 16. Граммолекулярный объем газа (46). 17. Парциальное давление газа (49). 18. Определение молекулярного веса паров (50). 19. Кинетическая теория газов (52). 20. Определение атомных весов (54). 21. Химическая симво- лика (57). 22. Вывод химических формул (59). 23. Составление формул по валентности (60). 24. Расчеты по формулам (64). 25. Химические уравнения (65). 26. Расчеты по химическим уравнениям (67). 27. Реальность атомов и молекул (69).	
<b>Глава III. Вещество и энергия . . . . .</b>	<b>74</b>
28. Закон сохранения энергии (74). 29. Химическая энер- гия (75). 30. Соотношение между энергией и массой (78). 31. Термохимические уравнения (79).	
<b>Глава IV. Периодическая система элементов . . . . .</b>	<b>81</b>
32. Начало классификации элементов (81). 33. Периоди- ческий закон Менделеева (83). 34. Периодическая си- стема элементов (85). 35. Значение периодической си- стемы (92).	
<b>Глава V. Строение атома . . . . .</b>	<b>96</b>
36. Открытие электронов (96). 37. Открытие рентге- новых лучей (97). 38. Открытие радиоактивности (99). 39. Радий и его свойства (100). 40. Лучи радия (101). 41. Радиоактивный распад (103). 42. Ядерная модель атома Резерфорда (104). 43. Заряды ядер. Закон Мозли (107). 44. Линейчатые спектры элементов. Теория Бора (110).	

45. Строение электронных оболочек атомов (114). 46. Недостатки теории Бора. Волновая механика (117).	
<b>Глава VI. Строение молекул . . . . .</b>	<b>118</b>
47. Химическая связь и валентность (118). 48. Полярные и неполярные молекулы (125). 49. Поляризация молекул и ионов (128).	
<b>Глава VII. Строение твердого вещества . . . . .</b>	<b>130</b>
50. Агрегатные состояния вещества (130). 51. Кристаллические и аморфные вещества (131). 52. Внутреннее строение кристаллов (135). 53. Определение радиусов атомов и ионов (139). 54. Изоморфизм (142).	
<b>Глава VIII. Химическая кинетика и химическое равновесие</b>	<b>145</b>
55. Скорость химических реакций (145). 56. Химическое равновесие (150). 57. Принцип Ле-Шателье (156).	
<b>Глава IX. Водород . . . . .</b>	<b>160</b>
58. Водород в природе (160). 59. Получение водорода (160). 60. Свойства и применения водорода (162). 61. Атомарный водород (166). 62. Ряд активности металлов (168). 63. Реакции окисления-восстановления (168).	
<b>Глава X. Вода. Растворы . . . . .</b>	<b>172</b>
Вода: 64. Вода в природе (172). 65. Физические свойства воды (173). 66. Химические свойства воды (176). Растворы: 67. Характеристика растворов (178). 68. Процесс растворения (178). 69. Концентрация растворов (179). 70. Растворимость (181). 71. Тепловой эффект растворения. Образование сольватов и гидратов (184). 72. Пересыщенные растворы (187).	
<b>Глава XI. Свойства растворов . . . . .</b>	<b>188</b>
73. Осмотическое давление (188). 74. Упругость пара растворов (192). 75. Замерзание и кипение растворов (194).	
<b>Глава XII. Теория электролитической диссоциации . . . . .</b>	<b>200</b>
76. Неподчинение растворов кислот, щелочей и солей законам Вант-Гоффа и Рауля (200). 77. Электропроводность растворов (202). 78. Теория электролитической диссоциации (204). 79. Механизм прохождения тока через растворы (207). 80. Процесс диссоциации (209). 81. Степень диссоциации (213). 82. Определение степени диссоциации по электропроводности растворов (216). 83. Сильные и слабые электролиты (221). 84. Константа диссоциации (222). 85. Состояние сильных электролитов в растворе (225). 86. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации (227). 87. Амфотерные гидроксиды и их диссоциация (229). 88. Смещение ионных равновесий (233). 89. Реакции в растворах электролитов как реакции их ионов (235). 90. Ионные уравнения (237). 91. Механизм реакций обмена в растворах электролитов (237). 92. Техника составления ионных уравнений (243). 93. Диссоциация воды (244). 94. Гидролиз солей (247). 95. Новейшие взгляды на природу кислот и оснований (250).	
<b>Глава XIII. Воздух. Инертные газы . . . . .</b>	<b>253</b>
96. Состав атмосферы (253). 97. Физические свойства воздуха (254). 98. Инертные газы (256).	

99. Общая характеристика галогенов (260). 100. Галогены в природе (261). 101. Физические свойства галогенов (262). 102. Химические свойства галогенов (263). 103. Получение и применение галогенов (266). 104. Адсорбция (269). 105. Соединения галогенов с водородом (272). 106. Кислородные соединения галогенов (277). 107. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций (281).

108. Общая характеристика группы кислорода (285). Кислород: 109. Кислород (286). 110. Озон (288). 111. Окислы и их гидраты (290). 112. Перекись водорода (292). Сера: 113. Сера в природе и ее получение (294). 114. Свойства и применения серы (296). 115. Сероводород (298). 116. Сернистые металлы (299). Кислородные соединения серы: 117. Сернистый ангидрид и сернистая кислота (302). 118. Тиосерная (серноватистая) кислота (303). 119. Серный ангидрид (305). 120. Серная кислота (307). 121. Пиросерная кислота (311). 122. Техническое получение серной кислоты (311). 123. Надсерная кислота (314). 124. Катализ (314). 125. Соединения серы с галогенами (318). Подгруппа селена: 126. Селен и теллур (318).

127. Общая характеристика группы азота (320). Азот: 128. Азот в природе, его получение и свойства (321). Соединения азота с водородом: 129. Аммиак (322). 130. Соли аммония (325). 131. Применения аммиака и солей аммония (328). 132. Получение аммиака в технике (329). 133. Гидразин. Азотистоводородная кислота (334). Кислородные соединения азота: 134. Закись азота (334). 135. Окись азота (335). 136. Двоокись азота (335). 137. Азотная кислота (336). 138. Азотистая кислота (344). 139. Круговорот азота в природе (345). Фосфор: 140. Фосфор в природе, его получение и свойства (346). 141. Соединения фосфора с водородом и с галогенами (349). 142. Окислы и кислоты фосфора (350). Подгруппа мышьяка: 143. Мышьяк (353). 144. Сурьма (357). 145. Висмут (359).

146. Общая характеристика группы углерода (361). Углерод: 147. Углерод в природе (362). 148. Органические соединения (362). 149. Аллотропия углерода (366). 150. Химические свойства углерода. Карбиды (370). 151. Соединения углерода с водородом (370). Кислородные соединения углерода: 152. Угольный ангидрид и угольная кислота (373). 153. Окись углерода (378). 154. Соединения углерода с серой, хлором и азотом (379). 155. Термохимия (380). 156. Топливо и его виды (384). 157. Газообразное топливо (385). 158. Круговорот углерода в природе (390). Кремний: 159. Кремний в природе, его получение и свойства (391). 160. Кремневый ангидрид или кремнезем (394). 161. Кремневые кислоты и их соли (395). 162. Стекло (398). 163. Керамика (400). 164. Цемент (401). Коллоиды: 165. Кристаллоидное и коллоидное состояния вещества (403). 166. Дисперсные системы (404). 167. Состав коллоидных частиц (407). 168. Получение коллоидных растворов (408). 169. Устойчивость

коллоидных растворов (410). 170. Коагуляция (412). 171. Лиофильные и лиофобные коллоиды (414). 172. Образование студней (416).

**Глава XVIII. Развитие периодического закона . . . . . 418**

173. Порядковые номера элементов (418). 174. Роль теории Бора в развитии периодического закона (420). 175. Зависимость свойств элементов от строения их атомов (422). 176. Периодическая система Бора-Томсона (427). 177. Радиоактивные элементы (428). 178. Теория атомного распада (429). 179. Радиоактивные ряды (431). 180. Размещение радиоактивных элементов в периодической системе. Изотопы (432). 181. Изотопы нерadioактивных элементов (435).

**Глава XIX. Общие свойства металлов . . . . . 439**

182. Физические свойства металлов (439). 183. Химические свойства металлов (441). 184. Гальванические элементы (444). 185. Электролитическая уязвимость растворения и нормальные потенциалы металлов (446). 186. Коррозия металлов (451). 187. Добывание металлов из руд (455). 188. Электролиз (459). 189. Законы электролиза (462). 190. Сплавы (464).

**Глава XX. Первая группа периодической системы . . . . . 471**

Щелочные металлы: 191. Общая характеристика щелочных металлов (471). 192. Щелочные металлы в природе (472). 193. Получение и свойства щелочных металлов (472). 194. Натрий (475). 195. Калий (478). Подгруппа меди: 196. Общая характеристика подгруппы меди (480). 197. Медь (480). 198. Серебро (485). 199. Фотография (490). 200. Золото (491).

**Глава XXI. Теория образования комплексных соединений 494**

201. Строение комплексных соединений (494). 202. Кристаллогидраты и двойные соли как комплексные соединения (497). 203. Пространственное расположение координированных групп в комплексе (498). 204. Побочная валентность (499). 205. Природа сил, обуславливающих комплексообразование (501).

**Глава XXII. Вторая группа периодической системы . . . . . 504**

Щелочноземельные металлы: 206. Общая характеристика группы щелочноземельных металлов (504). 207. Бериллий (506). 208. Магний (506). 209. Кальций (508). 210. Стронций и барий (512). Подгруппа цинка: 211. Цинк (513). 212. Кадмий (516). 213. Ртуть (516).

**Глава XXIII. Третья группа периодической системы . . . . . 520**

Главная подгруппа третьей группы: 214. Общая характеристика главной подгруппы III группы (520). 215. Бор в природе, его получение и свойства (521). 216. Соединения бора (522). 217. Алюминий (524). 218. Подгруппа галлия (528). Подгруппа скандия: 219. Общая характеристика подгруппы скандия (529).

**Глава XXIV. Металлы IV и V групп периодической системы 531**

Подгруппа германия: 220. Общая характеристика подгруппы германия (531). 221. Германий (532). 222. Олово (532). 223. Свинец (536). 224. Свинцовый аккумулятор

(539). Подгруппа титана: 225. Общая характеристика подгруппы титана (541). Подгруппа ванадия: 226. Общая характеристика подгруппы ванадия (543).

**Глава XXV. Металлы VI и VII групп периодической системы . . . . . 545**

Подгруппа хрома: 227. Хром (545). 228. Молибден и вольфрам (550). 229. Уран (552). Подгруппа марганца: 230. Марганец (554).

**Глава XXVI. Восьмая группа периодической системы . . . . . 558**

Подгруппа железа: 231. Железо в природе (558). 232. Metallургия железа (560). 233. Свойства железа и его соединений (564). 234. Кобальт (568). 235. Никель (569). Платиновые металлы: 236. Общая характеристика платиновых металлов (572). 237. Платина (572). 238. Палладий и иридий (573).

**Глава XXVII. Атомное ядро . . . . . 575**

239. Сложность атомных ядер и их искусственное разрушение (575). 240. Открытие нейтронов и позитронов (578). 241. Искусственная радиоактивность (581). 242. Проблема использования внутриатомной энергии (582).

Приложения: I. Список элементов (587). II. Изотопы нерадиоактивных элементов (588). III. Превращения радиоактивных элементов (590).

**Именной указатель . . . . . 591**

**Предметный указатель . . . . . 593**



## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Наблюдаемое в последние годы значительное повышение общего уровня подготовки учащихся, поступающих в вузы, дает возможность высшей школе поднять преподавание теоретических дисциплин на I-м курсе на более высокую ступень.

В отношении химии этот подъем выражается не только в расширении и углублении теоретических разделов курса, но и в изменении порядка изложения программного материала. Если еще несколько лет тому назад приходилось начинать курс общей химии с самых элементарных понятий, постепенно расширяя их по мере накопления у учащихся фактических знаний, то в настоящее время имеется полная возможность предпослать описательной части курса систематическое изложение теоретических основ химии. Автор считает, что такое построение курса является в данный момент наиболее рациональным: с одной стороны, оно придает большую стройность и логическую последовательность изложению законов и теорий химии, с другой — позволяет в дальнейшем сочетать описание фактов с их глубоким теоретическим истолкованием.

Изменившиеся условия преподавания химии в высшей школе естественно вызвали необходимость написания учебников, удовлетворяющих новым, более высоким требованиям.

По расположению материала книга делится на две части — теоретическую и описательную. Первая часть содержит изложение основных теорий химии и по существу является элементарным введением в курс физической химии; вторая посвящается, главным образом, систематическому описанию свойств химических элементов и их соединений.

Огромное культурное значение истории всякой науки побудило автора по возможности отразить в книге важнейшие исторические этапы, пройденные химией. Так, во введении дается краткий очерк развития представлений о материи и ее превращениях, начиная с древнейших времен и кончая эпохой Ла-

вуазье; в последующих главах развитие химических теорий излагается в историческом разрезе. Однако изложение не является слепо подчиненным историзму, и в тех случаях, когда логическое развертывание курса требовало отступлений от исторической последовательности, такие отступления сделаны.

В связи с большим значением реакций, протекающих между электролитами в водных растворах, в первой части книги уделено особое внимание теории электролитической диссоциации; в частности затронут вопрос о состоянии сильных электролитов в растворе. Нам кажется, что внедрение в курс общей химии основных положений теории сильных электролитов, помимо приближения курса к современному состоянию науки, во многих случаях упрощает изложение и делает его более наглядным.

Значительное место в книге отводится также теории химического равновесия и приложениям к последнему принципа Ле-Шателье, так как опыт показывает, что эти важные вопросы с большим трудом усваиваются учащимися.

Чрезвычайно трудным является изложение в элементарной форме современных взглядов на природу химической связи и сущность валентности, тем более что эти вопросы не имеют еще общепризнанного решения в науке. Не считая возможным вводить в учебник для первого курса все существующие точки зрения, мы ограничились лишь теми представлениями, которые доступны учащимся первого курса и способствуют лучшему пониманию и усвоению изучаемых фактов. В книге рассматриваются две теории валентности — Косселя и Льюиса. При объяснении свойств различных веществ и истолкований химических процессов мы чаще пользуемся представлениями Косселя, как более простыми, наглядными, хотя и несколько примитивными с точки зрения новейших теорий.

Теоретическая часть книги заканчивается изложением периодического закона и периодической системы Менделеева в ее современном освещении. На основе периодического закона строится вся описательная часть курса. Однако автор из методических соображений не считал возможным, описывая отдельные элементы, строго придерживаться порядка их расположения по группам периодической системы. Поэтому сперва рассматривается водород, затем металлоиды, начиная с 7-й группы, и, наконец, металлы, начиная с 1-й группы и кончая 8-й. Раздел, посвященный углероду, в соответствии с существующей программой содержит также краткий обзор важнейших классов органических соединений. Оли-

санию металлов предшествует особая глава — «Общие свойства металлов», где разбираются электрохимические свойства металлов, ряд напряжений, работа гальванических элементов, электролиз и коррозия металлов. Все эти вопросы помимо их общеобразовательной ценности имеют важное прикладное значение для многих нехимических специальностей.

Ввиду разнообразия требований, предъявляемых к курсу общей химии различными специальностями нехимических вузов, представлялось целесообразным ввести в книгу два шрифта. Материал, напечатанный крупным шрифтом, с нашей точки зрения является необходимым для всех специальностей. Мелким шрифтом напечатан дополнительный материал, расширяющий или углубляющий сообщаемые в курсе сведения и используемый в соответствии с числом часов, отводимых для отдельных специальностей.

Февраль 1940 г.

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

В первом издании «Общей химии» весь курс делился на 2 части: первые 11 глав были посвящены изложению теоретических основ химии, остальные содержали главным образом фактический материал. Причины, побудившие автора принять такое построение курса, изложены в предисловии к первому изданию, выдержки из которого приведены выше.

Однако практика показала, что при указанном построении курса усвоение теоретического материала представляет затруднения для студентов. Многие вопросы, изложенные в начальных главах первого издания книги, не могут быть сознательно усвоены студентами без предварительного углубления их химических знаний, приобретенных в средней школе.

Это обстоятельство было учтено автором при подготовке второго издания. В план построения книги были внесены существенные изменения, выразившиеся в следующем:

1. Глава «Периодический закон», которой в первом издании заканчивалась теоретическая часть курса, разбита на три главы: «Периодическая система элементов», «Развитие периодического закона» и «Атомное ядро». Первая из этих глав, в которой излагается история открытия периодического закона, разбирается структура периодической системы и значение последней для дальнейшего развития химии, передвинута ближе к началу курса и помещена перед главой «Строение атома». Вторая глава — «Развитие периодического закона», содержащая очень много отвлеченного материала и наиболее трудная для усвоения, перенесена в описательную часть курса и помещена перед описанием металлов. И, наконец, глава «Атомное ядро» отнесена в самый конец курса.

2. Глава «Водород», с которой в первом издании начиналось систематическое описание химических элементов, перенесена в теоретическую часть курса. Из нее выделены параграфы: «Вода» и «Перекись водорода». Первый из этих параграфов в пе-

переработанном виде включен в главу «Растворы», второй—в главу «Группа кислорода».

3. Из главы «Вещество и энергия» исключен параграф «Термохимия», перенесенный в главу «Группа углерода».

4. Описательная часть курса начинается в новом издании с главы «Воздух. Инертные газы», входившей раньше в главу «Группа азота». За нею следует глава «Галогены» и дальше фактический материал излагается в общем в той же последовательности, что и в первом издании.

5. Совершенно исключена из курса глава «Органические соединения».

Таковы основные изменения в расположении материала, отличающие второе издание от первого. Идя далее навстречу пожеланиям, высказанным многими преподавателями при обсуждении книги, автор значительно расширил раздел, посвященный металлам. Большое внимание уделено распределению рудных богатств по различным районам, металлургии и размерам выплавки металлов в отдельных странах.

Много дополнений внесено и в другие разделы курса. Наиболее существенными из них являются: пневматическая химия, работы Берцелиуса по определению атомных весов, понятие об основных остатках, орто- и параводород, электроочистка газов, подземная газификация угля, работы Курнакова по сплавам и др. Введено несколько новых параграфов, как-то: § 111. «Окислы и их гидраты», § 121. «Пироксерная кислота», § 177. «Радиоактивные элементы». Весь остальной текст книги тщательно пересмотрен, причем изложение многих вопросов подверглось более или менее значительной переработке. Обновлено и несколько пополнено имеющиеся в книге рисунки и чертежи. Часть материала, напечатанного в первом издании крупным шрифтом, перенесена в петит.

Настоящее, 3-е издание книги не отличается существенно от 2-го издания, вышедшего в 1943 г.; внесены лишь некоторые изменения, исправлены замеченные недочеты и добавлен новый параграф (242) в конце книги.

Июнь 1946 г.

*Автор*

## ГЛАВА I

### ВВЕДЕНИЕ

**I. Материя и вещество.** Окружающий нас мир со всем богатством различных форм растительного и животного царства и так называемой неживой природы, а также со всеми явлениями, которые мы можем наблюдать, существует независимо от нашего сознания и охватывается одним общим философским понятием — материя.

«Материя, — говорит Ленин, — есть то, что, действуя на наши органы чувств, производит ощущение; материя есть объективная реальность, данная нам в ощущении»<sup>1</sup>.

Следовательно, когда мы говорим о материальном мире, о материи, то имеем в виду объективную реальность, мир вне нашего сознания, который мы познаем через ощущения при помощи наших органов чувств — зрения, осязания, обоняния и т. д.

С понятием материя неразрывно связано и понятие о движении.

*«Движение есть форма существования материи. Никогда и нигде не было и не может быть материи без движения... Материя без движения так же немыслима, как и движение без материи»*<sup>2</sup>.

Говоря о движении материи, мы не должны понимать его узко механически как простое перемещение в пространстве. Формы движения материи чрезвычайно разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы и, наконец, мысль — все это лишь различные формы движения материи.

Являясь качественно различными, одни формы движения материи могут переходить в другие. Так, механическое движение легко переходит в тепловое, тепловое в химическое, химическое в электрическое и т. д. Эти переходы свидетельствуют об единстве и непрерывной связи многообразных форм движения; но в то же время каждая форма движения имеет свой специфический характер и не может быть целиком сведена к простому механическому перемещению.

В практической жизни мы имеем дело не с материей вообще,

---

<sup>1</sup> Ленин, *Материализм и эмпириокритицизм*, Партвздат, 1936, стр. 106.

<sup>2</sup> Энгельс, *Анти-Дюринг*, Партиздат, 1934 г., стр. 41.

а с ее конкретными проявлениями, с отдельными ее видами. Каждый отдельный вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными физическими свойствами, как, например, воду, железо, серу, известь, кислород и т. д., мы называем **веществом**.

Надо всегда различать понятие «материя» как объективную реальность и понятие «вещество» как качественно определенное, конкретное проявление материи в природе.

Часть вещества, ограниченная в пространстве, в науке называется **телом**. Таким образом телами являются все предметы окружающего нас мира как встречающиеся в природе, так и созданные руками человека. Например, дерево, животное, гвоздь, капля воды, комок глины, кусок сахара и т. п. — все это тела, состоящие из различных веществ. Отсюда ясно, что, изучая вещество, мы не можем взять его иначе, как в виде того или иного тела.

Изучением веществ занимаются различные научные дисциплины, в том числе и химия.

Встречающиеся в природе вещества бесконечно разнообразны. Сравнивая, например, песок, воду, мел, серу, мы сразу же убеждаемся, что это совершенно различные вещества, даже внешне не похожие друг на друга.

Все, чем одно вещество отличается от другого, что определяет его как именно данное вещество, — мы называем **качеством** вещества, а внешние проявления качеств — **свойствами**.

Каждое вещество мы узнаем по его свойствам. Возьмем, например, кусок серы. Исследуя его, мы прежде всего отмечаем, что это вещество светложелтого цвета, хрупкое, имеет кристаллическое строение, не растворимо в воде. Далее, определяя удельный вес серы, находим его равным 2,07. Подвергая серу нагреванию, устанавливаем, что она плавится при  $112,8^{\circ}$  и т. д. Все эти характерные особенности серы являются ее физическими свойствами. Числовые величины, выражающие физические свойства вещества, как-то: удельный вес, температура плавления, растворимость и др., называются **физическими константами**, так как они вполне постоянны при данных условиях и могут служить для точной характеристики вещества.

Только чистое вещество обладает определенными, постоянными свойствами. Даже незначительные примеси других веществ могут совершенно изменить свойства изучаемого вещества. Поэтому, чтобы установить свойства вещества, необходимо иметь его возможно более чистым.

В природе мы редко встречаем вещества в чистом виде. Большинство природных материалов представляет собой смеси, состоящие иногда из очень большого числа разнообразных веществ. Когда в такой смеси одно вещество содержится в преобладающем количестве, а остальные присутствуют в небольших количествах, то смесь носит название главного вещества; указывается лишь, что она содержит такие-то вещества в качестве примесей. Например, природная вода всегда содержит небольшую

примесь различных солей, глина обычно содержит примесь песка и т. д. Если количество примесей настолько ничтожно, что они не могут служить помехой для точной работы в области применения данного вещества, то последнее называют «химически чистым». Абсолютно чистых веществ мы не знаем.

Условно всегда говорят о «химически чистой» соляной кислоте или о «химически чистой» азотной кислоте, понимая под этим раствор, в котором не содержится ничего кроме кислоты и воды. В отличие от «химически чистых» кислот «технические» кислоты содержат кроме воды еще различные другие примеси.

Чистое вещество всегда однородно, смеси же могут быть однородными или неоднородными.

Типичным примером неоднородной смеси может служить гранит. Рассматривая кусок гранита, мы ясно различаем в нем частицы трех различных веществ (минералов): белые полупрозрачные крупинки — это кварц; темные блестящие листочки — слюда и, наконец, розовые или серые зерна — полевошпат. Точно так же мутная вода, пыльный воздух, почва — неоднородные смеси.

Не всегда неоднородность смеси сразу бросается в глаза, как в случае гранита, мутной воды и т. д.; в некоторых случаях ее можно обнаружить только с помощью микроскопа. Например, кровь с первого взгляда представляется совершенно однородной красной жидкостью, но при рассматривании в микроскоп оказывается состоящей из бесцветной жидкости, в которой плавают красные и белые кровяные тельца. Молоко под микроскопом тоже оказывается содержащим капельки жира, взвешенные в бесцветной жидкости.

Однородными смесями являются смеси газов, многие смеси твердых веществ или жидкостей с другими жидкостями, называемые растворами, некоторые сплавы и др.

**2. Изменения вещества.** Каждодневно мы можем наблюдать, что вещества подвергаются различным изменениям: вода, пролитая на пол, «высыхает», превращаясь в невидимый пар; металлическая нить в электрической лампочке, накаливаясь, испускает яркий свет; оставленный мокрым железный предмет покрывается ржавчиной; дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку пепла; опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в темную массу перегноя, и т. д. Все эти изменения являются лишь различными формами движения материи, которые могут переходить одна в другую.

Когда свинцовая пуля, вылетевшая из ствола винтовки, ударяется о камень, она нагревается так сильно, что свинец плавится, превращаясь в жидкость. Здесь механическое движение пули переходит в тепловое движение частиц свинца, но этот переход не сопровождается изменением качества свинца. Твердый и жидкий свинец представляют собой одно и то же вещество, только находящееся в различных состояниях. Никакого нового вещества при этом превращении не образуется.

Иначе обстоит дело, когда свинец при продолжительном нагревании превращается в окись свинца (глет). В этом случае вме-

сто свинца получается совершенно новое вещество с другими свойствами, качественно отличное от свинца. Точно так же при ржавлении железа, горении дров, гниении листьев образуются новые вещества, не похожие на первоначальные.

Формы движения материи, связанные с коренными изменениями вещества, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества, называются химическими формами движения. Изучением их занимается химия.

Следовательно, химия есть наука об изменениях и превращениях веществ или, как говорит Энгельс, «об изменениях внутренней природы тел».

**3. Значение химии.** В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Теперь нет почти ни одной отрасли производства, где бы можно было обойтись без химии. Природа дает нам лишь сырые материалы: дерево, плоды, руду, соль, каменный уголь, нефть и др. Из этих материалов, подвергая их химической переработке на наших фабриках и заводах, мы получаем все те разнообразные вещества, которые необходимы нам в фабрично-заводском или домашнем обиходе и в сельском хозяйстве, как-то: металлы, краски, различные кислоты, лекарственные вещества, спирт, мыло, соду, минеральные удобрения и т. д. Чтобы осуществить эти превращения, необходимо прежде всего знать, как и при каких условиях они происходят, т. е. знать общие законы химических превращений, а это знание дает нам химия.

Химия занимается также вопросами о наиболее экономном использовании природного сырья, об утилизации побочных продуктов и отходов производства, изыскивает новые способы получения различных веществ и т. п. От химии, быть может, больше, чем от какой-либо иной отрасли знания, зависят материальное благополучие и удобства жизни человека.

«Та нация и та страна, которая превысит другие нации в знании химии, займет в будущем первое место по богатству и по общему народному благосостоянию». Так охарактеризовал роль химии известный английский ученый Рамзай.

Для нашего Союза химия имеет исключительно большое значение.

В послевоенные годы химическая промышленность СССР получает значительное дальнейшее развитие. Увеличится производство серной кислоты, соды кальцинированной и каустической, различных солей, минеральных удобрений и средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями, искусственного жидкого топлива, синтетического каучука, красителей, пластических масс и многих других продуктов химической промышленности. Предстоит также внедрение химических методов производства в другие отрасли народного хозяйства.

**4. Основные методы химии.** Изучение всякого явления начинается прежде всего с его наблюдения и описания.

Химия, как и всякая другая наука, не ограничивается одним только описанием наблюдаемых явлений; ее важнейшей задачей является их объяснение. В поисках объяснения явлений мы стараемся глубже проникнуть в сущность каждого изучаемого явления, выяснить причины, его вызывающие, установить условия, при которых оно может совершаться. Для этого приходится искусственно воспроизводить различные явления, заставляя их протекать в таких условиях и такой обстановке, которая удобна для их изучения. Такое искусственное воспроизведение явления называется опытом.

Чаще всего опыт производится для проверки справедливости какой-нибудь мысли или предположения, возникающего у химика в связи с изучаемым явлением. Предположения, призванные объяснить данное явление, устанавливающие его связь с другими, ранее изученными явлениями, объединяющие несколько явлений одной общей идеей, называются гипотезами. Если следствия, логически вытекающие из сделанного предположения, подтверждаются на опыте, если гипотеза не только объясняет данное явление, но и позволяет предугадывать новые явления, позволяет делать выводы, согласующиеся с действительностью, то гипотеза становится теорией, руководящей химиками в их дальнейших исследованиях. В противном случае, когда опыт оказывается в противоречии с гипотезой, последняя отвергается и заменяется новой. Но всякая гипотеза приносит пользу науке уже тем, что дает повод к новым опытам, в свою очередь приводящим к новым открытиям, обогащающим наши знания.

Таким образом наблюдение, гипотеза и опыт являются теми основными средствами, которыми пользуется химия при разрешении стоящих перед нею задач.

**5. Историческое развитие представлений о материи и ее превращениях.** Проблемой материи и ее строения человечество стало интересоваться с древнейших времен. Когда еще не существовало науки в том смысле, как мы ее теперь понимаем, мысль великих философов древности неустанно работала над вопросом о происхождении и строении мира. Уже в дошедших до нас памятниках древней индусской философии ясно выражена идея о том, что вселенная построена из небольшого числа простых видов вещества. Но первые попытки создать действительно философское воззрение на природу мы встречаем у греков. Здесь, в Греции, впервые возникла мысль, никогда с тех пор не покидавшая человечество, что основа всех вещей едина, что все разнообразные вещества, из которых построен мир,— это лишь различные формы одного и того же начала.

Основателем такого направления греческой философии считают Фалеса Милетского, жившего в VII в. до н. э. Он учил, что все существующее произошло из воды. Когда вода сгущается, она делается землею, а при испарении становится воздухом. Аналогичного взгляда придерживался Анаксимен в VI в. до н. э., но по его мнению основой мира является воздух. Вследствие сгущения и разрежения воздуха образуются все другие тела

природы. Гераклит (начало V в. до н. э.) принимал за начало всех вещей огонь. Основная мысль его философии сводилась к тому, что в природе происходят постоянные перемены и изменения всех форм. Поэтому типичнейшей формой материи является огонь как нечто самое живое и подвижное. Мир возник из огня и от него погибнет, чтобы затем снова возродиться из огня в вечном круговороте материи. Гераклит приписывал материи не только постоянные превращения, но и непрерывное движение в пространстве. Ничто не остается неизменным, даже если и кажется нам таковым. «Подобно тому как мы не можем дважды окунуться в одну и ту же волну, потому что вода ее все время обновляется, так и все существующее течет». Это представление о вечном движении материи поистине гениальным образом предвосхищает наши современные воззрения.

У последующих философов обнаруживается стремление положить в основу всего существующего несколько начал.

Эмпедокл, живший около середины V в. до н. э., объединив идеи своих предшественников и присоединив к указанным ими трем основным видам материи землю, допустил существование четырех начал, которые он назвал элементами. Эти четыре элемента — огонь, воздух, вода и земля — существуют извечно и не могут быть уничтожены. Все материальные тела образуются через смешение этих основных видов материи в различных отношениях и исчезают вследствие их разделения. Таким образом по Эмпедоклу количественные изменения в составе тел создают качественные различия в их свойствах, что вполне отвечает современным научным представлениям.

В том же V в. до н. э. наряду с вышеизложенными воззрениями на материю возникло и совершенно другое философское направление, пытавшееся разрешить проблему внутреннего строения материи. Представителями его являются Левкипп и его ученик Демокрит. По учению Демокрита все тела природы построены из мельчайших, твердых, непроницаемых и неделимых частиц, которые он называет атомами. Атомы так малы, что их нельзя видеть. Они могут быть бесконечно разнообразны по форме и величине, но все состоят из одной и той же материи. В мире нет ничего, кроме атомов; все остальное есть только суждение, а не существование. Различие между предметами зависит только от различия в числе, форме и порядке атомов, из которых они образованы. Атомы обладают способностью вечного движения. Всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении атомов.

Наряду с атомами Демокрит выдвигает и другой принцип — существование пустого пространства между атомами, без которого было бы невозможно их движение и наличием которого объясняется сжатие тел при охлаждении и расширение при нагревании, смешивание с водой при растворении и другие явления.

Хотя учение Демокрита далеко опередило взгляды его современников, но оно не получило всеобщего признания и, несмотря на наличие единичных защитников в среде древних философов,

фов, постепенно было предано забвению<sup>1</sup>. Развивавшаяся впоследствии идеалистическая философия стремилась объяснить все явления, исходя из абстрактных качеств вещества. В основу этой философии легло учение Аристотеля, оказавшее огромное влияние на направление естествознания в последующие века.

Аристотель (384—322 гг. до н. э.) является самым выдающимся из древних философов. Редкая ясность его воззрений, острота его ума и необыкновенная убедительность аргументации дали ему огромную власть над умами, длившуюся более 1500 лет.

Аристотель принимает учение Эмпедокла о четырех элементах, но видит в них только носителей основных качеств (свойств) вещества. По мнению Аристотеля все вещества имеют четыре основных качества, воспринимаемые нашими чувствами и попарно противоположные друг другу: тепло и холод, сухость и влажность. Разнообразие веществ зависит от сочетания этих качеств в различных пропорциях с одной и той же «первичной» материей. Комбинируя эти качества попарно и сочетая их с первичной материей, Аристотель приходит к четырем элементам Эмпедокла.

Схематически это принято было изображать, как показано на рис. 1.

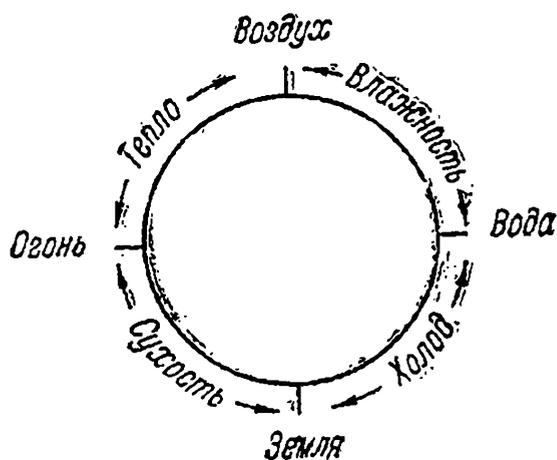


Рис. 1. Элементы Аристотеля

Основные качества не связаны нераздельно с первичной материей, — их можно отнимать у нее или прибавлять к ней. Так например, нагревая воду, мы отнимаем от нее холод и придаем ей тепло; вода испаряется, т. е. по представлению Аристотеля превращается в воздух. Значит один элемент может перейти в другой. Искусство создания различных веществ сводится к соединению определенных качеств.

Впоследствии к четырем элементам Эмпедокла Аристотель добавил еще пятый — «quinta essentia», — олицетворяющий божественное начало в мире.

Таковы были представления древних философов о природе материи и ее превращениях. Характерно, что по существу они не имели под собой никакой реальной почвы. В то время как современная наука строит свои теории и выводы на основании экспериментальных данных, добытых многочисленными исследованиями, греческие философы создавали общие представления о происходящем в природе чисто умозрительно. Они считали, что к новым познаниям можно прийти путем логических выводов, исходя из общих представлений. Производившиеся иногда отдельными

<sup>1</sup> Это учение снова возродилось только спустя 2000 с лишним лет в форме современной атомной теории.

опыты должны были лишь давать опору для общих теорий, подтверждение же выводов экспериментом считалось излишним.

В то время как в Греции философы главное свое внимание сосредоточили на отвлеченных теориях, стараясь разрешить проблему материи, в других странах шло постепенное накопление практических сведений о химических превращениях, которые положили начало зарождению химической науки.

В Египте, который являлся по развитию техники самой передовой страной древнего мира, уже задолго до нашей эры процветали многие ремесла и химические производства. Египтяне умели выплавлять металлы из руд, изготавливать стекло, дубить кожу, извлекать из растений лекарства и краски, подделывать драгоценные камни.

По общепринятому теперь мнению химия возникла в начале нашей эры в Александрии — городе, основанном Александром Македонским при устье Нила. Александрия являлась огромным торговым и культурным центром, куда стекались люди, знания и товары из всех стран античного мира. В Александрии были созданы музеи и огромные библиотеки, насчитывавшие сотни тысяч томов. Два потока знаний встречались и смешивались в Александрии: с одной стороны, практические знания, существовавшие в Египте с древнейших времен, с другой — философские идеи античной Греции.

В течение нескольких столетий в Александрии было накоплено довольно много практических знаний из области химии. Первые трактаты по химии были написаны в Александрии в I в. н. э. Они содержали большое количество химических сведений, изображения химических аппаратов, описание операций прокаливания, возгонки, фильтрования, растворения, кристаллизации. Здесь же в Александрии под влиянием учения Аристотеля о превращении элементов возникла идея о возможности превращения неблагородных металлов в золото, идея, которая ввиду безмерных надежд, связанных с ее осуществлением, приобрела увлекательную силу и в течение многих веков определяла направление химии.

После покорения Египта арабами в VII в. к последним перешли и накопленные в Александрии химические знания. Арабы же переделали употреблявшееся александрийскими учеными слово «химия» в «алхимию», добавив к нему арабскую приставку «ал». В западную Европу химические знания, а с ними и идея о превращении металлов, проникли только около 1100 г. вместе с переводами арабских книг, сделанными в Испании, — этой точке соприкосновения арабской и европейской культур.

Все средние века проходят в Европе в бесплодных попытках доказать возможность превращения одних металлов в другие. Этот период в истории химии носит название алхимического. Научная мысль в эту эпоху всецело находилась под влиянием католической церкви. Господствующим учением являлось учение Аристотеля. Средневековая схоластика с фанатической нетерпимостью относилась ко всякому сомнению в этом учении, которое поддерживалось католической церковью и было возве-

дено ею в догмат. Всякий, кто осмеливался высказать противоречившие установленным церковью догмы жестокому гонению. Главные авторитеты средневеков с пренебрежением относились к научным работам. Широко были распространены суеверия, суеверия, суеверия, вера в чудеса. Полный застой в науке характерны для средних веков.

И вот в этот период вместо подлинной химии алхимия — искусство получения золота из металлов. Путеводной звездой алхимиков служило учение о превращении элементов. Алхимики создали таблицу элементов, согласно которой все металлы состоят из серы и ртути. Эти элементы в алхимии определялись как материальные носители главных свойств металлов. Ртуть олицетворяла начало металличности и плавкости; сера — начало изменяемости благородных металлов сгорать. Благородные металлы почти исключительно из чистой ртути, в неблагородных содержится значительную примесь серы. Для получения благородных металлов из неблагородных чтобы освободить ртуть от серы. Это может быть достигнуто с помощью таинственного «философского камня» чудесным свойством не только превращать неблагородные металлы в золото, но и исцелять болезни, возвращать молодость и жизнь.

Поиски философского камня сделались высшей задачей, вследствие чего она в конце концов потеряла всякую реальную почву. Трудно себе представить, сколько времени и труда было затрачено в погоне за призраком, какой хаос идей и понятий возникло в химии.

Но сколько ни смешивали алхимики, сколько ни искали философского камня не находили. Все же труды алхимиков не даром. Производя разнообразные опыты с целью получения философского камня, алхимики невольно приобрели много новых сведений из области химии и открыли ряд новых веществ, как, например, соляную кислоту, фосфор, сурьму. Хотя познание сущности химических процессов и не было достигнуто вперед за это время, но накопленный алхимиками материал и сильно развившееся искусство экспериментальной химии готовили почву для установления современного учения о превращениях веществ.

Переломный период в химии начинается в XVI веке в новую эпоху Возрождения, под влиянием практических успехов, выдвинутых жизнью. Опыты применения химических веществ при лечении болезней создают новое направление в химии и называются алхимией (медицинской химией). Основателем его является швейцарский врач Парацельс, возгласивший лозунгом химии приготовление лекарств из простых веществ, которых достиг Парацельс, применяя

параты в своей медицинской практике, доставили ему громкую известность и привлекли к химическим исследованиям многих врачей. Возникшие перед химией новые задачи оттеснили на задний план проблемы алхимиков и внесли более здоровые начала в изучение химических превращений.

В это же время Агрикола закладывает основы металлургии, открывая для химии другую обширную область применения.

Хотя химики этого периода еще находились под влиянием учения Аристотеля и разделяли многие заблуждения алхимиков, в том числе и веру в философский камень, все же их работы сделали очень многое для уяснения сущности химических превращений и подготовили переход от алхимии к современной химии.

Наконец в XVII в. химия начинает освобождаться от ига аристотелевского понимания материи, столько столетий тормозившего развитие химии, и строить все свои выводы на основе точного эксперимента. Создателем этой научной химии явился Роберт Бойль (1627—1691 гг.).

Бойль был первым, кто выдвинул требование о применении в химии индуктивного метода исследования, состоящего в том, что новые познания выводятся путем обобщения данных опыта и наблюдаемых в явлениях природы закономерностей. Задачей химика, — говорит Бойль, — является «ставить опыты, собирать наблюдения и не выставлять ни одной теории без тщательного исследования относящихся к ней явлений». Цель химии — познание строения тел, а средство этого познания — химический анализ, состоящий в разложении тел на элементы. Но элементы Бойля не имеют ничего общего с аристотелевскими элементами. По учению Бойля элементами следует считать «те простейшие тела, из которых составлены сложные тела и к которым мы в конце концов приходим, разлагая последние». Теоретические взгляды Бойля на химические элементы изложены им в книге «Скептик-химик», где он подвергает резкой критике представление алхимиков и их учение о превращении металлов.

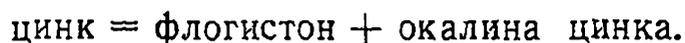
Бойль работал также над вопросом о внутреннем строении материи. Он предполагал, что все вещества состоят из мельчайших неделимых частиц, которые благодаря взаимному притяжению связываются в химическое соединение. Взгляды Бойля на строение вещества во многом сходятся с учением греческих атомистов. Но для окончательного утверждения атомной теории в то время не было еще достаточных опытных данных.

Работы Бойля, и особенно введенный им индуктивный метод исследования, оказали большое влияние на дальнейшее развитие химии. Однако потребовалось еще около 100 лет, чтобы химия окончательно избавилась от влияния учения Аристотеля и вышла на путь строго научного изучения явлений. Этот период времени характеризуется господством в химии так называемой флогистонной теории, созданной в конце XVII в. немецким химиком Шталем.

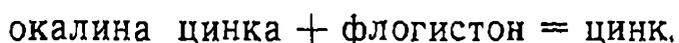
Появление флогистонной теории было вызвано давно назревшей потребностью объяснить большую группу химических про-

цессов, которые в связи с развитием металлургии в XVII в. привлекали к себе особое внимание химиков. Это были процессы горения, окисления и восстановления металлов.

Согласно теории Штала все горючие вещества, в том числе и металлы, содержат общее огневое начало — флогистон. При сжигании горючих веществ или при накаливании металлов флогистон улетучивается и в остатке получается землистое вещество — окалина. Следовательно, горение есть разложение вещества на флогистон и землистый остаток. Например:



Вещества, оставляющие при горении очень мало землистого остатка, как, например, уголь, состоят почти из чистого флогистона. Негорючему веществу — окалине — можно придать флогистон, накаливая ее с богатым флогистоном углем, тогда окалина снова переходит в металл:



Развитию флогистонной теории не помешал даже такой, казалось бы, явно противоречащий ей факт, как увеличение в весе при горении. Уже Бойлем было замечено, что образующаяся при сгорании металлов окалина весит больше, чем сгоревший металл, тогда как вес ее должен быть меньше, если считать горение потерей флогистона. Защитники теории объясняли это особой легкостью флогистона, который в противоположность всем остальным телам не притягивается к земле, а отталкивается от нее. Поэтому, чем больше флогистона содержит тело, тем это легче. Наоборот, теряя флогистон, тело становится тяжелее. Подобным же образом пытались обходить и другие противоречия. Например, необходимость воздуха для горения объяснялась тем, что флогистон не просто исчезает при горении, но соединяется с воздухом или какой-то частью его. При отсутствии воздуха горение прекращается потому, что флогистону не с чем соединиться.

Флогистонная теория, несмотря на ее ошибочность, сыграла важную роль в химии. Она привела в систему большинство фактов, известных в то время химикам, и позволила им разрешать новые проблемы, вследствие чего долго пользовалась всеобщим признанием.

Падение флогистонной теории последовало только во 2-й половине XVIII в. в результате многочисленных работ по изучению газов — веществ, до тех пор остававшихся вне круга исследований.

Основоположниками этой новой отрасли химии, газовой или пневматической, как ее называли, являются англичане Джозеф Пристли, Генри Кэвендиш и швед Карл Шееле. Все трое были ревностными приверженцами флогистонной теории и меньше всего могли думать, что их работы приведут к ее крушению. Они разработали методы собирания, хранения и измерения газов, открыли много новых газообразных веществ, исследовали и описали их. Особенно важным явилось

открытие кислорода, сделанное Пристли в 1774 г.<sup>1</sup> и давшее ключ к познанию истинной природы горения.

Работы химиков-пневматиков нанесли тяжелый удар флогистонной теории. Эти работы показали, что все газы имеют вес и что каждый газ обладает своими собственными характерными свойствами. Но флогистона среди исследованных газов не оказалось, откуда, естественно, напрашивался вывод, что его вообще не существует. Однако сами ученые, открывшие и изучившие газы, не сознавали действительного значения сделанных ими открытий и до конца жизни сохранили слепую веру в флогистон.

Окончательное опровержение флогистонной теории и замена ее современной теорией горения составляет заслугу знаменитого французского химика Лавуазье (1743—1794 гг.). Рядом блестящих работ, посвященных количественному исследованию явлений

горения, Лавуазье доказал, что «флогистон Штала — воображаемое существо, которое он без всяких оснований принял составной частью металлов, серы, фосфора, всех горючих тел»<sup>2</sup>.

Производя опыты накаливания металлов в закрытых стеклянных сосудах, Лавуазье нашел, что одновременно с образованием окалины поглощается часть находящегося в сосуде воздуха и что разность в весе между окалиной и взятым металлом равняется весу поглощенной части воздуха. Ему удалось также установить, что продукты сгорания угля и серы являются газами, которые, будучи собраны, весят больше, чем сгоревшие уголь



Антуан Лоран Лавуазье  
(1743—1794).

и сера. Несколько позже Лавуазье показал, что исчезающая при горении часть воздуха есть газ кислород, открытый незадолго до этого Пристли. Отсюда следовал вывод, что при горении происходит не разложение вещества, как утверждала флогистонная теория, а соединение горящего вещества с кислородом воздуха.

Объяснение явлений горения, этой важнейшей в то время химической проблемы, данное Лавуазье, вызвало полную революцию в химии. Отвергая существование флогистона, это объяснение в корне меняло прежнюю точку зрения на химические явления. Вещества, считавшиеся до тех пор сложными, как, например, все металлы, оказывались простыми; наоборот, окалины, относившиеся прежде к элементам, должны были рассматриваться как

<sup>1</sup> Впервые кислород был получен в чистом виде Шееле в 1772 г., но он опубликовал свои работы значительно позже, чем Пристли.

<sup>2</sup> Цитировано по Меншуткину — «Пути развития химии», изд. АН СССР, 1937 г.

соединения металлов с кислородом. Таким образом, признав теорию Лавуазье, приходилось в корне перестраивать всю химию. Однако факты были настолько убедительны, что большинство химиков очень скоро присоединилось к воззрениям Лавуазье, и к началу XIX в. теория флогистона была окончательно оставлена.

Работы Лавуазье положили начало современной систематике химических соединений, а установленный им впоследствии закон сохранения массы (веса) вещества при химических превращениях и введение количественного метода исследования превратили химию из науки описательной в одну из точнейших наук современного естествознания. С Лавуазье начинается новый период развития химии, продолжающийся, можно сказать, до нашего времени.

**6. Закон сохранения массы вещества.** Одной из главных заслуг Лавуазье является введение в химический обиход весов как важнейшего орудия химического исследования вещества. До Лавуазье химики мало интересовались количественной стороной явлений. Напротив, Лавуазье все свои исследования производил, пользуясь весами, постоянно измеряя количество вступающих в реакцию и образующихся при реакции веществ. Эти измерения в связи с разъяснением явлений горения привели его в конце концов к выводу, что все химические превращения подчиняются следующему общему закону:

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

Этот закон носит название закона сохранения массы вещества. Его часто называют также законом сохранения веса вещества, так как в одном и том же месте земного шара масса вещества пропорциональна его весу.

Хотя закон сохранения массы вещества был введен в химию Лавуазье, однако он был не первым, высказавшим этот закон. Еще задолго до Лавуазье к тому же выводу пришел наш знаменитый поэт, гениальный ученый и первый русский химик Михайло Васильевич Ломоносов.

Ломоносов тоже производил опыты накаливания металлов в запаянных стеклянных сосудах, чтобы выяснить, прибывает ли вес металлов от «чистого жару», как он выражался, и нашел, что «без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере». На основании своих опытов Ломоносов



Михайло Васильевич Ломоносов  
(1711—1765).

еще в 1760 г. высказал следующее положение: «все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте».

Нетрудно видеть, что этими словами в сущности выражается закон сохранения массы вещества, опубликованный Лавуазье только в 1789 г.

Но работы Ломоносова не были оценены его русскими современниками и остались неизвестными за границей. Поэтому они не оказали никакого влияния на развитие химии.

Закон сохранения массы вещества имеет для химии фундаментальное значение. Он лежит в основе всего учения о превращениях веществ. Пользуясь этим законом, химик постоянно контролирует правильность производимых им исследований вещества, так как отсутствие равенства между весом взятых и полученных веществ указывает на то, что при исследовании допущена ошибка.

Закон сохранения массы неоднократно подвергался проверке на протяжении XIX и начала XX в. Особенной тщательностью отличаются исследования Ландольта, относящиеся к 1909 г. Ландольт производил взвешивания с точностью до  $10^{-6}$  % и пришел к заключению, что в этих пределах масса вещества при химических реакциях остается неизменной.

В настоящее время считают, что закон сохранения массы вещества все же не является вполне точным. Повидимому, химические превращения всегда сопровождаются некоторым изменением массы, о чем подробнее будет сказано в гл. III. Но обычно эти изменения так малы, что не могут быть обнаружены никакими весами.

---

## ГЛАВА II

### АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Введение в химию количественного метода изучения веществ и последовавшие за этим многочисленные анализы различных соединений очень скоро привели к выяснению ряда закономерностей, касающихся весовых количеств вступающих во взаимодействие веществ. Эти закономерности стали прочными опорами созданной в начале XIX века английским химиком Дальтоном атомной гипотезы строения вещества, которая, постепенно развиваясь, выросла в стройную теорию, составляющую фундамент всей современной химии.

7. Закон постоянства состава. Подвергая анализу различные образцы какого-нибудь чистого химического соединения, мы всегда получаем один и тот же результат. Так, например, вода, взятая из океана, из реки или из колодца и тщательно освобожденная от всяких примесей, вода, образовавшаяся при горении дерева или при разложении сложного вещества, всегда будет содержать на 1 вес. ч. водорода<sup>1</sup> 8 вес. ч. кислорода. То же самое оказывается справедливым в отношении любого другого сложного вещества.



Джон Дальтон  
(1766—1844).

*Откуда и каким бы путем ни было получено данное химическое соединение, состав его всегда остается одним и тем же.*

Это положение, получившее название закона постоянства состава, было установлено в 1799 г. французским химиком Прустом.

Закон постоянства состава явился результатом многочисленных анализов различных химических соединений. Но мы можем

<sup>1</sup> Точнее на 1,008 вес. ч. водорода. Ср. стр. 43.

установить состав химического соединения не только путем анализа, но и путем синтеза. Например, опыт показывает, что если мы смешаем водород и кислород в отношении 1 : 8 по весу и вызовем взрыв смеси, то эти газы соединятся без остатка. Если одного из газов взято больше, чем указано выше, то избыток его останется не вошедшим в соединение. Таким образом синтез подтверждает результаты анализа. На этом основании закон постоянства состава можно еще формулировать так:

*При образовании данного вещества элементы всегда соединяются друг с другом в строго определенном весовом отношении.*

Закон постоянства состава уже давно молчаливо признавался химиками как нечто само собою разумеющееся. Несомненно, что таковым его считал и Лавуазье, производивший многочисленные анализы различных веществ. Однако официальное признание в науке этот закон получил только в результате длительного спора между Прустом и его соотечественником французским химиком Бертолле, который утверждал обратное. Бертолле казалось естественным, что в известных пределах состав данного вещества должен колебаться в зависимости от условий его образования и особенно в зависимости от относительных количеств взятых для его получения веществ. В подтверждение Бертолле приводил результаты анализов некоторых веществ, полученных им в различных условиях.

Спор на эту тему между Прустом и Бертолле продолжался около 8 лет. В конце концов победа осталась на стороне Пруста который рядом точных анализов доказал, что во всех случаях, на которые ссылался Бертолле, последний имел дело не с чистыми веществами, а со смесями.

Закон постоянства состава неоднократно проверялся на различных соединениях, но никогда не было обнаружено отклонений от этого закона. Некоторые ограничения в этот закон вносит только существование так называемых изотопов, о которых будет сказано ниже.

Следует еще заметить, что из закона постоянства состава нельзя делать обратный вывод относительно обязательного наличия одних и тех же свойств у соединений одинакового состава. Известно очень много веществ, имеющих одинаковый состав но различные свойства. С этим явлением, которое носит название *изомерии*, мы познакомимся ближе в § 148.

**8. Закон кратных отношений.** Многие элементы могут соединяться друг с другом в нескольких различных весовых отношениях, но при этом, конечно, получаются и различные вещества. Так, например, еще Пруст нашел, что медь образует два соединения с кислородом: одно черного цвета (окись меди), содержащее 79,9% меди и 20,1% кислорода, другое — красного цвета, содержащее 88,8% меди и 11,2% кислорода. Точно так же ртуть и кислород, олово и хлор образуют по два соединения различного состава, свинец с кислородом дает четыре различных соединения и т.д.

В 1808 г. Дальтон, исходя из уже сложившегося у него в то время представления о строении вещества, пришел к следующему выводу, который известен под названием закона кратных отношений:

*Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то весовые количества одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одно и то же количество другого, должны относиться между собою как небольшие целые числа.*

Этот вывод вскоре получил экспериментальное подтверждение. Исследуя состав двух известных в то время углеводородов — метана и этилена, Дальтон установил (табл. 1), что весовые количества углерода, приходящиеся в этих соединениях на 1 вес. ч. водорода, находятся в очень простом отношении друг к другу:

$$3:6 = 1:2.$$

Таблица 1

Соединение	Состав в %		Состав в вес. ч.	
	углерода	водорода	углерода	водорода
Метан . . . .	75	25	3	1
Этилен . . . .	85,71	14,29	6	1

Такие же простые отношения были найдены Дальтоном для соединений углерода с кислородом. Оказалось, что в углекислом газе на то же самое количество кислорода приходится вдвое меньше углерода, чем в угарном газе (окиси углерода).

Таким образом экспериментальные данные вполне согласовались с выводом, к которому Дальтон пришел теоретическим путем и который позднее был установлен как непреложный химический факт точными опытами Берцелиуса.

Особенно яркой иллюстрацией закона кратных отношений могут служить пять окислов азота, состав которых приведен в табл. 2.

Таблица 2

Названия окислов	Состав в %		Состав в вес. ч.	
	азота	кислорода	азота	кислорода
Закись азота . . . . .	63,7	36,3	1	0,57
Окись азота . . . . .	46,7	53,3	1	1,14
Азотистый ангидрид . . . . .	36,9	63,1	1	1,71
Двуокись азота . . . . .	30,5	69,5	1	2,28
Азотный ангидрид . . . . .	25,9	74,1	1	2,85

Весовые количества кислорода, приходящиеся в этих соединениях на 1 вес. ч. азота, относятся между собой как

$$0,57:1,14:1,71:2,28:2,85.$$

Разделив эти числа на наименьшее из них, получаем следующие отношения:

$$1:2:3:4:5.$$

Установленные Дальтоном закономерности позволяют сделать еще некоторые важные выводы:

1. Соединения, образованные одними и теми же элементами, обычно резко отличаются друг от друга по своему весовому составу. Например, в приведенном выше случае на 1 вес. ч. азота приходится или 0,57 вес. ч. кислорода, или в 2—5 раз большее количество. Следовательно, при переходе от одного соединения к другому, образованному теми же элементами, состав меняется скачком.

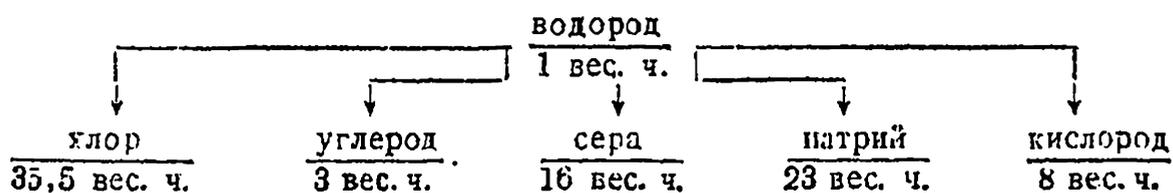
2. Изменение количественного соотношения между соединяющимися элементами всегда влечет за собой и появление нового качества: количество переходит в качество. Все окислы азота, хотя и образованы одними и теми же элементами, однако качественно отличны друг от друга, т. е. представляют собой совершенно различные вещества.

9. Закон эквивалентов. Изучение весовых отношений, в которых различные элементы соединяются друг с другом, постепенно привело к открытию еще одной очень важной закономерности, впервые обнаруженной немецким химиком Рихтёром в 1792 г. Чтобы выявить эту закономерность, обратимся к конкретным данным. Возьмем, например, ряд соединений водорода, процентный состав которых приведен в табл. 3.

Таблица 3

Соединение	Состав	
Хлористый водород . .	97,26% хлора	2,74% водорода
Метан: . . . . .	75% углерода	25% водорода
Сероводород . . . . .	94,12% серы	5,88% водорода
Гидрид натрия . . . . .	95,83% натрия	4,17% водорода
Вода . . . . .	88,89% кислорода	11,11% водорода

Рассчитаем, какие весовые количества других элементов приходятся в этих соединениях на одно и то же весовое количество водорода (например на 1 вес. ч.). Результаты подсчета представлены в виде схемы:



Указанные в схеме элементы соединяются не только с водородом, но и друг с другом. И вот оказывается, что их взаимное соединение происходит в тех же весовых количествах, в каких они соединяются с 1 вес. ч. водорода. В подтверждение приводим состав следующих соединений (табл. 4).

Таблица 4

Соединение	Состав	
Хлорид натрия . . . . .	35,5 вес. ч. хлора	23 вес. ч. натрия
Тетрахлорид углерода .	35,5 вес. ч. хлора	3 вес. ч. углерода
Окись хлора . . . . .	35,5 вес. ч. хлора	8 вес. ч. кислорода
Сульфид натрия . . . . .	16 вес. ч. серы	23 вес. ч. натрия
Сероуглерод . . . . .	16 вес. ч. серы	3 вес. ч. углерода
Окись натрия . . . . .	8 вес. ч. кислорода	23 вес. ч. натрия
Углекислый газ . . . . .	8 вес. ч. кислорода	3 вес. ч. углерода

К такому же выводу мы пришли бы, взяв в качестве исходного элемента не водород, а какой-нибудь другой элемент, например кислород, хлор и т. д.

Таким образом для всех элементов можно найти числа, выражающие весовые количества, в которых элементы соединяются друг с другом. Эти числа сперва получили название «соединительных весов». Одним из первых вычислил соединительные веса многих элементов Дальтон, поступая так же, как это было сделано нами, т. е. принимая соединительный вес водорода за единицу<sup>1</sup>. Но так как водород образует соединения далеко не со всеми элементами, то вскоре стали вычислять соединительные веса по отношению к кислороду, условившись считать соединительный вес самого кислорода равным 8. При этом условии соединительные веса, вычисленные по водороду, сохранили свою прежнюю величину.

Впоследствии название «соединительный вес» было заменено названием «эквивалент», что значит — равноценное количество. В таких количествах элементы не только соединяются между собою, но и замещают друг друга в соединениях. Поэтому в настоящее время:

*Эквивалентом элемента называется весовое количество его, соединяющееся с 8 вес. ч. кислорода или с 1 вес. ч. водорода<sup>2</sup> или замещающее их в соединениях.*

Пользуясь понятием эквивалент, можно формулировать выше-

<sup>1</sup> Дальтон принял за единицу соединительный вес водорода как самого легкого из всех элементов, входящего в состав различных соединений всегда в наименьшем количестве, чтобы избежать для соединительных весов чисел, меньших единицы.

<sup>2</sup> Точнее с 1,008 вес. ч. водорода.

изложенные закономерности в виде следующего закона эквивалентов:

*Элементы соединяются друг с другом в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Эквиваленты играют очень важную роль в химии. Обычно их определяют или по данным анализа различных соединений, или на основании результатов замещения одного элемента другим. Следует особенно подчеркнуть, что для определения эквивалентов совершенно необязательно исходить из соединений с кислородом или водородом. В силу только что сформулированного закона эквивалент может быть вычислен по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

**Пример 1.** При соединении 3,5 г железа с серой образовалось 5,5 г сернистого железа. Вычислить эквивалент железа, если эквивалент серы равен 16.

Из данных задачи видно, что в сернистом железе на 3,5 вес. ч. железа приходится  $5,5 - 3,5 = 2$  вес. ч. серы. А так как эквивалентом железа является такое весовое количество его, которое соединяется с 1 эквивалентом, т. е. с 16 вес. ч. серы, то отсюда находим:

$$\text{эквивалент железа} = \frac{3,5 \cdot 16}{2} = 28.$$

**Пример 2.** При растворении в кислоте 0,3 г металла выделилось 278 см<sup>3</sup> водорода, измеренного при нормальных условиях. Рассчитать эквивалент металла, зная, что 1 л водорода весит 0,09 г.

Прежде всего находим вес вытесненного водорода г:

$$g = \frac{0,09 \cdot 278}{1000} = 0,025 \text{ г.}$$

Вычисляем теперь, какое количество металла вытесняет 1 г водорода. По данному выше определению это и будет эквивалент металла:

$$\text{эквивалент металла} = 0,3 : 0,025 = 12.$$

Так как многие элементы образуют по несколько соединений друг с другом, то очевидно, что эквивалент элемента может иметь различные значения, смотря по тому, из какого соединения он был вычислен. Но во всех таких случаях различные эквиваленты одного и того же элемента согласно закону Дальтона находятся в отношении небольших целых чисел. Например эквиваленты углерода, вычисленные из его соединений с кислородом, равны 3 и 6, а отношение между ними 1 : 2.

Понятие об эквивалентах распространяется также и на сложные вещества:

*Эквивалентом сложного вещества называется такое весовое количество его, которое взаимодействует без остатка с 1 эквивалентом водорода (1 вес. ч.) или кислорода (8 вес. ч.) или вообще с 1 эквивалентом любого другого вещества.*

Так, например, при пропускании водорода над накаливаемой окисью меди 1 г водорода восстанавливает 40 г окиси меди. Последнее число и является эквивалентом окиси меди. Эквивалент серной кислоты равняется 49, так как 49 вес. ч. серной кислоты взаимодействуют без остатка с 1 эквивалентом магния, цинка и других металлов. В свою очередь, окись меди и серная кислота будут взаимодействовать друг с другом без

остатка, если на 40 вес. ч. окиси меди взять 49 вес. ч. серной кислоты.

**10. Атомная гипотеза Дальтона.** Законы, которым подчиняются химические элементы, вступая в соединеніе друг с другом, являются выражением фактов, добытых опытным путем. Но почему элементы соединяются имѣнно так, а не иначе, чем объясняются определенные отношения между количествами вступающих в реакцию веществ, почему состав сложного вещества всегда постоянен,— на эти и многие другие вопросы непосредственный опыт не дает никакого ответа.

Внутренний смысл закономерностей, имеющих место при соединении элементов, вскрывает созданная Дальтоном в 1804 г. атомная гипотеза строения вещества, которая послужила толчком к необычайно быстрому и блестящему развитию химии в XIX в. В основу гипотезы Дальтона легли представления древних философов о прерывистом строении материи и об атомах как мельчайших частицах, из которых построены все тела. Дальтон только развил эти идеи, придал им бóльшую определенность и приложил их к объяснению химических фактов.

Сущность гипотезы Дальтона сводится к следующим положениям:

1. Всѣ вещества состоят из огромного числа очень малых частиц — атомов, связанных между собою силами взаимного притяжения.

2. Каждое вещество состоит из своих атомов. Простые вещества состоят из простых, неделимых атомов, сложные из «сложных атомов», которые при химических реакциях могут распадаться на атомы простых веществ.

3. Все атомы одного и того же вещества совершенно одинаковы между собою по форме и по весу, но отличаются от атомов другого простого или сложного вещества.

Вес сложного атома равен сумме весов образующих его простых атомов.

4. При образовании сложных веществ из простых атомы сложного вещества складываются из небольшого числа простых атомов. Так, например, два простых вещества, состоящие из атомов А и В, могут образовать сложное вещество, частички которого будут иметь такой состав:  $A + B$  или  $2A + B$  или  $A + 2B$  и т. д. Этим объясняется существование нескольких различных соединений двух элементов.

5. Все химические превращения состоят или в разделении частичек, находящихся в состоянии сцепления, или в связывании частичек, бывших раньше на расстоянии друг от друга.

Гипотеза Дальтона легко объясняла все основные законы образования химических соединений.

Так как атомы при химических превращениях остаются неизменными, они не творятся и не уничтожаются, то общее их количество до и после реакции одно и то же. Отсюда непосредственно вытекает закон сохранения массы вещества при химических реакциях.

Далее, все атомы сложного вещества совершенно одинаковы и представляют собою определенные комбинации простых атомов. Следовательно, весовой состав сложного вещества совершенно такой же, как и состав каждого его атома. Поэтому, как бы мы ни получили данное сложное вещество, состав его всегда будет один и тот же (закон постоянства состава).

Наконец, если два элемента образуют несколько соединений, то в сложных атомах этих соединений на определенное число атомов одного элемента всегда приходится целое число атомов другого элемента. Понятно, что и веса этих атомов будут относиться как небольшие целые числа (закон кратных отношений).

Выдвинув атомную гипотезу строения вещества, Дальтон поставил себе задачей определить веса атомов отдельных элементов. Хорошо сознавая, что абсолютные веса атомов чрезвычайно малы и поэтому найти их из опыта не удастся, Дальтон решил определять относительные атомные веса, приняв вес атома водорода, как самого легкого из атомов, за единицу. Таким образом атомным весом элемента Дальтон назвал отношение веса (или массы) атома данного элемента к весу (или массе) атома водорода.

При определении атомного веса элемента Дальтон исходил из результатов анализа сложного вещества, состоящего из водорода и данного элемента. Весовые количества элементов в таком веществе очевидно должны относиться друг к другу, как вес атомов водорода, входящих в состав сложного атома вещества, к весу атомов другого элемента. Например, в воде весовое отношение водорода к кислороду равно 1 : 8; следовательно, в таком же отношении находятся веса атомов водорода и кислорода в сложном атоме воды. Но, чтобы рассчитать отсюда атомный вес кислорода, нужно еще знать, из скольких атомов водорода и кислорода состоит атом воды. Действительно, если в атоме воды 1 атом водорода связан с 1 атомом кислорода, то атомный вес кислорода будет 8; если же на 1 атом водорода приходится 2 атома кислорода, то атомный вес кислорода будет 4; если, наоборот, на 2 атома водорода приходится 1 атом кислорода, то атомный вес последнего 16 и т. д. Так как у Дальтона не было никаких данных для решения этого вопроса, то он сделал простейшее предположение, а именно, что атом воды состоит из 1 атома водорода и 1 атома кислорода, откуда атомный вес кислорода получился равным 8 (как долгое время и принимали в химии). Таким образом, атомный вес элемента отождествлялся с его эквивалентом. Но такое отождествление, помимо его произвольности, вызывало новые затруднения. Например, путем анализа было установлено, что в аммиаке на 1 вес. ч. водорода приходится  $4\frac{2}{3}$  вес. ч. азота, а в окиси азота — на 8 вес. ч. кислорода 7 вес. ч. азота. Если, исходя из состава аммиака, принять атомный вес азота равным  $4\frac{2}{3}$ , то придется допустить, что в сложном атоме окиси азота один атом кислорода (8 вес. ч.) связан с  $1\frac{1}{2}$  атомами азота ( $4\frac{2}{3} + 2\frac{1}{3} = 7$  вес. ч.), т. е. что атом азота делится пополам.

Затруднения возникали также при определении атомных весов элементов, имеющих несколько эквивалентов: приходилось гадать, который из эквивалентов принять за атомный вес. Так как анализы, которыми пользовался Дальтон, тоже не отличались точностью, то не удивительно, что найденные им первые атомные веса были очень далеки от истинных.

Несмотря на указанные затруднения в определении атомных весов гипотеза Дальтона быстро получила всеобщее признание. Распространению ее много способствовал шведский ученый Берцелиус (1779—1848), один из самых выдающихся химиков первой половины XIX в. Горячий сторонник атомной гипотезы, Берцелиус понимал, как важно для ее дальнейшего развития и практического приложения точно определить атомные веса элементов, и взял на себя эту огромную работу. После упорного десятилетнего труда Берцелиус опубликовал в 1818 г. свой первый список атомных весов, содержащий 46 элементов. Ниже мы приводим табл. 5, в которой некоторые из атомных весов Берцелиуса 1818 г. сопоставлены с современными атомными весами<sup>1</sup>. Невольно поражает изумительная для того времени точность определений, свидетельствующая об исключительных аналитических способностях Берцелиуса. Но, конечно, Берцелиус, как и Дальтон, не мог избежать произвольных предположений при выводе величин атомных весов. Поэтому для многих элементов его первые атомные веса оказались вдвое или даже вчетверо больше действительных.

Таблица 5

Элементы	Атомные веса	
	Берцелиус 1818 г.	Международная комиссия 1943 г.
Водород .	1,1	1,008
Углерод .	12,0	12,010
Азот . . .	28,2 (= 14,1·2)	14,008
Кислород .	16	16,000
Алюминий	54,8 (= 27,4·2)	26,97
Сера . . .	32,2	32,06
Хлор . . .	70,8 (= 35,4·2)	35,457
Железо . .	108,6 (= 54,3·2)	55,85
Медь . . .	126,6 (= 63,3·2)	63,57
Серебро .	432,4 (= 108,1·4)	107,88
Свинец . .	414,2 (= 207,1·2)	207,21

Все это показывало, что одной атомной гипотезы недостаточно для решения вопроса о числе атомов в сложном атоме химического соединения и для установления правильных атомных весов.

<sup>1</sup> При вычислении атомных весов Берцелиус принимал вес атома кислорода за 100. В приведенной табличке атомные веса Берцелиуса перечислены на атомный вес кислорода 16.

Из создавшегося положения химия вышла только тогда, когда атомная гипотеза Дальтона была дополнена представлением о молекулах как наименьших частицах вещества, еще способных к самостоятельному существованию. К развитию этих представлений привело изучение реакций, протекающих между газообразными веществами.

**П. Объемные отношения при реакциях между газами.** Первыми количественными исследованиями реакций между газами принадлежат французскому ученому Гей-Люссак, автору известного закона о тепловом расширении газов. С 1804 по 1808 г. занимался измерением объемов вступающих в реакцию и образующихся при реакции газообразных веществ. Результаты своих работ Гей-Люссак выразил в виде следующего обобщения, известного под названием закона простых объемных отношений и «химического» закона Гей-Люссака:

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

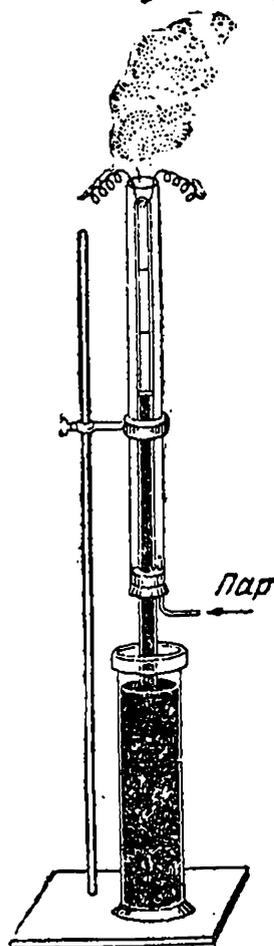


Рис. 2. Образование водяного пара из водорода и кислорода.

Конечно, при этом предполагается, что объемы всех участвующих в реакции газов мерены при одинаковых условиях давления и температуры.

Чтобы убедиться в справедливости закона Гей-Люссака, рассмотрим некоторые реакции между газообразными веществами.

Как известно, при разложении воды электрическим током объем выделяющегося водорода всегда вдвое больше объема выделяющегося кислорода. В таком же объемном отношении (2 : 1) нужно смешать оба газа, чтобы они полностью реагировали без остатка с образованием воды.

Посмотрим теперь, какой объем займет вода, образующаяся при соединении двух объемов водорода с одним объемом кислорода, если она будет находиться в газообразном состоянии в виде пара. Это можно узнать путем следующего опыта.

Толстую стеклянную трубку с делениями и впаянными у ее закрытого конца двумя платиновыми проволочками, так называемый эвдиометр, наполняют ртутью и, зажав отверстие пальцем, погружают в цилиндр, содержащий ртуть. Затем в эвдиометр впускают некоторое количество гремучего газа и надвигают на него другую, более широкую трубку, через которую пропускается водяной пар при температуре 100°.

Когда гремучий газ перестанет расширяться и, следовательно, достигнет температуры 100°, отмечают его объем и высоту уровня ртути в эвдиометре (рис. 2).

Если теперь с помощью маленького индуктора пропустить

кру между впаянными в эвдиометр проволочками, то водород мгновенно соединяется с кислородом, образуя водяной пар, причем уровень ртути в эвдиометре поднимается.

Чтобы сравнить объем полученного пара с объемом гремучего газа, нужно измерить его при тех же условиях, при каких находился гремучий газ. Температура пара, конечно, та же, что и у гремучего газа, но давление, судя по поднятию ртути, уменьшилось. Осторожно погружая эвдиометр глубже в цилиндр, можно привести ртуть к первоначальному уровню, тогда и давление пара станет равно давлению взятого гремучего газа.

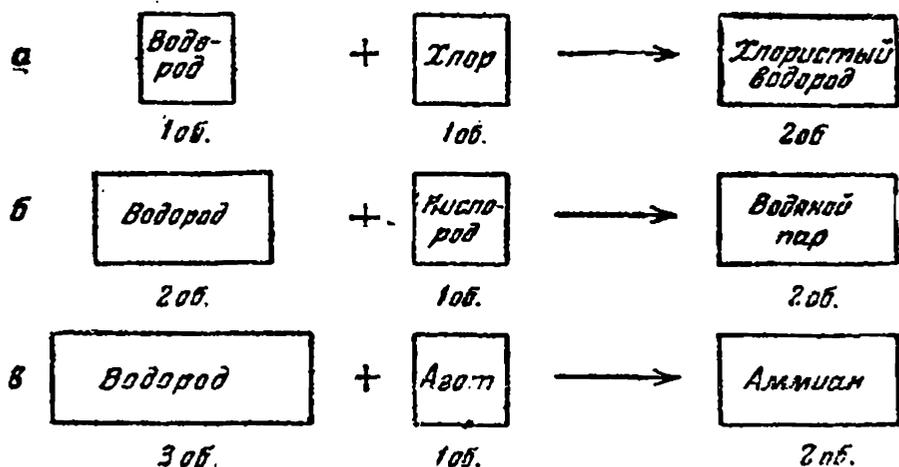
При этих условиях оказывается, что объем пара равен  $\frac{2}{3}$  первоначального объема газовой смеси, т. е. что из трех объемов гремучего газа или двух объемов водорода и одного объема кислорода образуются два объема водяного пара.

Таким образом при соединении водорода с кислородом между их объемами и объемом образующегося водяного пара существуют очень простые отношения.

Обратимся теперь к другой хорошо известной реакции между газообразными веществами. Если смешать равные объемы хлора и водорода и пропустить через смесь электрическую искру или выставить ее на яркий солнечный свет, то происходит взрыв и образуется новое газообразное вещество — хлористый водород. Оба газа соединяются без остатка, если на 1 объем хлора приходится 1 объем водорода, причем получаются ровно 2 объема хлористого водорода.

Рассмотрим еще реакцию образования аммиака из азота и водорода. И здесь опять наблюдается та же закономерность, что и в двух предыдущих случаях: 1 объем азота и 3 объема водорода дают ровно 2 объема аммиака.

Все указанные соотношения наглядно представлены на следующей схеме:



**12. Закон Авогадро.** Исследования Гей-Люссака привлекли к себе общее внимание химиков. Простота отношений между объемами реагирующих газов показывала, что здесь проявляется какое-то основное свойство газов, выражающееся также в их одинаковом поведении при изменениях давления и температуры. По мнению Гей-Люссака это свойство заключалось в том, что

равные объемы газов содержат при одинаковых условиях равное число атомов. Отсюда казалось возможным сразу определять атомные веса газов, сравнивая вес газа с весом такого же объема водорода. Однако предположение Гей-Люссака сейчас же натолкнулось на целый ряд противоречий. Действительно, если число атомов в равных объемах газов одинаково, то, например из 1 объема хлора и 1 объема водорода не может образоваться больше 1 объема хлористого водорода, так как сложный атом последнего во всяком случае должен состоять из 1 атома хлора и 1 атома водорода. Между тем в опытах Гей-Люссака получалось 2 объема хлористого водорода. Такие же противоречия возникали при рассмотрении других реакций между газами.

Ключ к объяснению законов Гей-Люссака был найден итальянским физиком Авогадро в 1811 г., который указал, что все противоречия легко устраняются, если ввести представление о молекуле как наименьшей частице всякого вещества, способной к самостоятельному существованию, сохраняя в то же время и представление об атоме как о наименьшем количестве элемента в различных соединениях. При этом Авогадро особенно подчеркивал, что молекулы простых веществ отнюдь не должны быть тождественны с элементарными атомами; напротив, они обычно состоят из нескольких одинаковых атомов, на которые могут распадаться при химических реакциях.

Таким образом основное положение Авогадро заключалось в следующем:

*В равных объемах любых газов, взятых при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.*

Гипотеза Авогадро не только объясняла простые отношения между объемами реагирующих и образующихся газов, но и позволяла сделать некоторые очень важные выводы относительно числа атомов в молекулах простых и сложных газов, открывая путь к познанию истинных атомных весов.

Разберем, пользуясь этой гипотезой, приведенные выше реакции между газами, иллюстрирующие закон Гей-Люссака.

а) При взаимодействии 1 объема водорода с 1 объемом хлора получаются 2 объема хлористого водорода. Так как согласно положению Авогадро в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул, то это значит, что из 1 молекулы водорода и 1 молекулы хлора образуются 2 молекулы хлористого водорода. Очевидно, что каждая молекула хлора и водорода при взаимодействии распадается на две половинки. Затем каждая половинка молекулы хлора соединяется с половинкой молекулы водорода и образует одну молекулу хлористого водорода. Следовательно, последняя состоит из полумолекулы хлора и полумолекулы водорода. При таких условиях общее число молекул до и после реакции остается одно и то же, а потому и объем, занимаемый хлористым водородом, равен сумме объемов хлора и водорода.

б) Обратимся теперь ко второй реакции. Здесь при взаимодей-

ствии 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода получаются не три, а только два объема водяного пара. Применяя положение Авогадро, находим, что из 2 молекул водорода и 1 молекулы кислорода образуются две молекулы водяного пара. Для этого каждая молекула кислорода должна разделиться пополам и каждая половинка ее должна соединиться с 1 молекулой (или двумя полумолекулами) водорода. Следовательно, каждая молекула водяного пара образуется из одной молекулы (или двух полумолекул) водорода и одной полумолекулы кислорода. Таким образом общее число молекул в результате реакции уменьшается в  $1\frac{1}{2}$  раза и из 2 объемов водорода и 1 объема кислорода получаются 2 объема водяного пара.

в) Рассуждая так же в отношении 3-й реакции, мы придём к заключению, что молекула аммиака состоит из трех полумолекул водорода и одной полумолекулы азота.

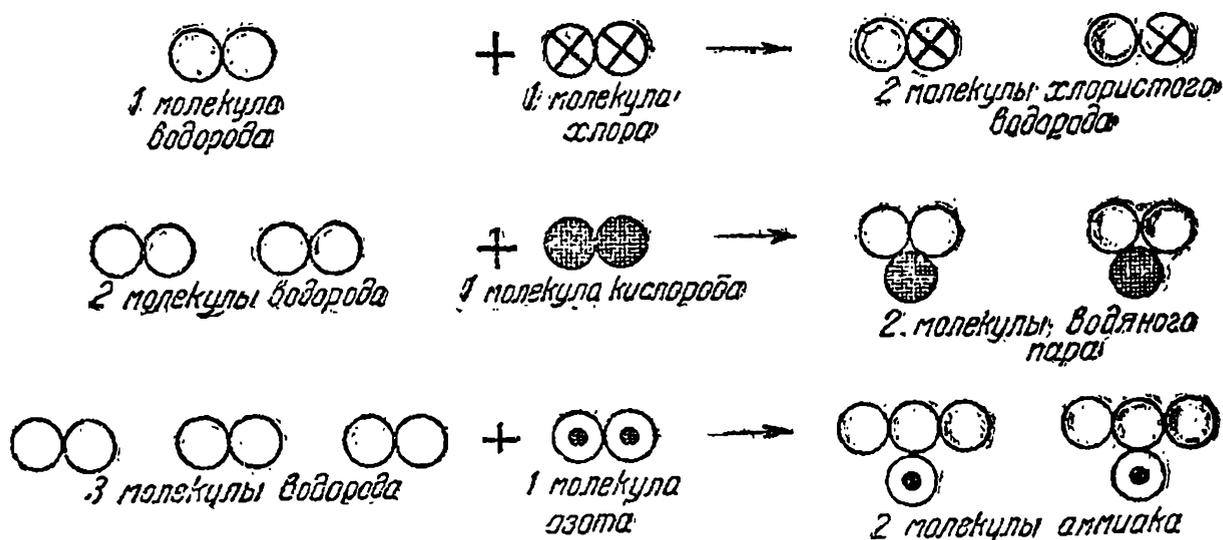


Рис. 3. Схема образования молекул хлористого водорода, водяного пара и аммиака.

Впоследствии изучение всевозможных реакций, в которых участвует водород, показало, что из 1 объема водорода никогда не образуется более 2 объемов нового газообразного вещества. Это значит, что молекула водорода может делиться только пополам и что ни один из газообразных продуктов реакции не содержит в своей молекуле меньше полумолекулы водорода. Следовательно, полумолекула есть наименьшее весовое количество водорода, встречающееся в молекулах его соединений, т. е. атом водорода.

К аналогичному выводу приводит и изучение реакций, в которых участвуют хлор, кислород и азот. Оказывается, что в молекулах газообразных соединений этих элементов никогда не встречается меньше чем полмолекулы хлора, кислорода или азота. Полмолекулы всех трех газов являются, следовательно, их атомами.

Таким образом, в настоящей время можно считать доказанным, что молекулы водорода, хлора, кислорода и азота состоят из двух атомов.

Учитывая это обстоятельство, нетрудно рассчитать, из скольких атомов состоят молекулы хлористого водорода, водяного пара и аммиака, образующихся в результате разобранных выше реакций. Для этого нужно только заменить в предыдущих рассуждениях полумолекулы атомами. Результаты подсчета представлены схематически на рис. 3, где кружочки изображают атомы.

Из схемы ясно, что молекула хлористого водорода состоит из одного атома водорода и одного атома хлора; молекула водяного пара — из 2 атомов водорода и 1 атома кислорода; молекула аммиака — из 3 атомов водорода и 1 атома азота.

**13. Торжество молекулярного учения.** Идеи Авогадро получили признание далеко не сразу. Противниками их являлись Дальтон и Берцелиус — главные химические авторитеты того времени, упорно не желавшие допустить возможность существования молекул, состоящих из одинаковых атомов.

Только начиная с конца 40-х годов XIX в., благодаря работам французского химика Жерара, гипотеза Авогадро постепенно завоевывает место в химии. Но окончательное ее признание последовало в 60-х годах в результате блестящих работ соотечественника Авогадро итальянского ученого Канниццаро. В 1858 г. появилась небольшая книжечка Канниццаро, озаглавленная «Конспект курса химической философии», в которой он, исходя из представлений Авогадро о молекулах, с поразительной ясностью излагает свои взгляды на основные вопросы химии и указывает способы определения молекулярных и атомных весов, исключаящие всякую возможность произвола в их выборе. Свою книжку Канниццаро разослал многим выдающимся химикам Европы. Два года спустя (в 1860 г.) по инициативе некоторых из них в Карлсруэ был созван съезд химиков всех стран с целью обсудить наболевшие вопросы химии и прийти к соглашению хотя бы по основным пунктам. На съезде воззрения Канниццаро получили полное одобрение. По главному вопросу о различии между атомами и молекулами было принято решение впредь строго разграничивать эти два важнейших понятия химии, которые в настоящее время могут быть сформулированы так:

*Молекула есть наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества.*

*Атом есть наименьшая частица элемента в молекулах простых и сложных веществ, обладающая всеми свойствами этого элемента<sup>1</sup>.*

В настоящее время положение Авогадро о равном числе молекул в равных объемах газов подтверждено столькими фактами из области физики и химии, что может считаться законом

<sup>1</sup> Эти определения не являются исчерпывающими. Более полное представление о молекулах и атомах читатель получит после изучения вопроса об их строении.

С развитием представлений о молекулах атомная гипотеза Дальтона постепенно превратилась в стройную атомно-молекулярную теорию.

**14. Молекулярное учение и химический элемент.** Атомно-молекулярная теория внесла значительную ясность и определенность в одно из важнейших понятий химии — понятие о химическом элементе.

Как мы уже говорили в § 5 (стр. 22), термин «элемент» был введен в химию Бойлем для обозначения простых веществ, т. е. таких, которые не могут быть химически разложены. Долгое время большинство химиков считало эти два понятия равнозначными. Менделеев был одним из первых, который указал на необходимость «делать ясное различие между понятием о простом теле как об отдельном однородном веществе и о нем же как о вещественной части или элементе сложных веществ».

В самом деле, каждое простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами, устанавливаемыми нами при помощи органов чувств. Когда какое-нибудь простое вещество соединяется с другим, то оно утрачивает большинство своих свойств. Например, железо, соединяясь с серой, теряет металлический блеск, ковкость, магнитные свойства и др. Следовательно, в сернистом железе нет железа как такового, каким мы его знаем отдельно от других веществ. Но так как из сернистого железа при помощи химических реакций можно снова получить металлическое железо, то химики говорят, что в состав сернистого железа входит элемент железо, понимая под этим тот основной материал, из которого построено металлическое железо. Подобно железу и сера находится в сернистом железе не в виде хрупкого желтого горючего вещества серы, а в виде элемента серы. Точно так же, например, водород и кислород, входящие в состав воды, содержатся в последней не в виде газообразных водорода и кислорода с их характерными свойствами, а в виде элементов водорода и кислорода. Когда же эти элементы находятся в «свободном состоянии», т. е. не связаны химически друг с другом, то они образуют простые вещества.

Итак, все вещества построены из химических элементов. Каждое простое вещество состоит только из одного элемента, сложное — из двух или нескольких.

Из сказанного видно, что химический элемент является по существу отвлеченным понятием. На практике мы всегда имеем дело не с элементами, а с простыми или сложными веществами.

Когда в 60-х годах прошлого века среди химиков стали распространяться взгляды Канниццаро, простое вещество и химический элемент были поставлены в связь с молекулой и атомом: простое вещество, как и всякое вещество, состоит из молекул, химический же элемент состоит из атомов. А затем постепенно стали все более и более отождествлять химический элемент с атомом как с наименьшей частицей элемента, существующей в молекулах и являющейся носителем всех свойств элемента. Таким об

разом с точки зрения атомно-молекулярной теории *химический элемент есть вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств*. Каждый отдельный атом является химическим Элементом; но всякое сочетание атомов уже не будет элементом, так как при этом возникают новые свойства, которых нет у отдельных атомов. Путем сочетания атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ или сложное вещество.

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

Возьмём, например, кусок фосфора. Это — белое, полупрозрачное вещество, плавящееся при  $44^\circ$ , очень ядовитое, на воздухе в темноте светится и может само собою загореться; поэтому его всегда хранят под водой. Фосфор является простым веществом, он не может быть разложен на новые вещества. Однако если нагревать фосфор в сосуде, из которого удален воздух, почти до кипения, то через некоторое время свойства фосфора резко изменяются: он приобретает красно-фиолетовый цвет, перестает светиться в темноте, делается неядовитым и не самовоспламеняется больше на воздухе, причем эти новые свойства не исчезают по прекращении нагревания.

Таким образом происходит несомненное превращение одного вещества в другое, но превращение совершенно особенное: взятое нами вещество не разлагается и к нему ничего не присоединяется. Последнее обстоятельство заставляет признать оба вещества, как первоначально взятое, так и полученное после нагревания, лишь различными формами существования одного и того же элемента фосфора в свободном состоянии. Поэтому первое из них называется белым фосфором, а второе — красным фосфором.

Лучшим доказательством, что белый и красный фосфор действительно представляют собой различные формы одного и того же элемента и состоят из одних и тех же атомов, служит их отношение к кислороду: при нагревании в кислороде обе формы фосфора соединяются с ним, образуя одно и то же белое порошкообразное вещество — фосфорный ангидрид. Следовательно, элемент фосфор в свободном состоянии может существовать в виде двух простых веществ — белого фосфора и красного фосфора. Подобно фосфору и многие другие элементы в свободном состоянии существуют в виде нескольких различных веществ. Так, например, общеизвестные простые вещества — уголь, графит и алмаз, резко различающиеся по своим свойствам, являются лишь различными формами элемента углерода. Соединяясь с каким-либо другим простым веществом, все они образуют одно и то же сложное вещество.

Свойство химического элемента образовывать несколько простых веществ называется аллотропией, а эти простые вещества — аллотропическими видоизменениями данного

элемента. Существование последних обуславливается различным сочетанием одних и тех же атомов.

Так как многие элементы известны в свободном состоянии в виде нескольких простых веществ, то понятно, что элементов имеется значительно меньше, чем простых веществ. В настоящее время известно 89 элементов (см. список в конце книги), тогда как простых веществ насчитывается около 230.

Элементы встречаются на земле далеко не в одинаковых количествах. Наиболее распространен кислород, который один составляет 49,5% всей доступной нашему исследованию части земной оболочки. Второе место занимает кремний (25,7%), затем следуют алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и водород. Эти 9 элементов уже составляют около 99% наружной оболочки земли, так что на долю всех остальных приходится немногим более 1%.

Диаграмма на рис. 4 дает наглядное представление о распространении в наружной оболочке земли наиболее часто встречающихся элементов.

В жизни растений и животных важную роль играют следующие элементы: углерод, кислород, водород, азот, сера, фосфор, хлор, кремний, калий, кальций, магний, железо, натрий.

**15. Определение молекулярного веса газообразных веществ.** На законе Авогадро основан важнейший метод определения молекулярных весов газообразных веществ. Но прежде чем говорить о нем, необходимо установить, в каких единицах выражаются молекулярные и атомные веса.

При вычислениях атомных весов первоначально принимали за единицу вес атома водорода, как самого легкого элемента, и по отношению к нему вычисляли атомные веса других элементов. Но так как для большинства элементов атомные веса определяются из их кислородных соединений, то фактически вычисления производились по отношению к атомному весу кислорода, который считался равным 16, а по отношению к водороду они оказывались вычисленными только потому, что отношение между атомными весами кислорода и водорода было найдено равным 16:1. Впоследствии более точные исследования показали, что это отношение равно 15,88:1 или 16:1,008. Следовательно, если считать атомный вес водорода равным 1, то атомный вес кислорода будет 15,88.

Из практических соображений решено было оставить для кислорода атомный вес 16, приняв для водорода атомный вес 1,008.

Таким образом в настоящее время единицей атомных весов является  $\frac{1}{16}$  часть веса атома кислорода. Это так называемая



Рис. 4. Распространение элементов в наружной оболочке земли.

международная кислородная единица. Вес атома водорода равен 1,008 кислородной единицы, вес атома серы— 32,06 кислородной единицы и т. д.

*Атомным весом элемента называется вес его атома, выраженный в международных кислородных единицах.*

Так как вес молекулы любого вещества равен суммѣ весов образующих ее атомов, то понятно, что молекулярные веса должны выражаться в тех же единицах, что и атомные веса. Например, вес молекулы водорода, состоящей из двух атомов, равен 2,016 кислородной единицы, вес молекулы кислорода, также состоящей из двух атомов, равен 32 кислородным единицам, вес молекулы воды, содержащей 2 атома водорода и 1 атом кислорода, равен  $16 + 2 \cdot 2,016 = 18,016$  кислородной единицы и т. д.

Кладя в основу расчета молекулярных весов  $\frac{1}{16}$  часть веса атома кислорода, мы можем формулировать это понятие следующим образом:

*Молекулярным весом простого или сложного вещества называется вес его молекулы, выраженный в международных кислородных единицах.*

Посмотрим теперь, как определяются молекулярные веса газообразных веществ.

По закону Авогадро равные объемы газов, взятые при одинаковых условиях давления и температуры, содержат равное число молекул. Отсюда непосредственно вытекает, что веса равных объемов двух газов должны относиться друг к другу, как их молекулярные веса.

В самом деле возьмем, например, по 1 л двух различных газов. Пусть в каждом из них содержится по  $N$  молекул. Обозначим вес 1 л первого газа через  $g$ , а второго через  $g_1$ . Молекулярные веса газов обозначим соответственно через  $M$  и  $M_1$ . Так как вес газа равен сумме весов находящихся в нем молекул, то

$$g = N \cdot M \text{ и } g_1 = N \cdot M_1.$$

Разделив первое равенство на второе, получаем:

$$\frac{g}{g_1} = \frac{M}{M_1}. \quad (1)$$

Отношение веса данного газа к весу такого же объема другого газа, взятого при той же температуре и том же давлении, т. е. число, показывающее, во сколько раз первый газ тяжелее второго, называется плотностью первого газа по второму. Так, например, если 1 л углекислого газа весит 1,98 г, а 1 л водорода при тех же условиях 0,09 г, то плотность углекислого газа по водороду будет  $1,98 : 0,09 = 22$ .

Обозначив плотность газа буквой  $D$ , перепишем уравнение (1) в виде

$$D = \frac{M}{M_1},$$

откуда

$$M = D \cdot M_1. \quad (2)$$

Молекулярный вес газа равен его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молекулярный вес второго газа.

Очень часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду как самому легкому из всех газов. Так как молекулярный вес самого водорода равен 2,016, то в этом случае формула для расчета молекулярных весов принимает вид:

$$M = 2,016 \cdot D,$$

или, если округлить молекулярный вес водорода до 2:

$$M = 2 \cdot D.$$

Вычисляя, например, по этой формуле молекулярный вес углекислого газа, плотность которого по водороду, как указано выше, равняется 22, находим:

$$M = 2 \cdot 22 = 44.$$

Нередко также вычисляют молекулярный вес газа, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, все же мы можем говорить о среднем молекулярном весе воздуха, который оказывается равным 29. Обозначив плотность исследуемого газа по воздуху через  $D_1$ , получаем следующую формулу для вычисления молекулярных весов:

$$M = 29 \cdot D_1.$$

Число 29 полезно запомнить, так как с ним часто приходится иметь дело при практических расчетах, в частности, при решении вопроса, легче или тяжелее воздуха тот или иной газ. Из предыдущей формулы следует, что

$$D_1 = \frac{M}{29}.$$

Но плотность газа по воздуху ( $D_1$ ) и показывает, во сколько раз этот газ тяжелее (или легче) воздуха. Таким образом, разделив молекулярный вес газа на 29, мы сразу узнаем интересующую нас величину. Например, для углекислого газа ( $M = 44$ )  $D_1 = 44 : 29 = 1,52$ ; следовательно, углекислый газ в 1,52 раза тяжелее воздуха.

Практически определение молекулярного веса сводится к измерению веса и объема некоторого количества исследуемого газа и последующему вычислению его плотности, после чего молекулярный вес находится прямо по формуле. Плотность газа может быть вычислена по отношению к любому другому газу, молекулярный вес которого и вес единицы объема известны. Но так как

в справочниках указываются веса газов при нормальных условиях, а на опыте обычно приходится измерять вес и объем исследуемого газа при других условиях, то для вычисления плотности газа нужно предварительно привести измеренный объем газа к нормальным условиям ( $0^\circ$  и 760 мм давления).

Приведение к нормальным условиям производится на основании уравнения Клапейрона, объединяющего газовые законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$p \cdot v = \frac{p_0 \cdot v_0 \cdot T}{273},$$

где  $p$  и  $v$  — соответственно давление и объем газа в условиях опыта,  $p_0$  — нормальное давление,  $v_0$  — объем газа при нормальных условиях, а  $T$  — абсолютная температура газа. Определяя из этого уравнения  $v_0$ , получаем формулу для вычисления объема газа при  $0^\circ$  и 760 мм давления:

$$v_0 = \frac{p \cdot v \cdot 273}{p_0 \cdot T}.$$

#### **Пример расчета молекулярного веса**

Из опыта найдено, что 380 см<sup>3</sup> газа при температуре  $27^\circ$  и давлении 800 мм рт. ст. весят 0,455 г. Определить молекулярный вес газа, если известно, что 1 л воздуха при нормальных условиях весит 1,3 г.

Приводим найденный объем газа к нормальным условиям. Получим:

$$v_0 = \frac{800 \cdot 380 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 27)} = 364 \text{ см}^3.$$

Определяем теперь вес 1 л этого газа (г) при нормальных условиях:

$$g = \frac{0,455 \cdot 1000}{364} = 1,25 \text{ г.}$$

Так как 1 л воздуха весит 1,3 г, то плотность нашего газа по воздуху равняется

$$D_1 = \frac{1,25}{1,3} = 0,97.$$

а молекулярный вес:

$$M = 29 \cdot 0,97 = 28.$$

Заметим, что для определения молекулярного веса газа по способу Авогадро совершенно не требуется знать химический состав газа, надо знать только его плотность.

**16. Граммолекулярный объем газа.** Вычисление молекулярного веса газа может быть произведено еще другим, более простым способом, чем описанный в предыдущем параграфе. Этот способ опирается на представление о граммолекулярном объеме газа.

Как известно, в химии наряду с граммом пользуются еще другой, специально химической, мерой количества вещества, называемой граммолекулой или сокращенно м о л е м.

*Граммолекулой называется количество вещества, вес которого в граммах численно равен молекулярному весу вещества.*

Например, граммоллекула водорода весит (округленно) 2 г, граммоллекула кислорода 32 г, граммоллекула воды 18 г и т. д. Подобным же образом число граммов, равное атомному весу элемента, называется грамматомом. Например, грамматом кислорода весит 16 г, грамматом водорода 1 г и т. д.

Из самого определения понятия «граммоллекула» вытекает, что число молекул в граммоллекуле (моле) любого вещества должно быть одно и то же. В самом деле допустим, что 1 моль водорода (2 г) содержит  $N$  молекул, т. е.  $N$  молекул водорода весят 2 г. Так как молекула кислорода в 16 раз тяжелее молекулы водорода, то очевидно вес  $N$  молекул кислорода должен равняться  $2 \cdot 16 = 32$  г, или 1 молю кислорода. По той же причине  $N$  молекул воды должны весить 18 г, что составляет 1 моль воды, и т. д. Другими словами, *граммоллекулы различных веществ имеют различный вес, но содержат одинаковое число молекул.* Понятно, что и грамматомы всех элементов содержат одинаковое число атомов.

В настоящее время число молекул в одной граммоллекуле определено довольно точно (см. стр. 72). Оно равняется  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

По закону Авогадро одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Отсюда следует, что граммоллекулы всех веществ в газообразном состоянии при одинаковой температуре и одинаковом давлении занимают равные объемы. Нетрудно рассчитать, какой объем занимает 1 моль газа при нормальных условиях. Например, экспериментально установлено, что 1 л кислорода при нормальных условиях весит 1,429 г. Следовательно, объем 1 моля кислорода (32 г) при тех же условиях будет равняться  $32 : 1,429 = 22,4$  л. То же самое число мы получили бы, рассчитав объем 1 моля водорода, 1 моля углекислого газа и т. д.

*Граммоллекула любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.*

Этот объем называется граммоллекулярным или молярным объемом газа<sup>1</sup>.

Пользуясь молярным объемом, очень легко вычислять молекулярные веса газообразных веществ. Для этого нужно только рассчитать, сколько граммов весят 22,4 л данного вещества в газообразном состоянии. Полученное число и будет выражать молекулярный вес.

**Пример.** 0,7924 г хлора занимают при 0° и 760 мм давления объем равный 250 см<sup>3</sup>. Чему равен молекулярный вес хлора?

<sup>1</sup> Точная величина молярного объема 22,414 л. Но при практических расчетах можно округлить эту величину до 22,4 л.

Находим, сколько весят 22,4 л (22 400 см<sup>3</sup>) хлора:

$$250 : 22\,400 = 0,7924 : x$$
$$x = \frac{22\,400 \cdot 0,7924}{250} = 71 \text{ г.}$$

Следовательно, молекулярный вес хлора равен 71.

Как и при вычислении молекулярных весов по плотности газа, расчеты, основанные на молярном объеме, несколько усложняются, если измеренное количество газа имеет температуру и давление, отличные от нормальных. В таких случаях опять приходится обращаться к уравнению Клапейрона:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T. \quad (1)$$

В этом уравнении множитель  $\frac{p_0 v_0}{273}$  является постоянной величиной, но только для данного количества исследуемого газа. Если же отнести это уравнение к количеству газа, равному 1 граммолекуле, то множитель  $\frac{p_0 v_0}{273}$  примет вполне определенное значение, одинаковое для всех газов, так как граммолекула любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем.

При таких условиях величина  $\frac{p_0 v_0}{273}$  называется универсальной газовой постоянной и обозначается буквою  $R$ . Вводя это обозначение, получаем уравнение Клапейрона, отнесенное к 1 граммолекуле газа:

$$pv = RT. \quad (2)$$

Числовое значение газовой постоянной  $R$  зависит от тех единиц, в которых мы выражаем  $p_0$  и  $v_0$ . Если выразить  $p_0$  в атмосферах, а  $v_0$  в литрах, то получим:

$$R = \frac{p_0 v_0}{273} = \frac{1 \cdot 22,414}{273} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град}}.$$

Обычно при химических расчетах давление выражается в миллиметрах ртутного столба, а объем — в кубических сантиметрах. В таком случае  $R$  будет равно:

$$R = \frac{760 \cdot 22\,414}{273} = 62\,300 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм рт. ст.}}{\text{град}}.$$

Так как уравнение (2) относится к 1 граммолекуле газа, то, обозначив молекулярный вес газа через  $M$ , получим для одного грамма газа:

$$pv = \frac{1}{M} \cdot RT, \quad (3)$$

а для  $m$  граммов газа:

$$pv = \frac{m}{M} \cdot RT. \quad (4)$$

Последнее уравнение дает возможность вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные. В частности, по нему легко вычислить молекулярный вес газа, если известны вес, объем, температура и давление некоторого количества газа.

**Пример 1.** 304 см<sup>3</sup> газа при 25° и 745 мм давления весят 0,781 г. Определить молекулярный вес газа.

Подставляя указанные в условии задачи величины в уравнение (4) и принимая  $R$  равным 62 300, получаем:

$$745 \cdot 304 = \frac{0,781}{M} \cdot 62\,300 \cdot (273 + 25).$$

$$M = \frac{0,781 \cdot 62\,300 \cdot 298}{745 \cdot 304} = 64.$$

**Пример 2.** Сколько весят 100 л углекислого газа (молекулярный вес 44) при 17° и 1,2 ат давления?

Ввиду того что в условии задачи объем указан в литрах, а давление в атмосферах, удобнее вести расчет, принимая  $R$  равным 0,082:

$$1,2 \cdot 100 = \frac{m}{44} \cdot 0,082 \cdot 290,$$

$$m = \frac{1,2 \cdot 100 \cdot 44}{0,082 \cdot 290} = 222 \text{ г.}$$

В заключение следует заметить, что определяемые вышеуказанными способами молекулярные веса не являются вполне точными, так как помимо ошибок опыта все газы и пары несколько отклоняются от законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Однако полученные таким путем приблизительные величины молекулярных весов позволяют точно вычислить последние на основании тщательных анализов соответствующих соединений, о чем будет сказано ниже.

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

*Парциальным давлением называется та часть общего давления, производимого газовой смесью, которая приходится на долю данного газа.*

Напомним, что давление газа при неизменной температуре зависит только от числа молекул, содержащихся в единице объема газа. Поэтому, находясь в смеси с другими газами в каком-либо сосуде и будучи равномерно распределен по всему объему сосуда, каждый газ производит такое же давление, как если бы он один занимал весь сосуд. Положим, например, что в пустой сосуд емкостью в 1 л вводятся 250 см<sup>3</sup> водорода и 750 см<sup>3</sup> азота, находившихся до смешивания под давлением 1 ат. Если мы сперва введем в сосуд только водород, то вследствие увеличения объема в 4 раза производимое им давление уменьшится тоже в 4 раза и станет равно  $\frac{1}{4}$  ат. Последующее введение азота не изменит числа молекул водорода в сосуде, следовательно, не изменит и его давления, которое останется равным  $\frac{1}{4}$  ат. Это и будет парциальное давление водорода в смеси.

В свою очередь азот, увеличившись в объеме при введении в сосуд с  $750 \text{ см}^3$  до  $1000 \text{ см}^3$ , станет производить давление в  $\frac{4}{3}$  раза меньше, чем до смешивания. Другими словами, его парциальное давление будет  $\frac{3}{4} \text{ ат}$ . Общее же давление газовой смеси будет очевидно равно  $1 \text{ ат}$ , т. е. сумме парциальных давлений отдельных газов. Таким образом

*Парциальное давление газа в смеси равно тому давлению, которое он производил бы, занимая один такой же объем, какой занимает смесь.*

Положим, что мы собрали над водой  $570 \text{ см}^3$  влажного газа при температуре  $15^\circ$  и давлении  $780,8 \text{ мм}$ . Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при  $15^\circ$  оно равно  $12,8 \text{ мм рт. ст}$ . Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно  $780,8 - 12,8 = 768 \text{ мм}$ . Эта величина и входит во все расчеты как давление газа. Например, приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, мы должны ввести в расчетную формулу его парциальное давление ( $768 \text{ мм}$ ), а не общее давление газовой смеси ( $780,8 \text{ мм}$ ):

$$v_0 = \frac{768 \cdot 570 \cdot 273}{760(273 + 15)} = 544 \text{ см}^3.$$

Если бы мы не учли поправки на влажность, то вместо найденного объема получили бы:

$$\frac{780,8 \cdot 570 \cdot 273}{760(273 + 15)} = 555,1 \text{ см}^3.$$

Ошибка составляла бы  $11,1 \text{ см}^3$ , т. е. около  $2\frac{1}{2}\%$ , что можно допустить только при очень грубых расчетах.

**18. Определение молекулярного веса паров.** На основе закона Авогадро можно определять молекулярные веса не только газов, но и всех веществ, легко переходящих при нагревании в газообразное состояние. Для этого некоторое количество исследуемого вещества превращают в пар и измеряют вес, объем, температуру и давление полученного пара. Последующее вычисление молекулярного веса производится так же, как и в случае газов.

Существует несколько методов определения молекулярного веса паров. Опишем здесь два из них наиболее употребительные.

По методу Дюма, который применим к легко испаряющимся жидкостям, требуемые для вычисления молекулярного веса величины находят следующим образом. Высушенный и взвешенный стеклянный шарик с оттянутой шейкой слегка нагревают и погружают конец шейки в исследуемую жидкость. При остывании шарика в него засасывается некоторое количество жидкости. Затем шарик с жидкостью погружают в водяную или масляную баню (рис. 5), нагретую до температуры более высокой, чем температура кипения исследуемой жидкости. Образующиеся пары жидкости постепенно вытесняют из шарика весь воздух. Когда вся жидкость испарится, отмечают температуру бани (а следовательно, и температуру пара, заполняющего шарик) и запаивают оттянутый конец. Давление пара в шарике в момент запайки очевидно равно атмосферному давлению, которое отмечается по барометру.

Вынув шарик из бани, вытирают его и по охлаждению взвешивают. После этого, погрузив шейку шарика в воду, обламывают конец ее под водой, причем

вода устремляется в шарик и заполняет его целиком. Взвесив шарик с водой (и конечно с отломанным кончиком), определяют его объем по весу вошедшей в него воды. Рассчитав вес воздуха в объеме шарика, находят вес пустого шарика, а отсюда и вес наполняющего его пара. Из полученных данных вычисляют, как обычно, молекулярный вес пара.

Другой, очень изящный метод определения молекулярного веса пара, пригодный и для легколетучих твердых веществ, разработан Виктором Мейером.

Длинная стеклянная трубка *A*, оканчивающаяся более широким резервуаром, помещается в стеклянный сосуд *B* (рис. 6). В сосуд наливается жидкость, кипящая при температуре, достаточно высокой для превращения исследуемого

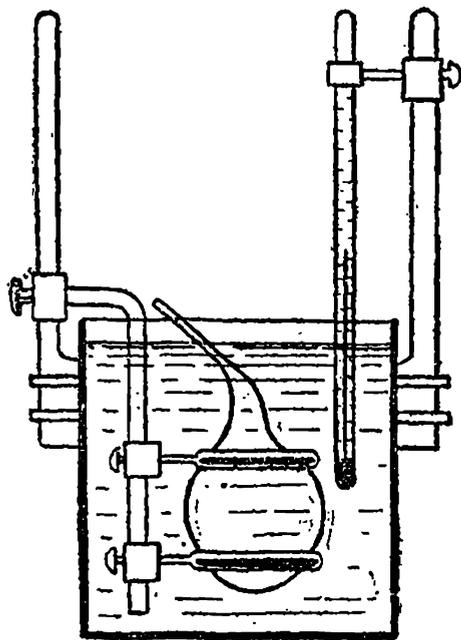


Рис. 5. Прибор Дюма для определения плотности пара.

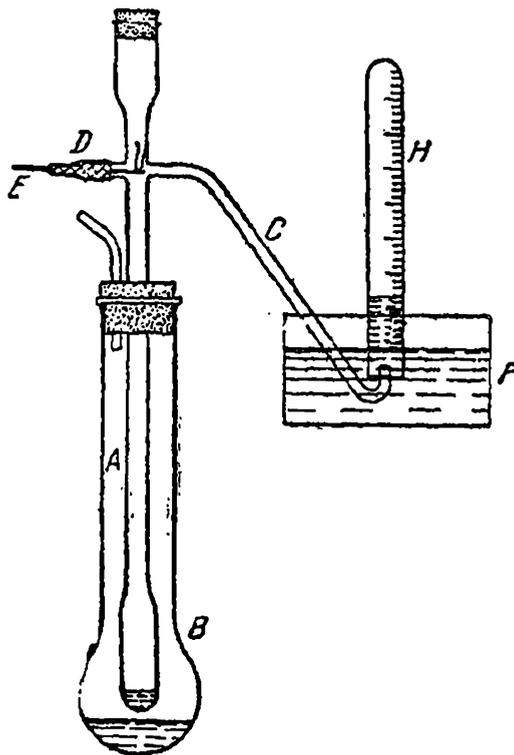


Рис. 6. Прибор В. Мейера для определения плотности пара.

вещества в пар. Трубка *A* закрывается сверху пробкой. От верхней части трубки *A* отходит изогнутая газоотводная трубка *C*, конец которой опускается в воду, налитую в чашку *F*. Против газоотводной трубки припаяна короткая трубочка *D*, в которую с помощью каучука вставлена стеклянная палочка *E*, служащая для поддержки маленькой пробирки (ампулки) с исследуемым веществом.

При нагревании жидкости в сосуде *B* до кипения воздух в трубке *A* расширяется и выходит пузырьками через боковую трубку *C*. Когда установится постоянная температура, о чем можно судить по прекращению выделения пузырьков воздуха, конец трубки *C* подводят под измерительный цилиндр (эвдиометр) *H*, наполненный водой. Выдвигая стеклянную палочку, дают пробирке с точно отвешенным количеством исследуемого вещества упасть на дно сосуда *A*, в который налито немного ртути для защиты дна от удара. Вещество испаряется, и пары его вытесняют в измерительный цилиндр некоторый объем воздуха, принимающий в цилиндре комнатную температуру. При этом не требуется знать температуру, при которой вещество испарилось, так как отсчитанный с помощью измерительного цилиндра объем воздуха равен тому объему, который занимали бы пары исследуемого вещества при комнатной температуре, если бы его удалось превратить при этой температуре в пар. Третья величина, определяемая в опыте, — давление воображаемого пара, равное давлению воздуха в измерительном цилиндре. Эта величина находится путем вычитания из атмосферного давления того давления, которое производит столб воды в цилиндре *E*.

**19. Кинетическая теория газов.** В настоящее время закон Авогадро выводится теоретически из так называемой кинетической теории газов. Не приводя здесь этого вывода, который можно найти в любом курсе физики, укажем лишь, в чем заключается сущность этой теории, прекрасно объясняющей все свойства газов.

Одним из наиболее замечательных свойств газов является их легкая сжимаемость. Всякий газ может быть сжат в очень сильной степени. Так, например, объем кислорода, взятого при обыкновенных условиях, можно при помощи давления уменьшить в 200 и более раз. Отсюда приходится заключить, что молекулы газов отделены одна от другой большими промежутками, и, сжимая газ, мы только уменьшаем свободное пространство между ними. Вычисления показывают, что объем самих молекул составляет лишь от  $\frac{1}{6000}$  до  $\frac{1}{1800}$  всего объема, занимаемого газом при нормальных условиях.

Молекулы газа находятся в постоянном движении; они движутся по прямым линиям во всевозможных направлениях. Движением молекул объясняется свойство газов занимать возможно больший объем, а также явления диффузии.

Когда газ заключен в какой-нибудь сосуд, то молекулы его, постоянно ударяясь при движении о стенки сосуда, создают то, что мы называем давлением газа. Представим себе, что в цилиндре под поршнем заключен некоторый объем газа. Молекулы газа, двигаясь по всем направлениям, ударяют о стенки цилиндра и о поршень. Положим, что в секунду поршень получает 500 ударов. Если мы вдвинем поршень до половины цилиндра, то тем самым мы уменьшим вдвое пространство, занимаемое молекулами. Теперь в единице объема будет вдвое больше молекул; поэтому поршень получит в секунду не 500, а 1000 ударов; следовательно, давление увеличится вдвое. Если бы мы уменьшили объем в 3 раза, то, рассуждая так же, пришли бы к заключению, что давление должно увеличиться втрое и т. д. Таким образом становится понятен закон Бойля-Мариотта, согласно которому давление данной массы газа при неизменной температуре обратно пропорционально занимаемому ею объему.

При нагревании газа скорость движения молекул увеличивается, а вместе с нею увеличивается и их кинетическая энергия, равная половине произведения массы на квадрат скорости. Поэтому сила ударов молекул о стенки сосуда становится больше и давление газа возрастает.

Один из основных выводов кинетической теории гласит, что *молекулы всех газов при одной и той же температуре обладают одинаковой средней кинетической энергией*. Это значит, что с изменением массы молекулы скорость ее изменяется так, что произведение массы на квадрат скорости остается постоянным. Поэтому *давление газа при данной температуре, обусловленное ударами его молекул, зависит только от числа молекул в единице объема газа, но не зависит от массы молекул, т. е. от при-*

Если обозначить массы молекул двух газов через  $m_1$  и  $m_2$ , а средние скорости их соответственно через  $v_1$  и  $v_2$ , то на основании предыдущего можно написать:

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad (1)$$

откуда

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \quad (2)$$

т. е. средние скорости молекул обратно пропорциональны корням квадратным из молекулярных весов.

Кинетическая теория позволяет вычислить среднюю скорость движения молекул. Эта скорость оказывается очень велика и у различных газов различна. Так, молекула водорода движется в среднем со скоростью 1695 м/сек при 0°, молекула кислорода со скоростью 430 м/сек и т. д.

Так как число молекул в единице объема газа огромно, то понятно, что при своем движении они постоянно сталкиваются друг с другом, отчего направление движения каждой молекулы всё время меняется. Среднее расстояние, пролетаемое молекулой между двумя столкновениями, называется длиной свободного пути молекулы. Эта длина очень мала. Например, для кислорода при нормальных условиях она составляет всего  $10^{-5}$  см. Так как молекулы кислорода пролетают в секунду около 430 м, или 43 000 см, то очевидно каждая молекула испытывает около  $43\,000 : 10^{-5} = 4,3 \cdot 10^9$  столкновений в секунду.

В различной скорости движения молекул у различных газов нетрудно убедиться на следующем примере.

Пористый глиняный цилиндр плотно закрыт пробкой, через которую проходит стеклянная трубка, соединяющая цилиндр с двугорлой склянкой. Во второе горлышко склянки вставлена стеклянная трубка, доходящая до дна склянки. В склянку налито немного воды. Если на пористый цилиндр надвинуть стакан, наполненный водородом, то между водородом и находящимся в цилиндре воздухом тотчас начинается диффузия. Но молекулы водорода благодаря большей скорости движения быстрее проникают внутрь цилиндра, чем оттуда уходят более тяжелые молекулы кислорода и азота. От этого давление внутри цилиндра и двугорлой склянки повышается, и вода начинает бить из склянки фонтаном (рис. 7).

Изучая явления диффузии газов, английский физик Грэм экспериментальным путем установил следующий закон:

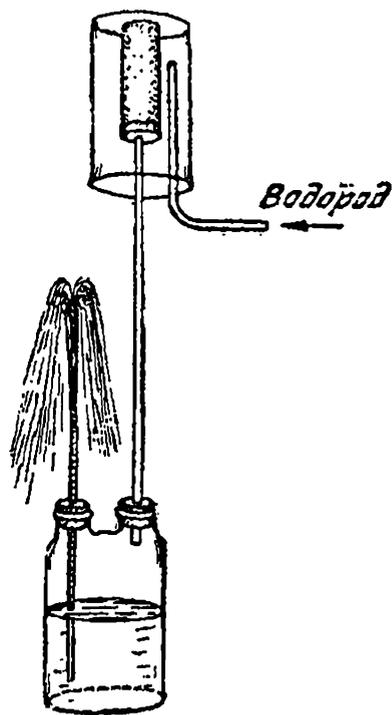


Рис. 7. Диффузия водорода.

*Скорость диффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа.*

Так как скорость диффузии газа очевидно пропорциональна скорости движения его молекул, то, обозначив скорости движения молекул двух газов через  $v_1$  и  $v_2$ , а плотности газов соответственно через  $d_1$  и  $d_2$ , мы можем выразить закон Грэма следующей пропорцией:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}. \quad (3)$$

Но плотности газов прямо пропорциональны их молекулярным весам. Заменяя в уравнении (3) отношение плотностей отношением молекулярных весов, мы получим то же выражение (2), к которому приводит и кинетическая теория газов. Таким образом закон Грэма непосредственно выводится из кинетической теории.

Зная плотности газов или их молекулярные веса, нетрудно рассчитать отношение скоростей их молекул. Например, плотность водорода в 16 раз меньше плотности кислорода; следовательно, скорости их молекул относятся как  $\sqrt{16} : \sqrt{1}$ , или как 4 : 1.

Это отношение вполне согласуется с теоретическим вычислением скоростей движения молекул кислорода и водорода.

**20. Определение атомных весов.** Первые попытки определения атомных весов, основанные на анализах различных соединений элементов с водородом, принадлежат Дальтону. Однако для вычисления атомного веса по данным анализа требовалось еще знать число атомов каждого элемента в молекуле анализируемого соединения. Дальтон не умел находить эти числа, поэтому многие из вычисленных им атомных весов впоследствии оказались неверными.

Когда Авогадро в 1811 г. высказал свою знаменитую гипотезу о числе молекул в равных объемах газов, он одновременно указал и метод определения атомного состава молекул простых газов (см. § 12). Путем изучения объемных отношений при реакциях, в которых участвуют водород, кислород, азот и хлор, было установлено, что молекулы этих газов двухатомны. Таким образом, определив, например, молекулярный вес хлора (71) и разделив его пополам, мы сразу находим атомный вес хлора (35,5).

Другой метод определения атомных весов, имеющий более широкое применение, был предложен в 1858 г. Канниццаро.

Сперва по плотности пара находят молекулярный вес возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем на основании результатов анализа тех же соединений вычисляют, сколько весовых (кислородных) единиц приходится на долю этого элемента в 1 молекуле каждого из взятых соединений. Наименьшее из полученных чисел и принимается за искомый атомный вес.

Поясним этот метод примером определения атомного веса углерода. В табл. 6 приведены молекулярные веса ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в каждом из

них. В последней графе указано вычисленное по процентному составу количество углерода в I молекуле каждого из соединений.

Таблица 6

Название соединений углерода	Молекулярный вес	Процентное содержание углерода	Количество углерода, содержащееся в I молекуле, в кислородных единицах
Углекислый газ . . .	44	27,27	12
Окись углерода . . .	28	42,86	12
Ацетилен . . . . .	26	92,31	24
Сероуглерод . . . . .	76	15,76	12
Бензол . . . . .	78	92,31	72
Этиловый эфир . . .	74	64,86	48
Ацетон . . . . .	58	62,07	36
Нафталин . . . . .	128	93,75	120

Наименьшее весовое количество углерода, содержащееся в молекулах приведенных соединений, равно 12. Отсюда ясно, что атомный вес углерода не может быть больше 12 (например, не может быть 24 или 36), так как в противном случае пришлось бы принять, что в состав молекул углекислого газа, окиси углерода и сероуглерода входит дробная часть атома углерода. С другой стороны, нет оснований принимать его меньшим 12, так как 12 кислородных единиц есть такое количество углерода, меньше которого никогда не встречается в молекулах его различных соединений. Это количество, не делясь, переходит при химических реакциях из одной молекулы в другую, и все другие количества углерода являются его целыми кратными. Следовательно, 12 и есть атомный вес углерода.

Описанный метод определения атомных весов обладает одним недостатком. Достоверность найденного атомного веса зависит от числа исследованных соединений данного элемента. Чем больше исследовано таких соединений, тем меньше вероятность, что найдется еще соединение, молекула которого будет содержать дробную часть принятого атомного веса. Кроме того, метод Канниццаро позволяет находить атомные веса только тех элементов, которые дают газообразные или легко переходящие в газообразное состояние соединения. Большинство же металлов не образует таких соединений. Поэтому при определении их атомных весов в свое время был использован другой метод, основанный на зависимости между атомным весом элемента и удельной теплоемкостью соответствующего простого вещества в твердом состоянии.

В 1819 г. французские ученые Дюлонг и Пти, определяя теплоемкости различных металлов, нашли, что произведение удельной теплоемкости простого вещества (в твердом состоянии) на атомный вес соответствует весу элемента у большинства элементов приблизительно

но одинаково и равно в среднем 6,3. Так как это произведение представляет собою количество тепла, необходимое для нагревания 1 грамма атома элемента на  $1^\circ$ , то оно называется атомной теплоемкостью. Таким образом можно формулировать общее положение, известное под названием закона Дюлонга и Пти.

*Атомная теплоемкость элементов приблизительно равна 6,3.*

Табл. 7 иллюстрирует этот закон.

Таблица 7

Теплоемкости некоторых элементов

Элемент	Атомный вес	Удельная теплоемкость	Атомная теплоемкость
Магний . . . . .	24,3	0,248	6,0
Сера . . . . .	32,0	0,175	5,6
Железо . . . . .	55,8	0,112	6,3
Медь . . . . .	63,6	0,093	6,0
Цинк . . . . .	65,4	0,093	6,1
Олово . . . . .	118,7	0,054	6,4
Иод . . . . .	126,9	0,052	6,6
Золото . . . . .	197,2	0,031	6,1
Свинец . . . . .	207,2	0,031	6,4

Из закона Дюлонга и Пти следует, что, разделив 6,3 на удельную теплоемкость простого вещества, легко определяемую из опыта, мы можем найти приближенное значение атомного веса соответствующего элемента.

Необходимо, однако, отметить, что у некоторых элементов атомная теплоемкость значительно меньше 6,3. Причина этого заключается в большой зависимости удельной теплоемкости от температуры. Приведенные выше удельные теплоемкости элементов определялись при температурах, лежащих в пределах от  $0^\circ$  до  $100^\circ$ . С повышением температуры теплоемкости всех веществ увеличиваются, а при понижении температуры становятся все меньше, приближаясь

Таблица 8

Элемент	Темп. в $^\circ\text{C}$	Атомная теплоемкость
Бериллий . . . . .	300	4,56
Бор . . . . .	650	5,7
Углерод (графит) . . . . .	980	5,6

к нулю при температурах, близких к  $-273^\circ$ . Согласно исследованиям Нернста для каждого элемента существует своя область температур, в пределах которой он подчиняется закону Дюлонга и Пти. В общем эти температуры близки к точке плавления соответствующего простого вещества. Поэтому при обыкновенной температуре наибольшие отклонения атомных теплоемкостей от средней величины наблюдаются у элементов с малым атомным весом, образующих простые вещества с высокой точкой плавления. Например, при  $20^\circ$  атомная теплоемкость у бериллия (темпл. пл.  $1280^\circ$ ) равна только 3,8, у бора (темпл. пл.  $2300^\circ$ ) 2,7, а у углерода (темпл. пл. графита  $3500^\circ$ ) всего 1,9. Но с повышением температуры атомные теплоемкости этих элементов приближаются к нормальной величине, как это видно из табл. 8.

Все рассмотренные нами методы определения атомных весов не дают вполне точных результатов, так как, с одной стороны,

точность определения молекулярного веса по плотности пара редко превышает 1%; с другой стороны, закон Дюлонга и Пти является лишь приблизительным законом. Однако полученный одним из этих методов атомный вес легко исправить путем сравнения его с эквивалентом того же элемента.

Эквиваленты элементов могут быть вычислены очень точно на основании анализов различных соединений. Между эквивалентом элемента и его атомным весом существует определенное соотношение, а именно атомный вес элемента всегда является величиной, кратной его эквиваленту, т. е. или равняется эквиваленту, или в целое число раз больше него.

Хорошей иллюстрацией этого положения могут служить эквиваленты азота. Азот образует 5 соединений с кислородом различного состава. Если на основании данных анализа рассчитать эквиваленты азота в этих соединениях, то получаются следующие числа: 14; 7;  $4\frac{2}{3}$ ;  $3\frac{1}{2}$ ;  $2\frac{4}{5}$ . Нетрудно видеть, что атомный вес азота, равный 14, является кратным любого из этих чисел ( $14 = 7 \cdot 2 = 4\frac{2}{3} \cdot 3 = 3\frac{1}{2} \cdot 4 = 2\frac{4}{5} \cdot 5$ ).

На основании изложенного, определив приблизительный атомный вес элемента и его эквивалент, легко найти точный атомный вес как величину, кратную эквиваленту.

**Пример 1.** При определении атомного веса серы по способу Каннищаро наименьшее количество серы, встречающееся в молекулах ее различных соединений, было найдено равным 31,5. Эквивалент серы, вычисленный из данных анализа сернистого газа, равняется 8,015. Определить точный атомный вес серы.

Сравнивая найденный атомный вес серы с эквивалентом, мы видим, что он почти в 4 раза больше эквивалента. Очевидно, истинный атомный вес серы должен равняться:

$$8,015 \cdot 4 = 32,06.$$

**Пример 2.** Эквивалент индия равняется 38,25; удельная теплоемкость индия 0,053. Определить точный атомный вес индия.

Прежде всего на основании закона Дюлонга и Пти определяем приблизительный атомный вес индия:

$$6,3 : 0,053 = 118,9.$$

Так как эта величина почти в 3 раза больше эквивалента индия, то истинный атомный вес индия будет:

$$38,25 \cdot 3 = 114,75.$$

В заключение заметим, что кроме описанных в этом параграфе методов определения атомного веса применяются еще и другие. О некоторых из них будет дано представление в последующих главах.

**21. Химическая символика.** Современные символы химических элементов были введены в науку в 1813 г. Берцелиусом. По его предложению элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) — буквой S, водород (Hydrogenium) — буквой H.

В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, например, углерод (Carboneum) имеет

символ С, кальций (Calcium) — символ Ca, медь (Cuprum) — символ Cu и т. д.

Относительно произношения символов необходимо заметить следующее: символы элементов неметаллического характера, состоящие из одной буквы (например N, H, O, S, P), произносятся как эти буквы; символы такого же характера элементов, состоящие из двух букв, и все символы металлов произносятся как русские названия соответствующих элементов, если корни этих названий на латинском и русском языках одинаковы, и как латинские названия, если корни разные. Например K — калий, Mg — магний, Cl — хлор, но Fe — феррум, Cu — купрум, Pb — п्लумбум и т. д.

Химические символы не являются просто сокращенными названиями элементов, но имеют определенное количественное значение. Каждый символ обозначает один атом элемента или весовое количество элемента, численно равное его атомному весу. Так, O означает или 1 атом кислорода или 16 вес. ч. кислорода, Cl — 1 атом хлора или 35,5 вес. ч. хлора и т. д.

Путем сочетания химических символов получают химические формулы различных сложных веществ. Подобно тому как символ элемента изображает его атом, формула вещества изображает одну молекулу или весовое количество вещества, численно равное его молекулярному весу. Число атомов каждого элемента, входящее в состав молекулы, отмечается цифрой, поставленной справа внизу у символа соответствующего атома. Так, например, формула серной кислоты  $H_2SO_4$  показывает, что молекула ее состоит из 2 атомов водорода, 1 атома серы и 4 атомов кислорода.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит молекула простого вещества. Например, формула водорода будет  $H_2$ . Если атомный состав молекулы простого вещества неизвестен, то вещество обозначают простейшей из возможных формул, т. е. просто символом элемента. Во избежание ошибок при обозначении простых веществ формулами рекомендуем учащемуся в качестве упражнения хорошенько усвоить смысл следующих обозначений:

- O — атом кислорода
- 2O — два атома кислорода
- O<sub>2</sub> — молекула кислорода, состоящая из двух атомов кислорода
- 3O — три атома кислорода
- O<sub>3</sub> — молекула озона, состоящая из трех атомов кислорода
- 6O — шесть атомов кислорода
- 3O<sub>2</sub> — три молекулы кислорода
- 2O<sub>3</sub> — две молекулы озона

Итак, символы элементов и формулы веществ применяются в химии в двояком смысле: 1) для обозначения атомов или молекул и 2) для обозначения весовых количеств, соответствующих атомным или молекулярным весам. При выражении реакций химическими уравнениями мы понимаем под символами и формулами атомы и молекулы реагирующих веществ, а при всех химических

расчетах — весовые количества, пропорциональные атомным и молекулярным весам (обычно грамматомы и грамммолекулы).

**22. Вывод химических формул.** Чтобы вывести формулу сложного вещества, нужно прежде всего путем анализа установить, из каких элементов состоит это вещество и в каких весовых отношениях эти элементы соединены друг с другом. Обыкновенно состав сложного вещества выражают в процентах, но он может быть выражен и в любых других числах, указывающих отношение между весовыми количествами элементов, образующих данное вещество. Например, состав окиси алюминия, содержащей 52,94% алюминия и 47,06% кислорода, будет вполне определен, если мы скажем, что алюминий и кислород соединены здесь в весовом отношении 9 : 8, т. е. что на 9 вес. ч. алюминия приходится 8 вес. ч. кислорода. Понятно, что отношение 9 : 8 должно равняться отношению 52,94 : 47,06.

Зная весовой состав сложного вещества и атомные веса образующих его элементов, нетрудно найти относительное число атомов каждого элемента в молекуле взятого вещества и таким образом установить его простейшую формулу.

Положим, например, что требуется вывести формулу хлорида кальция, содержащего 36% кальция и 64% хлора. Атомный вес кальция 40, хлора 35,5.

Обозначим число атомов кальция в молекуле хлорида кальция через  $x$ , а число атомов хлора через  $y$ . Так как атом кальция весит 40, а атом хлора 35,5 кислородных единиц, то общий вес атомов кальция, входящих в состав молекулы хлорида кальция, будет равен  $40x$ , а вес атомов хлора  $35,5y$ . Отношение этих весов очевидно должно равняться отношению весовых количеств кальция и хлора в любом количестве хлорида кальция. Но последнее отношение равно 36 : 64. Приравняв оба отношения, получаем:

$$40x : 35,5y = 36 : 64.$$

Освобождаемся от коэффициентов при неизвестных  $x$  и  $y$ :

$$x : y = \frac{36}{40} : \frac{64}{35,5} = 0,9 : 1,8.$$

Числа 0,9 и 1,8 уже выражают относительное число атомов в молекуле хлорида кальция, но они дроби, тогда как в молекуле может содержаться только целое число атомов. Чтобы выразить отношение  $x : y$  двумя целыми числами, делим оба члена второго отношения на наименьший из них. Получаем:

$$x : y = 1 : 2.$$

Следовательно, в молекуле хлорида кальция на 1 атом кальция приходится 2 атома хлора. Этому условию удовлетворяет целый ряд формул:  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{Ca}_2\text{Cl}_4$ ;  $\text{Ca}_3\text{Cl}_6$  и т. д. Так как у нас нет никаких данных, чтобы судить, какая из написанных формул отвечает действительному атомному составу молекулы хлорида кальция, то мы останавливаемся на простейшей из них  $\text{CaCl}_2$ , указывающей наименьшее возможное число атомов в молекуле хлорида кальция.

Однако произвол в выборе формулы отпадает, если наряду с весовым составом вещества известен также его молекулярный вес. В этом случае является полная возможность вывести формулу, выражающую истинный состав молекулы. Приведем пример.

Путем анализа установлено, что углеводород этилен содержит на 3,6 вес. ч. углерода 0,6 вес. ч. водорода. Плотность этилена по водороду 14 и, следовательно, молекулярный вес равен 28. Требуется вывести формулу этилена.

Как и в предыдущем случае, находим сперва отношение между числом атомов углерода (атомный вес 12) и числом атомов водорода в молекуле этилена. Обозначив число атомов углерода через  $x$ , а водорода через  $y$ , получаем:

$$12x:1y = 3,6:0,6,$$

$$x:y = \frac{3,6}{12} : \frac{0,6}{1}$$

$$x:y = 1:2.$$

Следовательно, простейшая формула этилена будет  $\text{CH}_2$ . Но вычисленный по ней молекулярный вес равнялся бы 14, тогда как в действительности молекулярный вес этилена 28, т. е. вдвое больше. Очевидно, что для этилена нужно принять удвоенную формулу, т. е.  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Такие формулы, основанные на определении молекулярного веса и указывающие действительное число атомов в молекуле, называются истинными или молекулярными формулами; формулы же, выведенные только из данных анализа, называются простейшими или эмпирическими.

Познакомившись с выводом химических формул, мы теперь легко поймём, как устанавливаются точные молекулярные веса. В свое время мы упоминали о том, что существующие методы определения молекулярных весов в большинстве случаев не дают вполне точных результатов. Но, зная хотя бы приблизительный молекулярный вес и процентный состав вещества, мы можем установить его формулу, выражающую атомный состав молекулы. Так как вес молекулы равняется сумме весов образующих ее атомов, то, сложив веса атомов, входящих в состав молекулы, мы определим вес молекулы в кислородных единицах, т. е. молекулярный вес вещества. Найденный таким образом молекулярный вес будет так же точен, как точны атомные веса.

**23. Составление формул по валентности.** Нахождение формул химических соединений во многих случаях может быть значительно упрощено, если воспользоваться понятием о валентности элементов.

В § 20 мы уже говорили, что между атомным весом элемента и его эквивалентом существует определенное соотношение, выражающееся в том, что атомный вес всегда является величиной, кратной эквиваленту. Это соотношение непосредственно вытекает из атомной теории и определения понятия «эквивалент». В самом деле, если атом элемента может присоединить или заместить

только 1 атом водорода, весящий 1,008 кислородных единиц, т. е. очевидно, что эквивалент этого элемента должен равняться его атомному весу. Но если атом элемента присоединяет 2 или более атомов водорода, то атомный вес и эквивалент уже не могут совпадать; однако последний непременно будет в целое число раз меньше атомного веса. Например, эквивалент кислорода (8) равняется половине его атомного веса, так как атом кислорода присоединяет 2 атома водорода и, следовательно, на 1,008 вес. ч. водорода приходится  $16/2$  вес. ч. кислорода. Эквивалент алюминия, атом которого замещает 3 атома водорода, равняется  $1/3$  атомного веса алюминия и т. д.

*Частное от деления атомного веса на эквивалент называется валентностью элемента.* Следовательно, валентность водорода равна 1, валентность кислорода 2, валентность алюминия 3 и т. д.

*Таким образом валентность элемента есть число, показывающее, сколько атомов водорода (или другого одновалентного элемента) присоединяет или замещает атом данного элемента.*

О более глубоком смысле, который вкладывает в понятие «валентность» современная химия, мы будем говорить в гл. VI.

Валентность многих элементов является величиной постоянной. Так, кислород во всех соединениях двухвалентен, натрий — одновалентен, алюминий — трехвалентен и т. д. У других элементов валентность может изменяться как в зависимости от условий, при которых происходит взаимодействие элементов, так и в зависимости от того, с каким элементом соединяется данный элемент. Например, медь может быть одно- и двухвалентна, олово — двух- и четырехвалентно и т. д. Однако для каждого элемента существует некоторая предельная величина валентности, выше которой его валентность не бывает. Например, максимальная валентность азота 5, хлора — 7, олова — 4. Вообще валентность элементов может изменяться в пределах от 1 до 8. Валентности выше 8 не обнаружено ни у одного элемента.

Знание валентностей отдельных элементов позволяет быстро составлять формулы очень многих химических соединений, освобождая химика от необходимости механически заучивать их.

Легче всего составлять по валентности формулы бинарных соединений, т. е. соединений, в состав которых входят только два элемента. В этом случае для составления формулы нужно взять столько атомов каждого элемента, чтобы произведение из числа атомов одного элемента на его валентность равнялось произведению из числа атомов другого элемента на его валентность. Иными словами, надо найти наименьшее кратное валентностей обоих элементов; частное от деления наименьшего кратного на валентность каждого элемента и даст число его атомов в молекуле соединения. Например, чтобы составить формулу азотного ангидрида, где азот пятивалентен, а кислород двухвалентен, находим наименьшее кратное чисел 5 и 2, — это будет 10. Разделив 10 на 5, получаем 2 — число атомов азота в молекуле азотного ангидрида. Деление 10 на 2 дает 5 — число атомов кислорода в той же молекуле. Следовательно, формула азотного ангидрида будет  $N_2O_5$ .

Понятие о валентности распространяется не только на отдельные атомы, но и на целые группы атомов, входящие в состав химических соединений и участвующие как одно целое в химических реакциях. Такие группы атомов получили название **радикалов**.

В неорганической химии наиболее важными радикалами являются: 1) водный остаток, или гидроксил  $\text{OH}$ ; 2) кислотные остатки; 3) основные остатки.

Водный остаток, или гидроксил, получается, если от молекулы воды отнять один атом водорода. Так как в молекуле воды гидроксил связан с 1 атомом водорода, то отсюда ясно, что эта группа в целом одновалентна.

Кислотными остатками называются группы атомов (а иногда и 1 атом), «остающиеся» от молекул кислот, если мысленно отнять от них один или несколько атомов водорода, заменяемых металлом. Валентность их определяется числом отнятых атомов водорода. Например, серная кислота дает 2 кислотных остатка — один двухвалентный  $\text{SO}_4$  и другой одновалентный  $\text{HSO}_4$ , входящий в состав различных кислых солей. Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  может дать три кислотных остатка: трехвалентный  $\text{PO}_4$ , двухвалентный  $\text{HPO}_4$  и одновалентный  $\text{H}_2\text{PO}_4$  и т. д.

Основными остатками мы будем называть атомы или группы атомов, «остающиеся» от молекул оснований, если мысленно отнять от них один или несколько гидроксидов. Например, последовательно отнимая от молекулы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  гидроксиды, получаем следующие основные остатки:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOH}$  и  $\text{Fe}$ . Валентность их определяется числом отнятых гидроксильных групп:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — одновалентен,  $\text{FeOH}$  — двухвалентен,  $\text{Fe}$  — трехвалентен.

Основные остатки, содержащие гидроксильные группы, входят в состав так называемых **основных солей**. Последние можно рассматривать как основания, в которых часть гидроксидов замещена кислотными остатками. Так, при замещении двух гидроксидов в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  кислотным остатком  $\text{SO}_4$  получается основная соль  $\text{FeOHSO}_4$ , при замещении одного гидроксида в  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  кислотным остатком  $\text{NO}_3$  получается основная соль  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  и т. д.

Распространяя понятие о валентности на радикалы, мы получаем возможность составлять формулы огромного числа соединений, состоящих более чем из двух элементов, а именно формулы всех оснований и солей, руководствуясь тем же правилом, которое было дано выше для бинарных соединений.

**Пример 1.** Составить формулу сульфата алюминия. Молекулы этой соли состоят из атомов трехвалентного алюминия, связанных с двухвалентными остатками  $\text{SO}_4$ . Найдя наименьшее кратное чисел 3 и 2, равное 6, и разделив его на валентности алюминия и кислотного остатка, получаем, что число атомов алюминия в молекуле соли должно равняться 2, а число кислотных остатков 3. Следовательно, формула соли будет  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

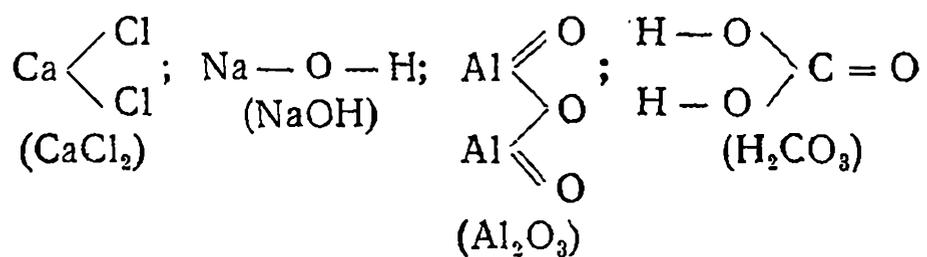
**Пример 2.** Составить формулу гидрокарбоната кальция — кислой соли угольной кислоты. В состав молекул этой соли должны входить атомы кальция и одновалентные кислотные остатки  $\text{HCO}_3$ . Так как кальций двухвалентен, то на 1 атом кальция надо взять 2 кислотных остатка. Следовательно, формула соли будет  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

**Пример 3.** Составить формулу основного карбоната меди (основной соли меди и угольной кислоты). Эта соль должна состоять из одновалентных основных остатков CuOH и двухвалентных кислотных остатков CO<sub>3</sub>. Поэтому формула соли будет (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

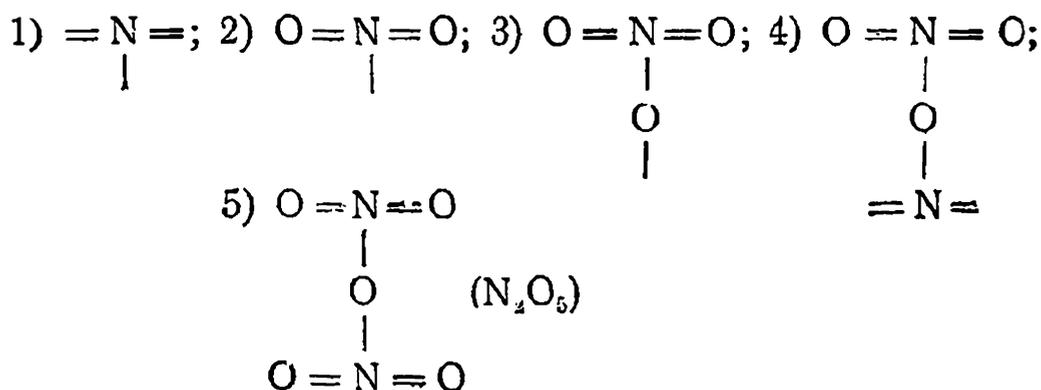
Правило составления формул по валентности приобретает большую наглядность, если изображать состав молекул так называемыми структурными формулами.

В структурных формулах связи между атомами в молекуле изображаются при помощи черточек. От символа каждого атома проводят столько черточек, скольким единицам равна его валентность. Каждая черточка начинается у символа одного атома и заканчивается у символа другого. При образовании молекулы атомы связываются между собой в таком числе, чтобы на каждую единицу валентности атомов одного элемента приходилось по единице валентности атомов другого элемента. Таким образом валентности атомов, как обычно говорят, взаимно насыщаются, и у образовавшихся молекул не остается свободных единиц валентности. Поэтому и в структурных формулах не должно оставаться свободных черточек, т. е. таких, которые, начинаясь у символа одного атома, не заканчивались бы у символа другого.

Вот, например, структурные формулы некоторых простейших соединений:



На следующей схеме представлен ход построения формулы азотного ангидрида N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



Структурные формулы показывают не только, из каких атомов состоит молекула соединения, но и как эти атомы связаны между собой в молекуле. Во многих случаях они дают возможность объяснить те или иные свойства соединения, разобраться в валентности образующих его атомов и т. п. Особенно большую роль они играют в органической химии, где приходится иметь дело с очень сложными молекулами.

**24. Расчеты по формулам.** Состоящая из нескольких букв и цифр химическая формула вещества содержит в себе очень много важных для химика сведений. Прежде всего она непосредственно показывает: а) из каких элементов состоит данное вещество; б) сколько атомов каждого элемента содержит его молекула. Затем она дает возможность рассчитать ряд величин, касающихся данного вещества. Приведем примеры вычисления важнейших из них.

**1. Молекулярный вес вещества.** Вычисляется по формуле как сумма весов атомов, входящих в состав молекулы вещества.

О точности найденного таким образом молекулярного веса мы уже говорили в § 22.

**2. Весовой состав сложного вещества.** Состав всякого вещества выражается отношением весовых количеств содержащихся в нем элементов. Это отношение прямо вытекает из формулы вещества. Например, из формулы соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  видно, что в молекуле ее на 2 атома натрия приходится 1 атом углерода и 3 атома кислорода. Так как атомный вес натрия 23, углерода 12 и кислорода 16, то отношение между весовыми количествами этих элементов в молекуле соды, а следовательно, и в любом количестве соды должно равняться:

$$23 \cdot 2 : 12 : 16 \cdot 3 = 46 : 12 : 48.$$

Так же легко рассчитать по формуле и процентное содержание каждого элемента в данном веществе.

**Пример.** Вычислить, сколько процентов углерода содержит сода. Сперва находим молекулярный вес соды:

$$23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106.$$

В 106 вес. ч. соды содержится 12 вес. ч. углерода. Перечисляя содержание углерода на 100 вес. ч., получаем:

$$\frac{106}{100} = \frac{12}{x}; \quad x = \frac{12 \cdot 100}{106} = 11,32.$$

Следовательно, сода содержит 11,32% углерода.

**3. Плотность вещества в газообразном состоянии.** Расчет производится по формуле  $D = \frac{M}{M_1}$ , где  $D$  — плотность вещества,  $M$  — его молекулярный вес и  $M_1$  — молекулярный вес газа, по отношению к которому определяется плотность.

**Пример.** Определить плотность аммиака  $\text{NH}_3$  по воздуху.

Находим молекулярный вес аммиака ( $14 + 3 = 17$ ) и делим его на средний молекулярный вес воздуха:

$$D = \frac{17}{29} = 0,59.$$

**4. Вес 1 л газа при 0° и 760 мм давления.** Так как грамм-молекула любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, то вес (g) 1 л газа при тех же условиях будет равняться грамм-молекулярному весу ( $M$ ), деленному на 22,4:

$$g = \frac{M}{22,4}.$$

**Пример.** Вес 1 л кислорода  $O_2$  при нормальных условиях равняется:

$$\frac{32}{22,4} = 1,43 \text{ г.}$$

5. **Объем, занимаемый любым количеством газа.** Если газ взят при  $0^\circ$  и 760 мм давления, то расчет проще всего произвести, исходя из граммоллекулярного объема.

**Пример.** Вычислить объем, занимаемый 20 г сероводорода  $H_2S$  при нормальных условиях.

Определив по формуле граммоллекулярный вес сероводорода (34 г), составляем пропорцию:

$$\frac{34}{20} = \frac{22,4}{x}; x = \frac{22,4 \cdot 20}{34} = 13,18 \text{ л.}$$

Если же газ находится при иных условиях давления и температуры, то вычисление объема производится по уравнению Клапейрона:

$$pv = \frac{m}{M} \cdot RT.$$

По тому же уравнению легко рассчитать вес любого объема газа при данных условиях.

6. **Валентность элемента в данном соединении.** Если соединение состоит из двух элементов, то обычно достаточно знать валентность одного элемента, чтобы по формуле вещества определить валентность другого элемента.

**Пример.** Определить валентность хлора в соединении  $Cl_2O_7$ , зная, что кислород двухвалентен.

В молекуле  $Cl_2O_7$  содержится семь атомов кислорода; следовательно, всего у кислорода 14 единиц валентности. Столько же единиц валентности должно быть у двух атомов хлора. Таким образом на 1 атом хлора приходится 7 единиц валентности, т. е. хлор в этом соединении семивалентен.

Об определении валентности в более сложных случаях будет сказано в гл. VI.

7. **Эквивалент элемента в данном соединении.** Если валентность элемента в данном соединении может быть определена, то эквивалент его находят на основании соотношения:

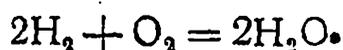
$$\text{эквивалент} = \frac{\text{атомный вес}}{\text{валентность}}.$$

**Пример.** Определить эквивалент алюминия в хлориде алюминия  $AlCl_3$ .

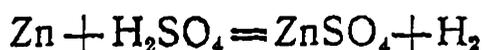
Из формулы хлорида алюминия  $AlCl_3$  видно, что алюминий трехвалентен, так как хлор одновалентен. Следовательно, эквивалент алюминия будет равняться одной трети его атомного веса:  $\frac{27}{3} = 9$ .

25. **Химические уравнения.** Согласно атомно-молекулярной теории всякая химическая реакция, т. е. превращение одних веществ в другие, заключается в том, что молекулы подвергающихся превращению веществ разрушаются и атомы, из которых они состояли, группируются в новые молекулы. Зная состав молекул вступающих в реакцию веществ и веществ, образующихся в результате реакции, мы можем выразить любую реакцию химическим уравнением.

Химическое уравнение — это сокращенная запись реакции при помощи химических формул. В таком уравнении слева от знака равенства пишут формулы взятых для реакции веществ, а справа — формулы продуктов реакции. Так как общее число атомов при реакции остается неизменным, то в правильно составленном уравнении число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым. Это достигается путём расстановки перед формулами коэффициентов, показывающих в то же время наименьшее число молекул, которое может вступить в реакцию или образоваться в результате ее. Например, реакция образования воды из элементов выражается следующим уравнением:



Чтобы составить уравнение реакции, необходимо точно знать, какие вещества вступают в реакцию и какие образуются в результате ее. Химическое уравнение всегда является выражением фактов, установленных экспериментальным путём. Нельзя, написав слева формулы молекул взятых веществ, по своему усмотрению комбинировать их в любые новые молекулы для правой части уравнения. В простейших случаях, когда аналогичные реакции уже хорошо изучены, можно заранее предвидеть, каковы будут продукты взаимодействия взятых веществ. Известно, например, что при взаимодействии кислоты со щелочью или с окисью металла всегда получаются соль и вода, что при действии кислоты на соль обычно получается новая соль и новая кислота и т. д. Однако и здесь возможны неожиданности. Так, при действии соляной и серной кислот на многие металлы выделяется водород и получаются соли взятых металлов; например:



Но если бы мы на этом основании составили аналогичное уравнение для реакции взаимодействия азотной кислоты с цинком, то сделали бы грубую ошибку, так как при действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется. Этот пример показывает, что выводы «по аналогии» в химии очень ненадежны и их следует по возможности избегать.

При составлении химических уравнений целесообразно придерживаться следующего порядка:

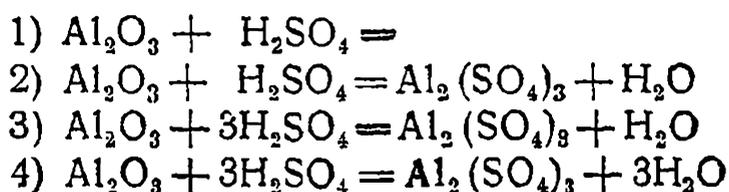
1. Написать формулы вступающих в реакцию веществ, соединив их знаками плюс. Поставить за ними знак равенства.

2. Зная, какие вещества получаются в результате реакции прежде всего правильно составить их формулы а затем написать их справа от знака равенства.

3. Подобрать коэффициенты к написанным формулам так, чтобы число атомов каждого элемента по обе стороны от знака равенства стало одинаковым. При подборе коэффициентов следует исходить из формулы, содержащей наибольшее число атомов, на какой бы стороне она ни находилась, и по ней уже находить коэффициенты к другим формулам.

Если в реакции участвуют простые вещества в газообразном состоянии, для которых известно число атомов в молекулах, как, например, водород, хлор и др., то обязательно писать их молекулярные формулы, т. е. писать  $H_2$ , а не  $H$ ;  $Cl_2$ , а не  $Cl$  и т. д.

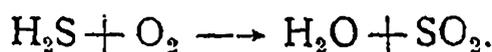
В качестве примера приводим последовательные стадии составления уравнения для реакции взаимодействия серной кислоты с окисью алюминия:



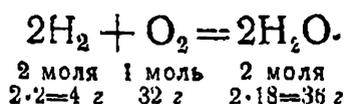
Понятно, что в действительности, составляя уравнение, нет необходимости несколько раз переписывать его. Это было сделано нами исключительно с целью показать, в какой последовательности подбираются коэффициенты.

При составлении уравнений необходимо всегда помнить, что, уравнивая число атомов в левой и правой половинах равенства, мы не имеем права изменять формулы веществ. Уравнивание достигается только правильным подбором коэффициентов.

Иногда вместо полного уравнения реакции дается только схема ее, указывающая, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции. В таких случаях мы будем заменять знак равенства стрелкой, направленной в сторону образующихся при реакции веществ. Например, схема реакции горения сероводорода имеет следующий вид:



**26. Расчеты по химическим уравнениям.** Химические уравнения служат на практике главным образом для производства различных расчетов, связанных с той или иной реакцией. Напомним, что каждая формула в химическом уравнении изображает не только 1. молекулу, но и определенное весовое количество вещества, отвечающее его молекулярному весу, например 1 грамм-молекулу. Заменяя формулы грамм-молекулярными количествами веществ, мы узнаем весовые соотношения между всеми участвующими в реакции веществами. Например, уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода можно расшифровать следующим образом:



Из уравнения видно, что 4 г водорода соединяются с 32 г кислорода и дают 36 г воды<sup>1</sup>.

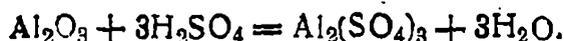
Таким образом, составив уравнение реакции и определив по нему грамм-молекулярные количества реагирующих веществ, мы

<sup>1</sup> Конечно, количества реагирующих веществ можно выразить не только в граммах, но и в других весовых единицах, например в килограммах, тоннах и т. п., от этого весовые соотношения не изменяются.

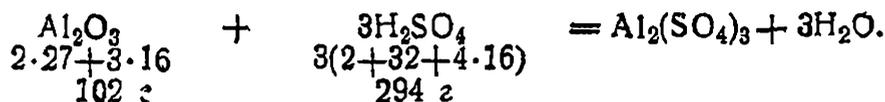
можем делать всевозможные расчеты, необходимые для воспроизведения данной реакции в лаборатории или на производстве.

**Пример.** Сколько граммов серной кислоты потребуется для превращения 50 г окиси алюминия в сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ ?

Прежде всего составляем уравнение реакции:



Затем вычисляем молекулярные веса интересующих нас веществ ( $Al_2O_3$  и  $H_2SO_4$ ) и пишем под формулами их весовые количества, участвующие в реакции, с учетом коэффициентов:



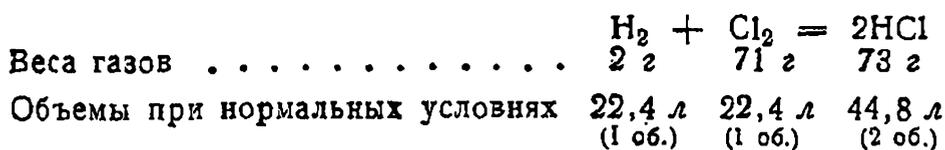
Из уравнения видно, что для превращения 102 г окиси алюминия в сульфат алюминия требуется 294 г серной кислоты. Чтобы определить, сколько кислоты потребуется для превращения 50 г  $Al_2O_3$  в соль, составляем пропорцию, обозначив искомое количество кислоты через  $x$ :

$$102 : 294 = 50 : x.$$

Отсюда находим:

$$x = \frac{294 \cdot 50}{102} = 144 \text{ г.}$$

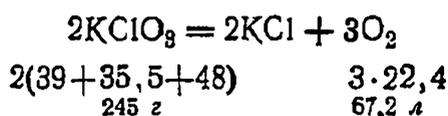
В тех случаях, когда в реакции участвуют газообразные вещества, уравнение реакции дает представление не только о весовых количествах, но также и об относительных объемах реагирующих газов, что видно из следующего примера:



Поэтому, если по условиям задачи требуется узнать объем вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции газа, нам нет необходимости предварительно вычислять его вес. По уравнению реакции мы можем непосредственно рассчитать требуемый объем.

**Пример.** Сколько литров кислорода можно получить, разлагая 100 г бертолетовой соли?

Составляем уравнение реакции и отмечаем под формулой бертолетовой соли ее удвоенный граммоллекулярный вес, а под формулой кислорода его объем в литрах:



Затем, как обычно, составляем пропорцию и находим из нее искомый объем, минуя вычисление веса полученного кислорода и перевод его в литры:

$$245 : 100 = 67,2 : x; \quad x = \frac{67,2 \cdot 100}{245} = 27,4 \text{ л.}$$

Полученный объем относится, конечно, к  $0^\circ$  и 760 мм давления; если указана иная температура и иное давление, то необходимо сделать соответствующий пересчет.

**27. Реальность атомов и молекул.** Атомно-молекулярное учение имело огромное значение для химии, которая благодаря ему стала быстро развиваться и в короткое время достигла блестящих успехов. Однако в конце XIX в., когда это учение принесло уже столько ценных плодов, возникли сомнения в самом существовании атомов и молекул. Под влиянием господствовавшей в то время идеалистической философии в Германии появилась так называемая «энергетическая» школа химиков, возглавлявшаяся известным ученым Оствальдом, в основу миропонимания которой было положено отвлеченное понятие энергии, не связанной с материей. Сторонники этой школы категорически отвергали существование атомов и молекул как недоступных непосредственному чувственному восприятию частиц, считая их продуктом нашего воображения. Представление об атомах и молекулах они заменили весовыми количествами вступающих в реакцию веществ.

Идеи Оствальда получили довольно широкое распространение среди химиков. Но вскоре новые поразительные открытия, которыми ознаменовалось начало XX в., настолько неопровержимо доказали реальность атомов и молекул, что в конце концов даже Оствальд вынужден был признать их существование.

Из экспериментальных исследований, посвященных этому вопросу, особенный интерес представляют работы французского физика Перрена по изучению распределения и движения частиц в так называемых суспензиях.

Если раздробить какое-нибудь твердое, нерастворимое в воде вещество на мельчайшие, видимые лишь в микроскоп, частицы и взболтать полученный таким образом тонкий порошок с водой, то частицы не оседают на дно, а остаются как бы «висеть» в воде. Такие системы, состоящие из жидкости с взвешенными в ней твердыми частицами, называются суспензиями.

Чтобы понять сущность опытов Перрена, необходимо сперва обратиться к некоторым положениям кинетической теории газов, в основе которой лежит представление о реальном существовании молекул.

Напомним, что по этой теории молекулы любого газа при одной и той же температуре обладают одинаковой средней кинетической энергией. Поэтому давление газа при неизменной температуре зависит исключительно от концентрации его молекул, т. е. от числа молекул в единице объема газа, но не зависит от их массы. Далее, нам известно, что давление воздуха по мере удаления от поверхности земли уменьшается. Следовательно, чем выше находится данный слой газа, тем меньше в нем концентрация молекул. Изменение концентрации газа с высотой подчиняется определенному закону, выведенному из кинетической теории. Оказывается, что высота, на которой концентрация газа уменьшается вдвое, обратно пропорциональна массе его молекул. Так, например, в атмосфере, состоящей из чистого кислорода ( $M = 32$ ), концентрация молекул (а следовательно, и давление газа) умень-

шается вдвое при подъеме на высоту 5 км, в атмосфере водорода ( $M = 2$ ) — при подъеме на высоту 80 км и т. д.

На рис. 8 показано распределение молекул в трех воображаемых цилиндрах неограниченной высоты, содержащих равное число молекул водорода, гелия и кислорода. Более тяжелые молекулы скопляются у дна сосуда в большем числе.

Очевидно, если бы удалось доказать, что распределение видимых частиц в суспензиях подчиняется тому же закону, что и распределение предполагаемых молекул в газе, то тем самым было бы доказано, что суспензии — это настоящие модели газов, а следовательно, отдельные молекулы существуют и в газах, но только они невидимы из-за своей малой величины.

Перрен поставил себе задачу приготовить суспензию, содержащую одинакового размера взвешенные частицы, видимые в микроскоп, и исследовать распределение их на различных высотах. После долгой и кропотливой работы ему удалось получить такую суспензию из час-

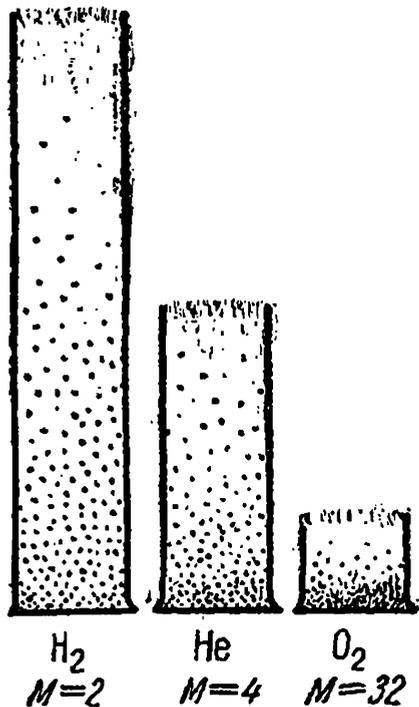


Рис. 8. Распределение молекул в газах на различных уровнях.

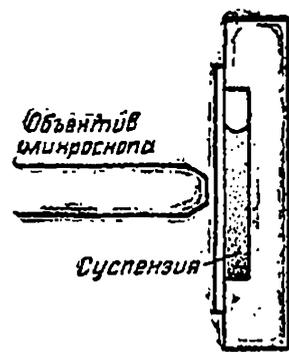


Рис. 9. Распределение зерен суспензии по вертикали.

тиц смолистого вещества гуммигута, взвешенных в смеси спирта с водой. Массу каждой отдельной частицы Перрен мог рассчитать, определив с помощью микроскопа диаметр частиц и зная удельный вес гуммигута.

Наблюдения над распределением частиц и подсчет их на различных уровнях Перрен производил в маленьких кюветах, закрытых покровными стеклами и залитых парафином (рис. 9). Некоторое количество частиц оседало при этом на дно, но над осадком всегда получалось крошечное подобие атмосферы со всеми ее свойствами, только концентрация частиц уменьшалась вдвое уже на высоте около  $1/20$  мм ввиду их огромной сравнительно с молекулами массы. В результате многочисленных повторных опытов, проведенных с необычайной тщательностью, Перрен доказал, что уменьшение концентрации частиц в направлении снизу вверх

в точности следует закону уменьшения концентрации газов с высотой.

Еще более убедительны результаты исследований Пёррена, посвященные изучению движения взвешенных в какой-нибудь жидкости частиц.

При рассматривании капли жидкости с взвешенными частицами в сильный микроскоп можно видеть, что частицы не остаются в покое, но непрерывно двигаются по всевозможным направлениям. Движение их отличается крайней беспорядочностью. Если проследить под микроскопом путь каждой отдельной частицы, то получается очень сложная зигзагообразная линия, указывающая на отсутствие всякой закономерности в движении частиц (рис. 10). Это движение может продолжаться сколько угодно времени, не ослабевая и не изменяя своего характера.

Описываемое явление было открыто еще в 1827 г. английским ботаником Броуном и получило название броуновского движения. Однако объяснение ему было дано только в 60-х годах в связи с развитием молекулярно-кинетических представлений. Сущность этого объяснения сводится к тому, что причиной видимого движения частиц суспензии является невидимое тепловое движение окружающих их молекул жидкости. Толчки, получаемые частицами суспензии со всех сторон от молекул жидкости, не могут, конечно, в точности уравновешивать друг друга; в каждый данный момент равновесие нарушается в пользу того или иного направления, в результате чего частицы и совершают свои причудливые движения.

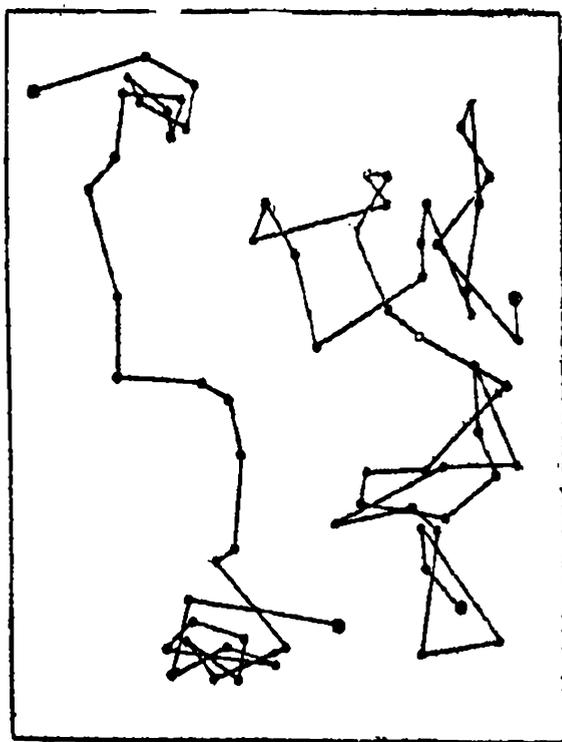


Рис. 10. Броуновское движение.

Таким образом уже самый факт существования броуновского движения свидетельствует о реальности молекул и дает картину их беспорядочного движения, так как взвешенные частицы в общем повторяют те же движения, что и молекулы жидкости. Но Перрен пошел еще дальше в своих исследованиях.

Путем длительных наблюдений за движением частиц под микроскопом ему удалось определить среднюю скорость их перемещения. Отсюда, зная массу частиц приготовленной им суспензии, Перрен вычислил среднюю кинетическую энергию частиц. Результат получился поразительный. Оказалось, что кинетическая энергия частиц как раз соответствует кинетической энергии молекул газа, вычисленной для той же температуры на основании

кинетической теории. Частицы Перрена были примерно в  $10^{12}$  раз тяжелее молекул водорода, кинетическая же энергия тех и других одинакова. После установления этих фактов уже невозможно было отрицать объективную реальность молекул.

В настоящее время броуновское движение рассматривается и как следствие теплового движения молекул и как самостоятельное тепловое движение частиц суспензии. Последние представляют собой как бы молекулы-гиганты, участвующие в тепловом движении наравне с невидимыми молекулами жидкости. Никакой принципиальной разницы между теми и другими не существует.

Опыты Перрена не только доказали, что молекулы действительно существуют, но и дали возможность рассчитать число молекул в 1 граммолекуле газа.

Это число, имеющее, как мы знаем, универсальное значение, получило название числа Авогадро. По вычислениям Перрена оно оказалось равным приблизительно  $6,5 \cdot 10^{23}$ , что очень близко подходило к значениям этой величины, которые были найдены другими способами еще до опытов Перрена. Впоследствии число Авогадро еще много раз определялось совершенно различными физическими методами и результаты всегда получались почти одни и те же. Такое совпадение результатов является лучшей гарантией правильности найденного числа и неоспоримым доказательством реального существования молекул.

В настоящее время число Авогадро принимается равным

$$6,02 \cdot 10^{23}.$$

Колоссальная величина числа Авогадро выходит далеко за пределы нашего воображения. Некоторое представление о ней можно составить только путём сравнений.

Положим, например, что 1 моль воды, т. е. 18 г, равномерно распределен по всей поверхности земного шара. Простой подсчет показывает, что даже при этих условиях на каждый квадратный сантиметр поверхности придется еще около 100 000 молекул.

Приведем еще другое остроумное сравнение, предложенное английским физиком Астоном. Допустим, что нам удалось каким-то способом пометить все молекулы, содержащиеся в 18 г воды. Если теперь вылить эту воду в море и дожидаться, чтобы она равномерно перемешалась со всеми водами земного шара, то, зачерпнув в любом месте стакан воды, мы найдем в нем около 500 отмеченных нами молекул.

Так как граммолекула любого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 л, то в 1 см<sup>3</sup> газа содержится при этих условиях  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул. Если даже довести разрежение газа в каком-нибудь сосуде до последнего предела, которого позволяют достигнуть наилучшие насосы (приблизительно до одной десятиллиардной доли атмосферы), т. е. получить то, что мы практически считаем «безвоздушным пространством», то все-таки в 1 см<sup>3</sup> этого пространства молекул останется значительно больше, чем всех людей на земном шаре. По этому можно судить,

как ничтожны должны быть размеры молекул и атомов, если столь огромное число их уместается в  $1 \text{ см}^3$ . И тем не менее физика различными способами вычислила эти размеры. Оказывается, что если представить себе молекулы в виде крошечных шариков, то диаметр их будет в среднем выражаться стомиллионными долями сантиметра. Например, диаметр молекулы кислорода равняется приблизительно  $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , диаметр молекулы водорода  $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и диаметр атома водорода  $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Для выражения таких малых величин очень удобно принять одну стомиллионную долю сантиметра ( $10^{-8} \text{ см}$ ) за единицу длины. Эта единица была предложена шведским физиком Ангстремом для измерения длин световых волн и по его имени называется ангстремом. Обозначается она символом  $\text{Å}$ . Следовательно, мы можем сказать, что линейные размеры атомов и молекул выражаются обычно несколькими ангстремами.

Зная число молекул в 1 граммолекуле, а следовательно, и число атомов в 1 граммоатоме, легко рассчитать вес атома любого элемента в граммах. Например, разделив граммоатом водорода на число Авогадро, получаем вес атома водорода в граммах:

$$\frac{1,008}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} = 0,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,167 \text{ г.}$$

Так же просто выразить в граммах веса других атомов и молекул.

Заметим для сравнения, что наименьшая разница в весе, которую мы в настоящее время еще можем обнаружить с помощью самых чувствительных микровесов, составляет около  $3 \cdot 10^{-10} \text{ г}$  при наибольшей нагрузке весов в 5 мг.

---

## ГЛАВА III

### ВЕЩЕСТВО И ЭНЕРГИЯ

28. **Закон сохранения энергии.** Как мы уже говорили в начале курса, неотъемлемым свойством материи является движение. Нет материи без движения и нет движения без материи. В зависимости от формы движения материи мы различаем энергию механическую, тепловую, лучистую, энергию электрического тока и т. д.

Энергия легко может переходить из одной формы в другую. Например, тепловая энергия пара в паровой машине переходит в кинетическую энергию движущихся частей машины, а кинетическая энергия при помощи динамомшины может быть превращена в электрическую. В свою очередь, энергия электрического тока превращается в тепловую и световую в электрических лампочках.

Переходы энергии из одной формы в другую совершаются беспрестанно и повсеместно в мире. Все явления природы непременно сопровождаются какими-нибудь превращениями энергии. Однако при всех этих превращениях количество энергии не увеличивается и не уменьшается. Каждый раз, когда исчезает некоторое количество одной формы энергии, появляется строго определенное, эквивалентное ему количество другой формы энергии. Положим, например, что, пропуская ток сквозь нагревательный прибор, мы затратили электрическую энергию. Электрическая энергия как таковая исчезла, но взамен ее появилось некоторое количество тепла. Если бы мы теперь полностью превратили это тепло в электрическую энергию, то получили бы последней ровно столько же, сколько ее было потрачено. Как вещество при химических превращениях только меняет свои свойства, но общее количество его сохраняется неизменным, так и общее количество энергии при всех ее превращениях остается одно и то же.

*Энергия не уничтожается и не создается вновь, она только постоянно переходит из одной формы в другую.*

Таков закон, которому подчиняются все превращения энергии; он называется **законом сохранения энергии**.

Закон сохранения энергии был установлен Робертом Майером и окончательно формулирован в 1847 г. Гельмгольцем.

**29. Химическая энергия.** Энергия играет очень важную роль при химических процессах. Многие химические реакции, как, например, горение, соединение металлов с серой или хлором, нейтрализация кислот щелочами и др., сопровождаются выделением значительных количеств тепла. Такие реакции, как получение кислорода из бертолетовой соли, разложение окиси ртути и ряд других, наоборот, требуют непрерывного притока тепла извне и тотчас же приостанавливаются, если прекратить нагревание. Очевидно, что в этих случаях превращение сопровождается поглощением тепла.

При некоторых реакциях наряду с выделением тепла наблюдается также выделение света. Иногда для осуществления реакции прибегают к помощи электрического тока, так что реакция сопровождается затратой или поглощением электрической энергии.

Тщательное изучение всевозможных химических процессов показало, что химические превращения всегда сопровождаются выделением или поглощением энергии. Эти явления составляют существенную особенность химических превращений; для практики они часто даже важнее, чем происходящее в то же время образование новых веществ. Поэтому мы рассмотрим эти явления несколько подробнее.

Проявление энергии в форме тепла при соединении различных веществ заставляет признать, что эти вещества до соединения уже содержали в себе некоторый запас энергии, но только в скрытой форме. Такая форма энергии, скрытой в веществах и «освобождающейся» только при химических превращениях, называется внутренней или химической энергией.

Освобождение химической энергии связано с превращением ее в другие формы энергии, чаще всего в тепло. Так, например, когда водород соединяется с кислородом, их химическая энергия превращается в тепловую и проявляется в виде выделяющегося при реакции тепла. Понятно, что в образовавшейся воде уже нет того количества энергии, которое содержали водород и кислород вместе до их соединения. Но это отнюдь не значит, что в воде совсем не осталось химической энергии. Вода, в свою очередь, может взаимодействовать с другими веществами с выделением тепла; следовательно, в ней еще имеется запас химической энергии. Вообще при химических превращениях освобождается только часть содержащейся в веществах энергии; всей химической энергии мы не можем исчерпать и не знаем, как велик ее запас в различных веществах; мы можем только судить об уменьшении этого запаса, измеряя количество выделяющегося при реакциях тепла.

Выделением тепла сопровождаются очень многие химические реакции, так как легче всего химическая энергия переходит в тепловую. Значительно реже приходится наблюдать переход химической энергии в световую. Обыкновенно в тех случаях, когда при реакции выделяется свет, химическая энергия превращается в световую не прямо, а через посредство тепловой энергии. На-

Пример, появление света при горении угля является следствием сильного накаливания угля за счет выделяющегося при реакции тепла. Такой же эффект можно получить, если нагреть уголь до высокой температуры чисто физическим путем, например, пропуская ток через угольную нить электрической лампочки. Но известны и такие, правда, очень немногочисленные, процессы, где химическая энергия непосредственно превращается в световую. Сюда относятся свечение фосфора на воздухе, свечение гнилого дерева, светляков и т. п. Во всех этих случаях выделение света происходит без сколько-нибудь заметного повышения температуры.

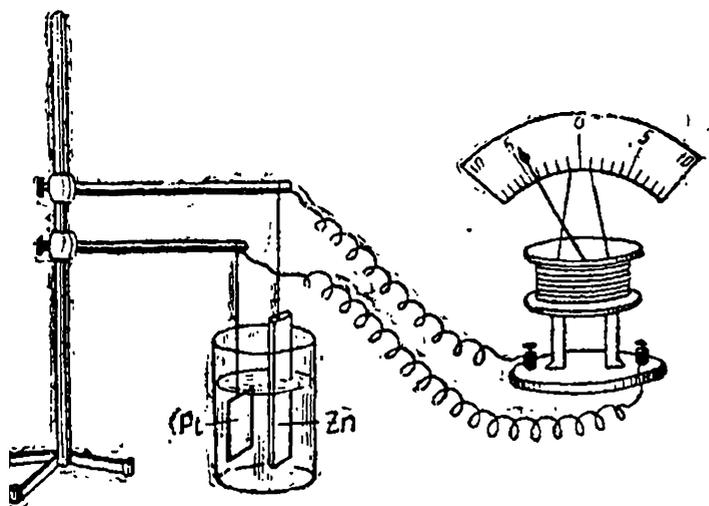


Рис. 11. Превращение химической энергии в электрическую энергию.

Возьмем склянку с разведенной серной кислотой и соединим концы их проволоками с гальванометром (рис. 11). Стрелка гальванометра тотчас же отклоняется, указывая на появление электрического тока. В то же время из жидкости выделяются пузырьки водорода, а цинк и серная кислота постепенно расходуются. Следует заметить, что химическому превращению подвергаются только цинк и серная кислота, платина же остается совершенно неизменной и служит лишь подходящим проводником электрического тока.

Таким образом при данных условиях химическая энергия цинка и серной кислоты переходит в электрическую энергию. Изменяя условия, можно заставить химическую энергию перейти в механическую. Возьмем, например, прибор, изображенный на рис. 12. В склянку А налита серная кислота и помещено несколько кусочков цинка. Выделяющийся при взаимодействии цинка с серной кислотой газ производит давление на воду, налитую в склянку В, и заставляет воду подниматься по трубке вверх. Химическая энергия цинка и серной кислоты превращается здесь в объемную энергию сжатого газа, а последняя в потенциальную энергию поднятой воды; если под конец трубки подставить колёсико с лопастями, то вытекающая из нее вода будет приводить колесо в движение, совершая работу. При разложении

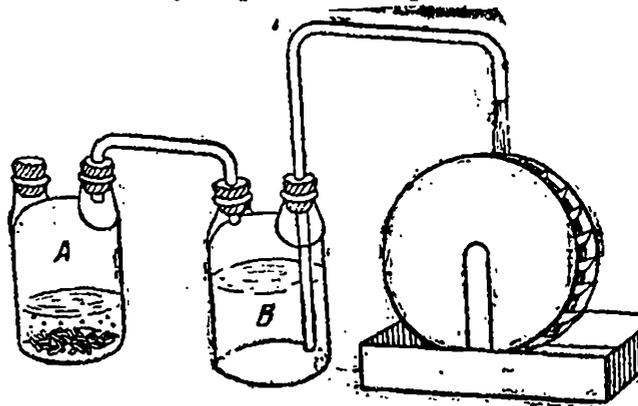


Рис. 12. Превращение химической энергии в механическую энергию.

взрывчатых веществ химическая энергия тоже превращается в механическую частью непосредственно, частью переходя сперва в тепловую энергию.

Итак, освобождающаяся при химических превращениях химическая энергия может переходить в тепловую, световую, электрическую и механическую. Но и обратно, все эти формы энергии могут превращаться в химическую. Здесь опять чаще всего приходится иметь дело с превращением тепловой энергии в химическую. Мы уже говорили, что разложение многих веществ требует непрерывного нагревания. Сообщаемое тепло поглощается при реакции и превращается в химическую энергию продуктов разложения. Поэтому, например, ртуть и кислород, полученные путем разложения окиси ртути, вместе содержат в себе больше химической энергии, чем окись ртути, из которой они образовались.

Известны также и реакции соединения, сопровождающиеся поглощением тепла. Например, получение азотной кислоты из воздуха основано на том, что при высокой температуре азот соединяется с кислородом, поглощая тепло и образуя окись азота  $\text{NO}$ , которая затем может быть превращена в азотную кислоту. В данном случае сложное вещество — окись азота обладает большим запасом энергии, чем простые вещества — азот и кислород, из которых она образовалась.

Превращение электрической энергии в химическую происходит при разложении веществ с помощью электрического тока. Примером такого превращения может служить разложение воды электрическим током. Подобным же путем в настоящее время получают многие металлы из их соединений, а также различные химические продукты, как-то: бертолетову соль, хлор, каустическую соду и др.

Очень важную роль в природе играет превращение световой энергии в химическую, сопровождающее процесс усвоения углекислого газа воздуха зелеными растениями. Этот процесс, поддерживающий всю органическую жизнь на земле, требует непрерывного притока энергии извне. Такой энергией является энергия солнечных лучей, которая поглощается растениями и превращается в скрытую химическую энергию образующихся в растениях веществ.

Разложение некоторых веществ на свету тоже сопровождается поглощением световой энергии и ее превращением в химическую. Так, например, хлористое, или бромистое серебро может неограниченно долго сохраняться в темноте, но при действии света постепенно распадается на свои составные части, причем серебро выделяется в виде мельчайших черных крупинок. На этом основано применение хлористого и бромистого серебра в фотографии.

Остается еще сказать несколько слов о превращении механической энергии в химическую. Косвенным образом мы пользуемся таким превращением в широких размерах на различных гидроэлектрических станциях, где энергия рек или водопадов превращается в электрическую энергию, а последняя, как мы уже

знаем, легко может быть превращена в химическую. Но прямое превращение механической энергии в химическую крайне ограничено. Одним из немногих случаев такого превращения является разложение некоторых веществ, вызываемое сильным давлением; например, то же хлористое серебро, о котором мы только что упоминали, можно разложить на хлор и серебро продолжительным растиранием в ступке.

Так как выделение или поглощение энергии при химических реакциях чаще всего происходит в форме тепла, то все реакции, протекающие с выделением энергии, называются *экзотермическими*, а реакции, при которых энергия поглощается, получили название *эндотермических*. В соответствии с этим и химические соединения, образовавшиеся из простых веществ с выделением энергии, называются *экзотермическими* в отличие от *эндотермических* соединений, при образовании которых энергия поглощается. Эндотермических соединений гораздо меньше, чем экзотермических. Они образуются из простых веществ только при высоких температурах, содержат по сравнению с ними больший запас энергии и всегда проявляют склонность к разложению, т. е. более или менее неустойчивы. Напротив, экзотермические соединения обычно образуются при низких или умеренных температурах, более устойчивы и гораздо труднее разлагаются, чем эндотермические соединения.

30. Соотношение между энергией и массой. Одним из замечательных научных достижений XX в. является установление связи между энергией и массой в 1905 г. Альберт Эйнштейн опубликовал свою знаменитую теорию относительности, вызвавшую глубокий переворот почти во всех областях физики. Как следствие из этой теории возникло положение об эквивалентности массы и энергии. Эйнштейн показал, что между массой и энергией существует зависимость, выражаемая следующим уравнением:

$$E = mc^2,$$

где  $E$  — энергия (в эргах),  $m$  — масса (в г) и  $c$  — скорость света (в см/сек).

Смысл написанного уравнения сводится к тому, что *всякая энергия обладает массой*, величину которой можно определить, разделив величину энергии на квадрат скорости света.

Зная, что скорость света равняется 300 000 км/сек, или  $3 \cdot 10^{10}$  см/сек, нетрудно рассчитать, как велика энергия, соответствующая массе в 1 г:

$$E = 1 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 9 \cdot 10^{20} \text{ эргов} = 2,16 \cdot 10^{10} \text{ ккал.}$$

Следовательно, 1 г эквивалентен  $9 \cdot 10^{20}$  эргам, или  $2,16 \cdot 10^{10}$  ккал энергии.

Чтобы яснее представить себе, насколько огромно это количество энергии, заметим, что оно приблизительно соответствует работе поднятия груза в 100 000 т на высоту 100 км.

Итак, по теории Эйнштейна каждому изменению запаса энергии в теле должно отвечать и соответствующее изменение массы. Отсюда вытекает одно поразительное следствие, касающееся химических превращений.

Мы знаем теперь, что химические реакции всегда сопровождаются выделением или поглощением энергии. Это значит, что при реакциях экзотермических должна наблюдаться потеря массы; наоборот, эндотермические реакции должны сопровождаться увеличением массы. Таким образом, основа химии — закон сохранения массы вещества, столько раз подвергавшийся проверке, оказывается неточным. Масса веществ, образующихся при реакции, не равна массе веществ, вступающих в реакцию, но отличается от нее на массу выделенной или поглощенной энергии. Однако изменение массы при химических

превращениях в процентном отношении так мало, что пока его нельзя обнаружить на опыте.

Вычислим, например, потерю массы, происходящую при образовании воды из элементов. Измерениями установлено, что при соединении 2 г водорода с 16 г кислорода выделяется 68,4 ккал. Так как 1 г массы эквивалентен  $2,16 \cdot 10^{10}$  ккал, то потеря массы  $\Delta m$  при образовании 18 г воды составляет:

$$\Delta m = \frac{1 \cdot 68,4}{2,16 \cdot 10^{10}} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ г,}$$

т. е. в действительности получается не 18 г воды, а на  $3,2 \cdot 10^{-9}$  г меньше. Эта величина лежит далеко за пределами чувствительности наших весов и пока не может быть непосредственно измерена.

Такого же порядка изменения массы происходят и при других химических превращениях.

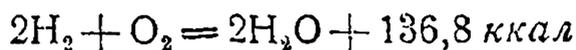
Уравнение Эйнштейна, устанавливающее эквивалентность энергии и массы, является одним из основных уравнений современной физики. Оно говорит нам, что каждому изменению энергии тела сопутствует и строго определенное изменение массы. Энергия и масса тесно связаны между собой и являются лишь различными проявлениями вечно движущейся материи. На основе их эквивалентности закон сохранения массы и закон сохранения энергии могут быть объединены в один общий великий закон природы — закон сохранения материи.

**31. Термохимические уравнения.** Как уже было отмечено в § 29, химические превращения чаще всего сопровождаются выделением или поглощением тепловой энергии. Количество тепла, выделившегося или поглощенного при реакции, может быть измерено и включено в уравнение реакции. Все измерения принято относить к грамм-молекулярным количествам образующихся веществ, так как только эти количества с химической точки зрения могут быть сравниваемы.

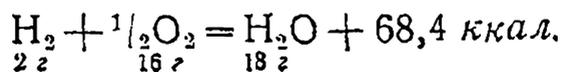
*Количество тепла, выделяющегося или поглощающегося при образовании 1 грамм-молекулы химического соединения из простых веществ, называется теплотой образования данного соединения.* Например, выражение «теплота образования воды равна 68,4 ккал» означает, что столько больших калорий выделяется при образовании 1 грамм-молекулы, т. е. 18 г воды из 2 г водорода и 16 г кислорода.

Если теплота образования какого-либо вещества дается со знаком минус, то это значит, что при его образовании не выделяется, а поглощается тепло. Например, теплота образования окиси азота равна — 21,6 ккал.

Химические уравнения, в которых указывается количество выделяющегося или поглощающегося при реакции тепла, называются термохимическими. В таких уравнениях химические символы и формулы всегда означают грамм-атомы или грамм-молекулы, а тепловой эффект реакции обычно выражается в больших калориях и дается со знаком +, если реакция экзотермична, и со знаком —, если она эндотермична. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода имеет следующий вид:



или



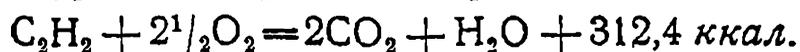
Это уравнение показывает, что в 2 г водорода и 16 г кислорода запас внутренней энергии больше, чем в 18 г воды, на величину, эквивалентную 68,4 ккал. Дробные коэффициенты при формулах в термохимических уравнениях вполне допустимы, так как здесь формулы изображают граммоллекулы, а не молекулы.

В отличие от образования воды образование окиси азота из азота и кислорода сопровождается поглощением тепла и выражается следующим термохимическим уравнением:



В данном случае, как видно из уравнения, исходные вещества — азот и кислород — содержат в себе меньше энергии, чем образовавшаяся из них окись азота.

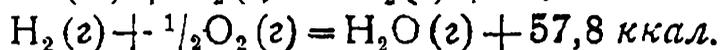
Подобным же образом записываются тепловые эффекты других химических реакций. В качестве примера приведем еще термохимическое уравнение реакции горения ацетиленов  $\text{C}_2\text{H}_2$ :



Из уравнения видно, что горение ацетиленов — экзотермическая реакция и что при сжигании 1 граммоллекулы ацетиленов выделяется 312,4 ккал тепла.

Тепловой эффект каждой химической реакции является строго определенной величиной, зависящей, однако, от агрегатного состояния вступающих в реакцию и образующихся при реакции веществ. Например, теплота образования водяного пара равна 57,8 ккал, а жидкой воды — 68,4 ккал. Разница в 10,6 ккал обусловлена скрытой теплотой испарения воды, выделяющейся при переходе воды из газообразного состояния в жидкое при 25°<sup>1</sup>.

При написании термохимических уравнений агрегатное состояние веществ отмечается следующими буквами, поставленными в скобках при формулах соответствующих веществ: (т) — твердое состояние, (ж) — жидкость, (г) — газ. Например:



Если агрегатное состояние веществ не вызывает сомнений, то эти обозначения опускаются.

Термохимические уравнения более полно отражают происходящие при реакциях изменения вещества, чем обыкновенные химические уравнения. Они не только показывают, какие вещества вступают в реакцию и какие новые вещества образуются в результате ее, но и дают представление о тех превращениях энергии, которыми данная реакция сопровождается.

<sup>1</sup> Скрытая теплота испарения указана для 25°, так как все теплоты образования тоже даются для температуры 25°.

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

После утверждения в химии атомно-молекулярной теории огромным шагом вперед явилась разработка классификации химических элементов, объединяющей их в стройную систему и устанавливающей тесную связь между ними. В основе этой классификации лежит периодический закон, открытый гениальным русским химиком Д. И. Менделеевым в 1868 г. Открытие периодического закона создало новую эпоху в химии, предопределив пути ее развития на много десятков лет вперед. Опираясь на периодический закон классификация химических элементов, которую Менделеев выразил в форме периодической системы, стала руководящим началом при изучении свойств химических элементов и сыграла очень важную роль в дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Поэтому, прежде чем переходить к рассмотрению современной теории строения атома, необходимо ознакомиться с периодической системой.

**32. Начало классификации элементов.** Сравнение свойств химических элементов с давних пор привело к делению их на две большие группы — металлы и неметаллы или металлоиды<sup>1</sup>. Это деление было основано в первую очередь на различии во внешних, физических свойствах простых веществ.

Сравнение свойств химических элементов с давних пор привело к делению их на две большие группы — металлы и неметаллы или металлоиды<sup>1</sup>. Это деление было основано в первую очередь на различии во внешних, физических свойствах простых веществ.

<sup>1</sup> Название металлоиды было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера.



Дмитрий Иванович Менделеев  
(1834–1907).

*Металлы* отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей тепло- и электропроводностью.

*Металлоиды* не имеют перечисленных выше свойств. У них отсутствует характерный для металлов блеск, они хрупки, очень плохо проводят тепло и электричество.

Но главным критерием для отнесения элемента к той или другой группе служат его химические свойства, особенно характер его окислов: окислы металлов имеют преимущественно основной характер, окислы металлоидов — кислотный.

Однако нельзя не отметить, что ярко выраженными металлическими или металлоидными свойствами обладают далеко не все представители указанных двух групп. В действительности мы наблюдаем постепенный переход от типичных металлов к типичным металлоидам. Поэтому провести резкую границу между теми и другими не представляется возможным. «Все грани в природе условны, относительно, подвижны, выражают приближение нашего ума к познанию материи» (Ленин)<sup>1</sup>. Таким образом, относя данный элемент к металлам или к металлоидам, мы лишь отмечаем, какие свойства — металлические или металлоидные — выражены у него в большей степени.

Деление элементов на металлы и металлоиды являлось по существу первой и самой простой их классификацией. Но с течением времени такая классификация перестала удовлетворять химиков. Появляются попытки разделить элементы по сходству их свойств на более мелкие группы, причем большинство исследователей невольно наталкивается на мысль установить связь между химическими свойствами элементов и их атомными весами и этот принцип положить в основу классификации.

В 1829 г. Деберейнер опубликовал опыт группировки элементов по аналогиям. Он нашел, что сходные по своим свойствам элементы могут быть сгруппированы по три, причем атомный вес одного из них оказывается приблизительно равным среднему арифметическому из атомных весов двух других элементов; например:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Литий} \dots 7 \\ \text{Натрий} \dots 23 \\ \text{Калий} \dots 39 \end{array} \right. \frac{7 + 39}{2} = 23 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Хлор} \dots 35 \\ \text{Бром} \dots 80 \\ \text{Иод} \dots 127 \end{array} \right. \frac{35 + 127}{2} = 81$$

Такие группы Деберейнер назвал *триадами*. Он полагал, что эти соотношения могут послужить основой для систематической группировки элементов. Однако из всех известных в то время элементов ему удалось выделить только четыре триады.

Не останавливаясь на целом ряде других попыток подобного же рода, упомянем лишь о непосредственных предшественниках Менделеева, так как в их работах уже определенно намечаются

<sup>1</sup> Ленин, Материализм и эмпириокритицизм, Партиздат, 1936 г., стр. 211.

зародыши той закономерности, которая в полной мере была выявлена только Менделеевым.

В 1863 г. Ньюлэндс, располагая элементы по увеличивающимся атомным весам, заметил, что 8-й по счёту элемент, начиная с любого, приблизительно повторяет свойства первого, подобно восьмой ноте в музыке. Ньюлэндс назвал эту закономерность «законом октав».

Приводим первые три октавы Ньюлэндса:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Хотя Ньюлэндс действовал очень произвольно, разбивая все элементы на октавы, и система его содержала в себе много противоречий, но в основе ее лежала правильная мысль. Поэтому совершенно незаслуженно октавы Ньюлэндса были отвергнуты критикой.

В следующем 1864 г. появилась работа Лотара Мейёра, в которой он дает таблицу, содержащую некоторые химические элементы, разбитые на 6 групп по валентности. Отмечая, что разности в величинах атомных весов последовательных элементов каждой группы характеризуются определенным постоянством, Мейер заканчивает свою работу словами: «Нельзя сомневаться, что имеется закономерность в числовых величинах атомных весов». Но этой закономерности ему не удалось обнаружить.

**33. Периодический закон Менделеева.** Зависимость между свойствами химических элементов и их атомными весами была открыта Менделеевым в 1868 г. Подобно своим предшественникам Менделеев считал, что в основу систематики химических элементов должен лечь атомный вес, т. е. величина, характеризующая относительную массу атома.

«По смыслу всех точных сведений о явлениях природы — говорит Менделеев, — масса вещества есть именно такое его свойство, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе и естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и их атомными весами — с другой».

Действительно, расположив все элементы в порядке возрастающих атомных весов, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что таким образом одни и те же свойства периодически повторяются с увеличением атомного веса.

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

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

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем первые 20 элементов подряд по возрастающему атомному весу, сделав только одно небольшое исключение для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как увидим впоследствии, это исключение находит себе полное оправдание в современной теории строения атома. Под каждым элементом поместим формулу его высшего кислородного соединения, выражающего наибольшую валентность элемента:

<b>Н</b> водород 1 H <sub>2</sub> O	<b>He</b> гелий 4 —	<b>Li</b> литий 6,9 Li <sub>2</sub> O	<b>Be</b> бериллий 9 BeO	<b>B</b> бор 10,8 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>C</b> углерод 12 CO <sub>2</sub>	<b>N</b> азот 14 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>O</b> кислород 16 —	<b>F</b> фтор 19 —	<b>Ne</b> неон 20,2 —	<b>Na</b> натрий 23 Na <sub>2</sub> O	<b>Mg</b> магний 24,3 MgO	<b>Al</b> алюминий 27 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Si</b> кремний 28,1 SiO <sub>2</sub>
<b>P</b> фосфор 31 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>S</b> сера 32,1 SO <sub>3</sub>	<b>Cl</b> хлор 35,5 Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<b>Ar</b> аргон 39,9 —	<b>K</b> калий 39,1 K <sub>2</sub> O	<b>Ca</b> кальций 40,1 CaO	и т. д.

Оставляя пока в стороне водород и гелий, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием сильной щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обыкновенной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными металлоидными свойствами, проявляющий в то же время некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный металлоид. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными металлоидными свойствами, в высшем окисле N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> являющийся пентавалентным; кислород — типичный металлоид, наконец, седьмой элемент фтор — самый энергичный из металлоидов, кислородных соединений которого до недавнего времени не было известно. Из этого беглого обзора свойств семи перечисленных элементов мы видим, что металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место металлоидным свойствам, которые достигают высшей степени у фтора. В то же время по мере увеличения атомного веса валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с единицы у лития, правильно увеличивается на единицу с каждым следующим элементом.

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовало бы ожидать элемента с еще более ярко выраженными металлоидными свойствами. В действительности же этого нет. Следующий элемент неон представляет собой инертный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни металлоидных свойств. За неоном идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним мы как бы вновь возвращаемся к началу

пройденной нами лестницы свойств. Действительно, после натрия стоит магний — аналог бериллия; потом алюминий, хотя и металл, а не металлоид, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые металлоидные свойства. После него идут: кремний — четырехвалентный металлоид, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными металлоидными свойствами; хлор — очень энергичный металлоид, принадлежащий, как известно, к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять инертный газ аргон.

Если проследить дальше изменение свойств у всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых 16 (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом изменение свойств химических элементов по мере возрастания атомного веса не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а носит периодический характер, т. е. через известное число элементов происходит как бы скачок назад, возвращение к исходной точке, после чего вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности.

**34. Периодическая система элементов.** Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из 8 элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал периодами. Если мы напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неоном — аргон, то получим следующее расположение элементов:

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

Мы видим, что при таком расположении в вертикальные столбики как раз попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например фтор и хлор, азот и фосфор и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов по группам и рядам.

Эта таблица в современном ее виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена на стр. 88—89. Она состоит из 10 горизонтальных рядов и 9 вертикальных столбцов или групп, в которых один под другим разместились сходные между собой элементы.

Обратим сперва внимание на горизонтальные ряды. В первом ряду стоят только два элемента, водород в начале ряда и гелий — в конце него. Эти два крайних элемента и составляют первый период, в котором как бы отсутствуют все промежуточные члены.

второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по 8 элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются инертным газом. Все три периода называются малыми периодами. Четвертый ряд также начинается со щелочного металла калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — инертный газ. Однако же это не так. Вместо галогена мы находим на седьмом месте элемент марганец, имеющий очень мало общего с галогенами. Это — металл, правда, переходного характера, образующий как основные, так и кислотные окислы, из которых высший  $Mn_2O_7$  аналогичен окислу хлора  $Cl_2O_7$ . После марганца в том же ряду стоят еще три элемента — железо, кобальт и никель, очень сходные между собой, но совершенно не похожие на инертные газы. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается, наконец, инертным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д.

Таким образом после аргона полное повторение свойств наступает только через 18 элементов, а не через 8, как было во втором и третьем рядах. Эти 18 элементов образуют так называемый большой период, состоящий из двух рядов.

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

В восьмом ряду появляется новое осложнение. Здесь после лантана идут 14 элементов, называемых металлами редких земель или лантанидами, которые встречаются в очень небольших количествах и чрезвычайно сходны между собой и с лантаном. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов (см. § 174), лантаниды помещают теперь вместе с лантаном в одну клетку таблицы<sup>1</sup>.

Так как следующий за ксеноном инертный газ радон стоит только в конце 9-го ряда, то 8-й и 9-й ряды тоже образуют один большой период.

Последний, 10-й ряд, содержит всего пять элементов, составляющих начало седьмого периода, который остается незаконченным.

Итак, десять горизонтальных рядов таблицы образуют три малых периода, три больших периода и один незаконченный период. Первый период начинается с водорода, остальные с одного из щелочных металлов. Каждый период заканчивается инертным газом.

---

<sup>1</sup> В первоначальной таблице Менделеева между церием и танталом оставался большой незаполненный элементами промежуток, составляющий конец 8-го ряда, 9-й ряд и начало 10-го ряда, так что всех рядов было 12. В настоящее время по некоторым соображениям ограничивают таблицу 10 рядами, причем незаполненных мест остается только три.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, как мы уже указали, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп девять. Номера групп отмечены вверху римской цифрой. Внизу таблицы помещены типы высших солеобразующих окислов, характерных для каждой группы.

В первой группе находятся элементы, образующие окислы типа  $R_2O$ , во второй — типа  $RO$ , в третьей — типа  $R_2O_3$  и т. д. Таким образом наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях, за немногими исключениями, как раз соответствует номеру группы.

Валентность по водороду также может характеризовать группу. Элементы I, II и III групп почти исключительно металлы, которые или совсем не образуют соединений с водородом, или эти соединения сравнительно мало устойчивы. Металлоиды же, находящиеся в IV, V, VI и VII группах, дают характерные газообразные водородистые соединения, типы которых приведены внизу таблицы. Мы видим, что в то время как валентность по кислороду непрерывно возрастает, валентность по водороду, равная в четвертой группе 4, наоборот, убывает, причем сумма обеих валентностей (по кислороду и водороду) всегда остается равной 8.

Последнее обстоятельство дает возможность определить одну валентность по другой. Так например, помня, что азот трехвалентен по водороду ( $NH_3$ ) мы находим, что наибольшая его валентность по кислороду равна 5, так как  $5 + 3 = 8$ .

Сравнивая между собой элементы, стоящие в одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с четвертого горизонтального ряда, каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не со своим соседом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в VII группе бром не примыкает непосредственно к хлору и иоду, а отделен от каждого из них одной клеткой; в VI группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, имеющим с ними мало общего; в I группе калий обнаруживает большое сходство с рубидием, стоящим в 6-м ряду, но мало похож на расположенную непосредственно под ним медь, и т. д.

Это обстоятельство связано с тем, что с 4-го ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов — четного и нечетного, расположенных один над другим. Благодаря такому расположению в каждую группу попадает один элемент из первой половины периода (четный ряд) и один из второй (нечетный ряд). Так как в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что у элементов четных рядов они выражены, в общем, сильнее, чем у элементов нечетных рядов. Чтобы отметить такое различие между рядами, элементы четных рядов больших периодов сдвинуты в таблице несколько влево, а элементы нечетных рядов — вправо.

Периодическая сис

Периоды	Ряды	Г р у п п ы			
		I	II	III	IV
I	1	1. Н Водород 1,008			
II	2	3. Li Литий 6,940	4. Be Бериллий 9,02	5. B Бор 10,82	6. C Углерод 12,010
III	3	11. Na Натрий 22,997	12. Mg Магний 24,32	13. Al Алюминий 26,97	14. Si Кремний 28,06
IV	4	19. K Калий 39,096	20. Ca Кальций 40,08	21. Sc Скандий 44,956	22. Ti Титан 47,88
	5	29. Cu Медь 63,57	30. Zn Цинк 65,38	31. Ga Галлий 69,72	32. Ge Германий 72,60
V	6	37. Rb Рубидий 85,48	38. Sr Стронций 87,63	39. Y Иттрий 88,92	40. Zr Цирконий 91,22
	7	47. Ag Серебро 107,88	48. Cd Кадмий 112,41	49. In Индий 114,76	50. Sn Олово 118,70
VI	8	55. Cs Цезий 132,91	56. Ba Барий 137,36	57. La * Лантан 138,92	72. Hf Гафний 178,6
	9	79. Au Золото 197,2	80. Hg Ртуть 200,61	81. Tl Таллий 204,39	82. Pb Свинец 207,21
VII	10	87. —	88. Ra Радий 226,05	89. Ac Актиний 227	90. Th Торий 232,12
		R <sub>2</sub> O	RO	Высшие солеобра R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>
				Высшие водород	RH <sub>4</sub>
		58. Ce Церий 140,13	59. Pr Празеодим 140,92	60. Nd Неодим 144,27	61. —
		65. Tb Тербий 159,2	66. Dy Диспрозий 162,46	67. Ho Гольмий 164,94	68. Er Эрбий 167,2

\* Л а н

тема элементов

э л е м е н т о в

V	VI	VII	VIII	0		
				2. He Гелий 4,003		
7. N Азот 14,008	8. O Кислород 16,000	9. F Фтор 19,00		10. Ne Неон 20,183		
15. P Фосфор 30,98	16. S Сера 32,06	17. Cl Хлор 35,457		18. Ar Аргон 39,944		
23. V Ванадий 50,95	24. Cr Хром 52,01	25. Mn Марганец 54,93	26. Fe Железо 55,85	27. Co Кобальт 58,94	28. Ni Никель 58,69	36. Kr Криптон 83,7
33. As Мышьяк 71,91	34. Se Селен 78,96	35. Br Бром 79,916				
41. Nb Ниобий 92,91	42. Mo Молибден 95,95	43. Ma Мазурий —	44. Ru Рутений 101,7	45. Rh Родий 102,91	46. Pd Палладий 106,7	54. Xe Ксенон 131,3
51. Sb Сурьма 121,76	52. Te Теллур 127,61	53. J Иод 126,92				
73. Ta Тантал 180,88	74. W Вольфрам 183,92	75. Re Рений 186,31	76. Os Осмий 190,2	77. Ir Иридий 193,1	78. Pt Платина 195,23	86. Rn Радон 222
83. Bi Висмут 209,00	84. Po Полоний 210	85. —				
91. Pa Протактиний 231	92. U Уран 238,07					

з у ю щ и е о к и с л ы

|  $R_2O_5$  |  $RO_3$  |  $R_2O_7$  |  $RO_4$  |

н ы е с о е д и н е н и я

|  $RH_3$  |  $RH_2$  |  $RH$  | |

г а н и д ы

62. Sm  
Самарий  
150,43

63. Eu  
Европий  
152,0

64. Gd  
Гадолиний  
156,9

69. Tm  
Тулий  
169,4

70. Yb  
Иттербий  
173,04

71. Er  
Кассиопей  
174,99

Таким образом, начиная с 4-го ряда каждую группу периодической системы, кроме восьмой и нулевой, можно разбить на две подгруппы: четную, состоящую из элементов четных рядов больших периодов, и нечетную, образованную элементами нечетных рядов. Что же касается элементов 2-го и 3-го периодов, которые Менделеев назвал типическими, то в одних группах они ближе примыкают по своим свойствам к элементам четных рядов, в других — к элементам нечетных рядов. Поэтому типические элементы часто объединяют с элементами четной или нечетной подгруппы в одну главную подгруппу, являющуюся более характерной для данной группы; в таком случае другая подгруппа называется побочной.

Различие между главной и побочной подгруппами наиболее ярко проявляется в крайних группах таблицы (не считая VIII и нулевой). Так, в I группе главную подгруппу образуют элементы четных рядов больших периодов — калий, рубидий и цезий, к которым примыкают и элементы 2-го и 3-го рядов — литий и натрий. Все они обладают резко выраженными металлическими свойствами, энергично разлагают воду, образуя сильные щелочи. Побочную подгруппу составляют медь, серебро и золото, обнаруживающие мало сходства с элементами главной группы. Наоборот, в VII группе главную подгруппу составляют металлоиды — фтор, хлор, бром и йод, в побочной же находятся элементы четных рядов — марганец, мазурий и рений, у которых преобладают металлические свойства.

В главных подгруппах хорошо можно проследить, как с увеличением атомного веса усиливаются металлические свойства элементов.

Восьмая группа элементов занимает особое положение в периодической системе. Она содержит всего девять элементов, причем в одном горизонтальном ряду помещаются сразу три довольно сходных между собой элемента. Эти «триады» составляют переходы от конца одного горизонтального ряда к началу другого в каждом большом периоде. Элементы VIII группы должны были бы иметь наибольшую валентность по кислороду 8. Однако до сих пор лишь для немногих из них получены высшие окислы типа  $RO_4$ .

В первоначальной таблице Менделеева было всего восемь групп, так как инертные газы аргон, гелий и др. в то время были еще неизвестны. Впоследствии, когда были открыты инертные газы, пришлось отвести для них новую группу. Менделеев поместил их впереди I группы и дал этой группе название нулевой, которое кроме своего порядкового значения указывает еще на особый химический характер группы: все члены ее совершенно не вступают в соединения с другими элементами, т. е. обладают как бы нулевой валентностью. Однако в настоящее время по причине, о которой мы скажем позже, нулевую группу обычно помещают вместе с VIII группой с правой от остальных семи групп стороны.

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атом-

ные веса, валентность, химический характер и т. д. изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами и, наоборот, каждому месту отвечает определенная совокупность свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно предсказать, каковы должны быть его свойства.

Положим, например, что нам нужно определить свойства элемента, занимающего место в 3-м горизонтальном ряду между магнием и кремнием. Уже из того, что этот элемент находится

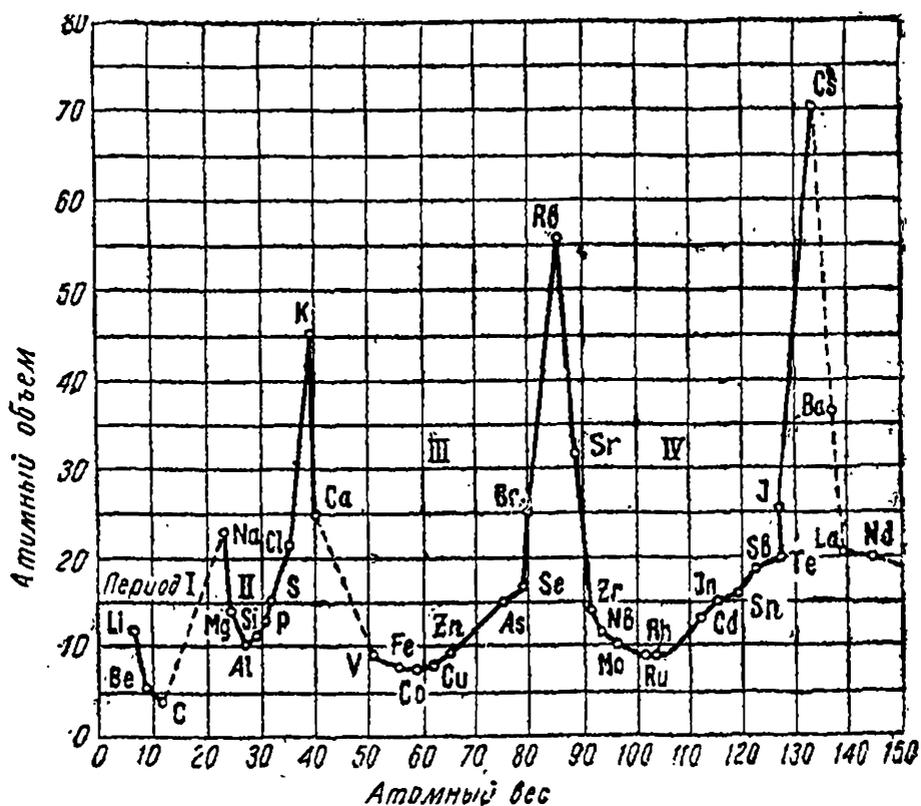


Рис. 13. Кривая атомных объемов Л. Мейера.

в III группе, следует, что он образует окисел типа  $R_2O_3$ , т. е. что это элемент трехвалентный. Далее, так как слева от него во II группѣ стоит типичный металл магний, а справа в IV группе — слабый металлоид кремний, то вероятнее всего описываемый элемент будет тоже металлом, но менее типичным, чем магний. Это заключение подтверждается еще тем, что одним местом выше в той же группе стоит бор, обладающий слабыми основными свойствами, а ниже — скандий, имеющий уже вполне ясные основные свойства. Итак, исследуемый нами элемент — металл, следовательно, с водородом он или совсем не соединяется, или образует очень непрочное соединение; окисел его, как окисел элемента, составляющего переход от металла магния к металлоиду кремнию, должен иметь слабо выраженные основные свойства или будет амфотерным, образующим соли и с кислотами, и со щелочами. Таковы действительно свойства элемента алюминия, занимающего выбранное нами место,

Атомный вес алюминия также легко может быть вычислен на основании его положения в таблице как среднее арифметическое из атомных весов его соседей.

Следует заметить, что не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомного веса. Периодичность в изменении физических свойств простых веществ была открыта почти одновременно Д. И. Менделеевым и Лотаром Мейером. Особенно ярко она выявляется при сопоставлении атомных объемов простых веществ, т. е. объемов, занимаемых граммами элементов в твердом или жидком состоянии. Изображенная на рис. 13 кривая атомных объемов наглядно иллюстрирует ход изменения этих величин с возрастанием атомного веса. Высшие точки кривой заняты щелочными металлами, которые обладают наибольшими атомными объемами. Так же периодически изменяются удельные веса, температуры плавления и кипения и другие физические константы простых веществ.

**35. Значение периодической системы.** Периодическая система элементов, являющаяся выражением открытого Менделеевым периодического закона, оказала большое влияние на последующее развитие химии. Она не только была первой удачной классификацией химических элементов, объединившей их в одну стройную систему, но и оказалась могучим орудием для дальнейших исследований, орудием, которое дало возможность предугадать и предсказать новые, еще неизвестные факты, а также проверить факты, добытые иным путем.

В таблице периодической системы, даже в современной ее форме, мы находим несколько незаполненных клеток. Раньше таких клеток было значительно больше. Когда Менделеев составлял свою таблицу на основе открытого им периодического закона, многие элементы, стоящие теперь в ней, были еще неизвестны. Так, например, был неизвестен элемент скандий, стоящий в 4-м ряду. По атомному весу вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в III группу; между тем он четырехвалентен, образует высший окисел  $TiO_2$ , да и по всем другим свойствам должен стоять в IV группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. Подобным же образом получились свободные места и в других рядах.

Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые займут эти места, но и заранее предсказал свойства трех таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы.

Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название эка-бор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места в 5-м ряду между цинком и мышьяком, были названы эка-алюминием и эка-силицием. И вот в течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента дейст-

вительно были открыты. Сперва французский химик Леккок де Буабодран открыл новый элемент галлий, в котором обнаружилось все свойства предсказанного Менделеевым эка-алюминия; вслед затем в Швеции Нильсоном был открыт скандий, воплотивший в себе свойства эка-бора, и наконец, спустя еще несколько лет в Германии Винклер открыл элемент германий, оказавшийся тождественным с менделеевским эка-силицием.

Чтобы судить об удивительной точности предсказаний Менделеева, поразившей в свое время всех химиков, мы сопоставляем ниже свойства эка-силиция и германия.

Таблица 10

Свойства эка-силиция, предсказанные Менделеевым в 1871 г.	Свойства германия, открытого Винклером в 1836 г.
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Эка-силиций Es плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться</li> <li>2. Атомный вес Es должен быть 72</li> <li>3. Удельный вес Es около 5,5</li> <li>4. <math>EsO_2</math> должен легко восстанавливаться</li> <li>5. Удельный вес <math>EsO_2</math> должен быть близок к 4,7</li> <li>6. <math>EsCl_4</math> — жидкость, кипящая около <math>90^\circ</math>, удельный вес ее близок к 1,9</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Германий Ge серый металл, плавящийся около <math>960^\circ</math>, а при более высокой температуре улетучивающийся</li> <li>2. Атомный вес Ge 72,6</li> <li>3. Удельный вес Ge 5,35 при <math>20^\circ</math></li> <li>4. <math>GeO_2</math> легко восстанавливается углем или водородом до металла</li> <li>5. Удельный вес <math>GeO_2</math> 4,703 при <math>18^\circ</math></li> <li>6. <math>GeCl_4</math> — жидкость, кипящая при <math>83^\circ</math>; удельный вес ее 1,88 при <math>18^\circ</math></li> </ol>

Такое почти полное совпадение предсказанных и действительно найденных свойств является лучшим доказательством справедливости тех положений, на которых Менделеев основал свою периодическую систему.

Большое значение имела периодическая система также в решении вопроса о валентности и об атомных весах некоторых элементов.

Так, например, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия, и его окислу приписывали формулу  $Be_2O_3$ . Путем анализа было найдено, что в окиси бериллия на 16 вес. ч. кислорода приходится 9 вес. ч. бериллия. Но так как летучие соединения бериллия не были известны, то определить точно атомный вес бериллия не представлялось возможным. Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы окиси бериллия, его атомный вес считали равным 13,5.

Периодическая система показала, что для бериллия есть только одно место над магнием, так что окись его должна иметь формулу  $BeO$ , откуда атомный вес бериллия получается равным 9. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями плотности паров хлористого бериллия, что дало возможность вычислить атомный вес бериллия.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных весов некоторых редких элементов, которые раньше были определены недостаточно точно. Например, цезию приписывали раньше атомный вес 123,4. Менделеев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в левом столбце I группы под рубидием и потому должен иметь атомный вес около 132. Новейшие определения атомного веса цезия дают для него атомный вес 132,91.

Высокую оценку работ Менделеева дал Энгельс в «Диалектике природы».

«Мы знаем теперь, что «химические свойства элементов являются периодической функцией атомных весов», что, следовательно, их качество обусловлено количеством их атомного веса... Менделеев, применяя бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна»<sup>1</sup>.

Открытие периодического закона показало, что и неорганический мир подчиняется всеобщему закону развития природы, который подтверждается на каждом шагу в биологии и в истории человеческого общества.

Однако периодическая система в том освещении, которое ей дал Менделеев, имела и некоторые слабые стороны.

Как мы уже указывали, в вертикальных группах отнюдь не всегда объединены действительно сходные элементы. Так, в одной группе с натрием находятся медь, серебро и золото, имеющие с ним очень мало общего; марганец стоит в одной группе с галогенами и т. д. Наоборот, некоторые близкие по свойствам элементы стоят в разных группах. Например, ртуть гораздо ближе по своим свойствам к меди и серебру, чем к цинку и кадмию, с которыми она находится в одной группе. Кроме того, характерная для данной группы форма высшего окисла не всегда наблюдается у всех членом группы. Например, элементы VIII группы редко проявляют полностью свою валентность. Наоборот, в I группе элементы медь и золото, хотя и образуют окислы  $Cu_2O$  и  $Au_2O$ , но более характерными для них являются высшие окислы  $CuO$  и  $Au_2O_3$ .

С общим строением периодической системы плохо вяжется также VIII группа, где в каждом ряду мы находим три элемента вместо одного, притом очень сходных, так что здесь как бы прерывается то последовательное изменение свойств, которое происходит на протяжении всего периода. Принцип расположения элементов по возрастающему атомному весу тоже оказывается в некоторых местах нарушенным. Так, аргон с атомным весом 39,944 стоит в нулевой группе, а после него идет калий с атомным весом 39,096. Точно так же теллур с атомным весом 127,61 пришлось поместить впереди иода, у которого атомный вес только

---

<sup>1</sup> Энгельс, Диалектика природы, Партиздат 1933, стр. 129.

126,92, а кобальт (атомный вес 58,94) — впереди никеля (атомный вес 58,69).

Наконец, самая основа системы Менделеева — периодический закон является по существу лишь констатированием фактов без всякого объяснения их причины.

Все эти недочеты видел, конечно, и сам Менделеев. «Периодический закон, — писал он, — рисуется ныне в виде новой, отчасти только раскрытой глубокой тайны природы, в которой нам дана возможность постигать законы, но очень мало возможности постигать истинную причину этих законов».

Дальнейшее развитие науки позволило гораздо глубже проникнуть в тайны строения материи, чем это было возможно во времена Менделеева. Возникшая вскоре после его смерти теория строения атома разъяснила истинный смысл периодического закона и придала системе Менделеева совершенно новое освещение. Вместе с тем отпали и многие недочеты, о которых мы говорили выше, и вся система приобрела еще большую стройность и значение.

---

## ГЛАВА V

### СТРОЕНИЕ АТОМА

До конца XIX в. в химии господствовало убеждение, что атом есть наименьшая частица простого вещества, последний предел делимости материи. При всех химических превращениях разрушаются и вновь создаются только молекулы, атомы же остаются неизменными и не могут дробиться на более мелкие части.

Поразительные открытия, сделанные в конце XIX в., скоро заставили отказаться от этого представления о неделимом атоме. Новые факты настойчиво требовали признания сложности структуры самих атомов, возможности их разрушения при известных условиях с образованием других атомов. Таким образом возникло и стало быстро развиваться учение о строении атома.

**36. Открытие электронов.** Первые указания на сложную структуру атомов были получены при изучении свойств катодных лучей, возникающих при электрическом разряде в сильно разреженных газах. Для наблюдения этих лучей из стеклянной трубки, в которую впаяны два металлических электрода, выкачивают по возможности весь воздух и затем пропускают сквозь нее ток высокого напряжения. При таких условиях от катода трубки перпендикулярно к его поверхности распространяются «невидимые» катодные лучи, вызывающие яркое зеленоватое свечение стекла трубки в том месте, куда они падают.

Катодные лучи обладают способностью приводить в движение помещенные на их пути легкоподвижные тела и испытывают отклонение от своего первоначального направления в магнитном (рис. 14) и электрическом поле, в последнем в сторону положительно заряженной пластинки. Все действия катодных лучей обнаруживаются только внутри трубки, так как стекло для них непроницаемо и они не выходят из трубки наружу.

Выяснением природы катодных лучей наука обязана главным образом английскому физiku Дж. Дж. Томсону, который в результате своей многолетней работы показал, что эти лучи представляют собой поток мельчайших частиц, заряженных отрицательным электричеством и летящих со скоростью, достигающей половины скорости света. Особыми приемами удалось определить массу катодных частиц и величину их заряда. Оказалось, что масса каждой частицы равняется 0,00054 кислородной единицы, что составляет всего  $\frac{1}{1840}$  ч. массы атома водорода, самого легкого из

всех атомов. Заряд катодной частицы равняется  $1,60 \cdot 10^{-19}$  кулона, или  $4,80 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц. Особенно замечательно, что ни масса частиц, ни величина их заряда не зависят ни от природы газа, остающегося еще в катодной трубке, ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от прочих условий опыта. Кроме того, катодные частицы известны только в заряженном состоянии и не могут быть лишены своих зарядов, не могут быть превращены в нейтральные частицы; электрический заряд составляет, так сказать, самую сущность природы этих частиц. Все это вместе взятое привело к убеждению, что катодные частицы представляют собой свободные заряды отрицательного электричества, которые и получили название электронов.

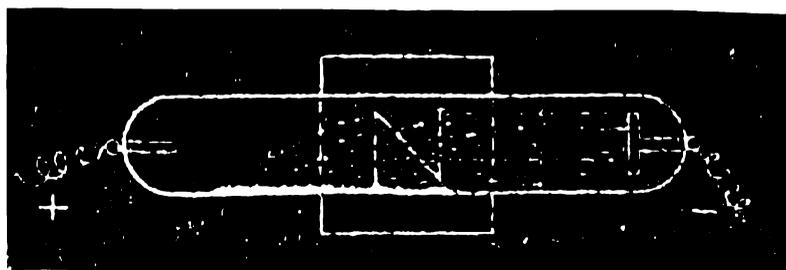


Рис. 14. Отклонение катодных лучей в магнитном поле.

По современным воззрениям заряд электрона есть наименьший электрический заряд, наименьшее количество электричества, какое только может существовать. Электричество состоит из отдельных частиц — «атомов» электричества, и всякое заряженное тело содержит непременно целое число таких атомов.

В катодных трубках электроны отделяются от катода под влиянием электрического разряда. Однако они могут возникать и вне всякой связи с электрическим разрядом. Так, например, все металлы обильно испускают электроны при накаливании; в пламени свечи или горелки также присутствуют электроны; многие вещества выбрасывают электроны при освещении ультрафиолетовыми или рентгеновыми лучами и т. д.

Выделение электронов самыми разнообразными веществами указывает на то, что эти частицы входят в состав атомов всех известных нам видов материи; следовательно, атомы являются сложными образованиями, построенными из более мелких структурных единиц.

**37. Открытие рентгеновых лучей.** В 1895 г. профессор Рентген, исследуя свечение стекла под влиянием катодных лучей, открыл новый вид излучения — X-лучи, получившие впоследствии название лучей Рентгена. Эти лучи, сами по себе невидимые, были обнаружены Рентгеном по их действию на фотографическую пластинку и по способности вызывать свечение (флуоресценцию) многих веществ. Самым замечательным свойством рентгеновых лучей является их огромная проникающая способность. Они проходят почти беспрепятственно не только сквозь стекло, но и

сквозь картон, дерево, ткани и различные другие вещества, не прозрачные для обыкновенных световых лучей. Только металлы, особенно тяжелые, сильно задерживают их.

Источником рентгеновых лучей может служить всякое твердое тело, подвергающееся воздействию катодных лучей, но особенно интенсивно испускает рентгеновы лучи платина. Поэтому для получения и изучения лучей Рентгена строят специальные рентгеновские трубки (рис. 15), в которых пучок катодных лучей падает на

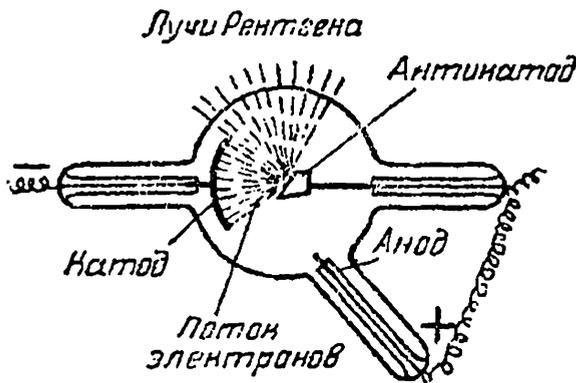


Рис. 15. Рентгеновская трубка.

платиновую пластинку, так называемый антикатод. Последний, подвергаясь ударам быстро летящих катодных частиц (электронов), начинает испускать лучи Рентгена.

В отличие от катодных лучей лучи Рентгена не испытывают отклонения ни в магнитном, ни в электрическом поле, откуда следует, что они не несут на себе никаких электрических зарядов.

Помимо указанных выше свойств рентгеновых лучей следует ещё отметить их способность ионизировать газы. Когда эти лучи проходят сквозь газ, то последний становится проводником электричества. Исследования показывают, что проводимость газа обусловлена образованием положительно и отрицательно заряженных частиц газа, так называемых ионов; поэтому и говорят, что газ ионизируется.

Образование ионов является новым подтверждением присутствия электронов в атомах. Очевидно, что под влиянием лучей Рентгена электроны вырываются из нейтральных атомов и молекул газа, которые таким образом заряжаются положительно. В то же время другие молекулы связываются с оторвавшимися электронами и превращаются в отрицательно заряженные ионы.

Способностью рентгеновых лучей ионизировать газы воспользовался американский физик Милликен для непосредственного измерения заряда электрона. Метод Милликена заключался в следующем: в небольшой камере, снабженной несколькими окошечками, были укреплены на изоляторах две пластинки конденсатора (рис. 16). В камеру через отверстие А вбрызгивались мельчайшие капельки масла, которые медленно падали под действием силы тяжести. Освещая пространство внутри камеры вольтовой дугой В, Милликен мог наблюдать за падением капель при помощи микроскопа, расположенного против окошечка в передней стенке камеры, и по скорости падения вычислить их вес. Если на короткое время подвергнуть воздух

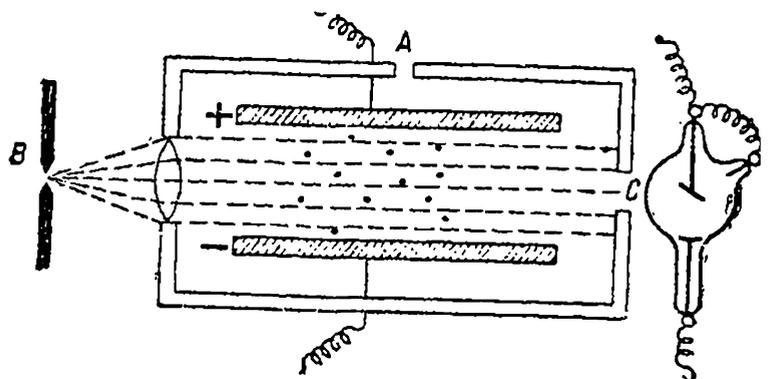


Рис. 16. Определение заряда электрона (схема установки Милликена).

Если на короткое время подвергнуть воздух

между пластинками конденсатора действием рентгеновых лучей (через окошечко  $C$ ), то воздух ионизируется и отдельные капельки масла, соединяясь с образовавшимися ионами, заряжаются электричеством. Пока пластинки конденсатора не заряжены, такие капельки продолжают падать с обычной скоростью под влиянием силы тяжести. Стоит только сообщить конденсатору заряд, как в движении капелек происходит изменение: если, например, данная капелька заряжена отрицательно, а верхняя пластинка конденсатора — положительно, то капелька начинает притягиваться к верхней пластинке; падение ее замедляется или даже заменяется поднятием вверх. Регулируя заряд конденсатора, можно добиться того, что та или иная капелька совсем остановится и будет висеть в воздухе. Очевидно, что при таких условиях вес капельки как раз уравновешивается притяжением пластинки. Отсюда, зная напряжение электрического поля и вес капельки, можно рассчитать и ее заряд.

Произведя множество наблюдений над отдельными капельками, Милликен нашел, что заряды их бывают различны, но они всегда являются равными или кратными некоторого наименьшего заряда, составляющего по определению Милликена  $4,77 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц. Так как капелька не может поглотить меньше одного электрона, то этот наименьший найденный Милликеном заряд и есть заряд электрона. Согласно новейшим данным точная величина его равна  $4,803 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц.

Природа рентгеновых лучей долгое время вызывала споры. В конце концов физики пришли к заключению, что рентгеновы лучи представляют собою электромагнитные колебания такого же рода, как лучи видимого света, но обладающие значительно меньшей длиной волны. Как увидим впоследствии, изучение спектров рентгеновых лучей сыграло очень важную роль в развитии учения о строении атомов.

**38. Открытие радиоактивности.** Год спустя после открытия Рентгеном его замечательных X-лучей французский физик Беккерель сделал наблюдение, что соли металла урана, самого тяжелого из химических элементов (атомный вес 238,07), обладают свойством испускать какие-то невидимые лучи, которые подобно лучам Рентгена могут проникать сквозь различные вещества и вызывать почернение фотографической пластинки, защищенной от действия обыкновенного света.

Несколько позже Мария Кюри-Скłodовская обнаружила, что таким же свойством обладают соединения тория — следующего после урана по величине атомного веса элемента. По предложению Кюри это свойство было названо радиоактивностью (что буквально значит лучеиспускающая деятельность), а вещества испускающие лучи, подобные лучам урановых и ториевых солей, — радиоактивными.



Мария Кюри - Скłodовская  
(1867 — 1934).

Открытие радиоактивных свойств у солей урана побудило Кюри предпринять обширное исследование всех урановых соединений. Это исследование показало, что радиоактивность есть свойство, присущее атомам урана, так как степень ее зависит исключительно от количества урана в его соединениях и совершенно не зависит от того, с какими другими элементами соединен уран. Когда Кюри перешла к исследованию природных соединений урана, то оказалось, что несмотря на меньшее содержание урана они обладают большей радиоактивностью, т. е. в более сильной степени испускают лучи, чем чистые урановые соли или сам уран. Естественно было предположить, что урановые руды содержат примесь другого радиоактивного вещества, а так как обычный анализ его не обнаруживает, то, очевидно, радиоактивное вещество находится в руде в ничтожном количестве.

Действительно, выделяя последовательно из так называемой урановой смоляной руды содержащиеся в ней вещества, Кюри установила присутствие в ней двух новых сильно радиоактивных элементов. Один из этих элементов она назвала полонием, другой — радием.

Оба элемента содержались в руде в ничтожно малом количестве. Поэтому для выделения их в чистом виде нужно было предпринять обработку огромных количеств руды. Такая работа была выполнена Марией Кюри вместе с ее мужем Пьером Кюри. Исходным материалом послужила не сама смоляная руда, а остатки ее после выделения заводским путем урана. В результате огромного кропотливого труда, занявшего более полугодя, подвергнув переработке несколько тонн остатков урановой руды, Кюри получили только несколько сотых грамма радия в виде чистой хлористой соли. Однако и этого количества было достаточно, чтобы произвести целый переворот в науке. Полоний ввиду совершенно неуловимых количеств его в руде в чистом виде выделить не удалось. Впоследствии Дебьер открыл в той же руде третий радиоактивный элемент — актиний.

**39. Радий и его свойства.** В настоящее время свойства радия изучены довольно хорошо. Это — металл серебристого цвета, довольно мягкий, разлагающий воду при обыкновенной температуре. По химическим свойствам он очень близко подходит к барию, вместе с которым и встречается в смоляной руде. Благодаря сходству их солей отделение радия от бария представляет большие трудности. Так же как и барий, радий находится во II группе периодической системы. Атомный вес радия (Ra) равен 226. Обычно радий получается в виде хлористой или бромистой соли ( $RaCl_2$  или  $RaBr_2$ ).

Радий оказался довольно распространенным в природе элементом. Он встречается во многих минералах и минеральных источниках, но только в самых ничтожных количествах. Добывается радий из урановых руд, в которых он всегда находится.

Самая богатая радием урановая руда содержит около 0,2 г радия в 1 т. Отсюда понятно, с каким трудом связано получение препаратов радия и как велика их стоимость.

Наименьшее количество радия, которое может быть обнаружено благодаря его радиоактивности, всего одна стомиллионная доля грамма.

Наиболее замечательное свойство радия — его огромная радиоактивность, превышающая в несколько миллионов раз радиоактивность урана. Соли радия светятся в темноте. Испускаемые ими лучи, кроме уже упомянутого действия на фотографическую пластинку, обладают способностью вызывать многие химические реакции. Вода, в которой растворена соль радия, постепенно разлагается на водород и кислород; аммиак под действием радиевых лучей распадается на водород и азот, хлористый водород — на водород и хлор, а кислород превращается в озон. Заметим, что все эти реакции эндотермические, требующие притока энергии извне.

Многие вещества начинают светиться, когда на них попадают лучи радия; некоторые непроводники (например парафин) приобретают заметную способность проводить ток.

Наконец, радий вызывает ряд разнообразных физиологических действий, разрушает ткани организма, убивает бактерии и т. д.

Особенно поразительной является способность радия непрерывно выделять большое количество энергии. Калориметрические измерения показали, что 1 г радия выделяет в час около 137 кал тепла, причем наблюдения в течение многих лет не обнаруживают сколько-нибудь заметного уменьшения количества выделяемой энергии.

Эти «чудесные» свойства радия, казалось, подвергали сомнению самый закон сохранения энергии. Радий являлся как бы вечным источником энергии, получаемой без всякой затраты другого вида энергии. Поэтому неудивительно, что многие ученые занялись исследованием радия и радиоактивных излучений. Произведенные исследования дали столько нового и необычайного, что в связи с новыми достижениями в области физики заставили в корне изменить прежнее представление о химических элементах и неизменяемости атомов.

**40. Лучи радия.** Если препарат радия, например, несколько сотых грамма  $RaBr_2$ , поместить в маленькую свинцовую коробочку с отверстием сверху, то из коробочки будет выходить только узкий пучок лучей, направленных вверх; все боковые лучи будут задержаны свинцом. Держа над отверстием фотографическую пластинку, мы получим на ней темное пятно в том месте, куда попадают лучи.

Поднесем теперь к отверстию коробочки сзади северный полюс сильного магнита. Картина резко меняется. Вместо одного темного пятна на пластинке получаются три пятна: одно в том же месте, где и раньше, другое слева от него и третье — справа.

Этот опыт показывает, что излучение радия неоднородно и что вертикальный пучок лучей под влиянием магнитного поля распадается на три категории лучей (рис. 17): лучи, не изменяющие

своего направления в магнитном поле, получили название  $\gamma$ -лучей, лучи, отклоняющиеся при указанном положении магнита влево, называются  $\beta$ -лучи, а лучи, отклоняющиеся вправо, —  $\alpha$ -лучи.

$\gamma$ -Лучи по своим свойствам совершенно подобны лучам Рентгена. Так же как и лучи Рентгена, они ничем не отличаются физически от обыкновенных световых лучей, но обладают несравнимо меньшей длиной волны и огромной проникающей способностью: их действие можно еще обнаружить после прохождения сквозь слой железа толщиной до 30 см.

$\beta$ -Лучи аналогичны катодным лучам. Они представляют собою поток быстро несущихся частичек, заряженных отрицательным электричеством, масса которых составляет всего  $\frac{1}{1840}$  массы водородного атома. Такие частицы, как мы уже знаем, получили название электронов.

Единственное различие между  $\beta$ -лучами и катодными заключается в их скорости. В то время как наиболее быстрые катодные частицы летят со скоростью 150 тыс. км/сек, у некоторых  $\beta$ -частиц она почти достигает скорости света (300 тыс. км/сек).  $\beta$ -лучи способны проходить сквозь алюминиевые листочки толщиной до 3 мм.

Наиболее интересными и поразительными являются  $\alpha$ -лучи. Они тоже представляют собою поток частиц, только заряженных положительным электричеством. Скорость их значительно меньше, чем у  $\beta$ -частиц, однако все же

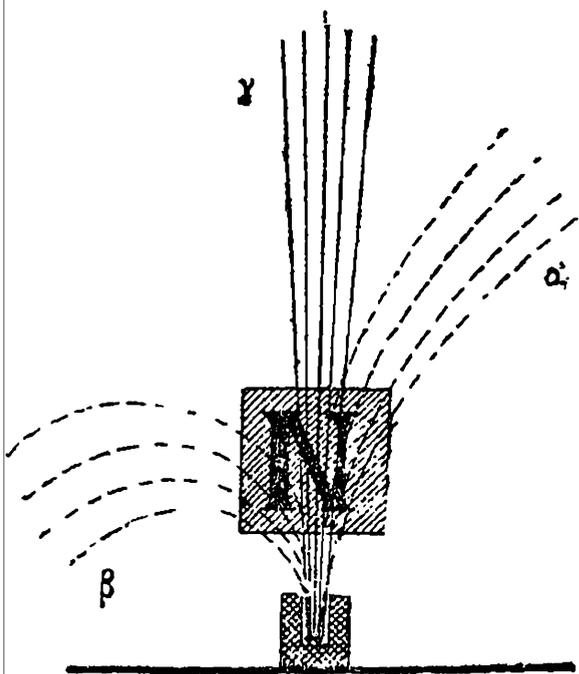


Рис. 17. Расщепление радиоактивного излучения в магнитном поле.

достигает огромной величины — 20 тыс. км/сек;  $\alpha$ -частицы легче других поглощаются веществом: достаточно алюминиевого листочка толщиной 0,1 мм, чтобы уже полностью задержать их.

Измеряя отклонение  $\alpha$ -частиц в магнитном и электрическом полях, можно было вычислить отношение заряда каждой  $\alpha$ -частицы к ее массе, которое оказывается равным 1 : 2, если за единицу заряда принять заряд электрона, а за единицу массы —  $\frac{1}{16}$  массы атома кислорода. Непосредственное измерение заряда  $\alpha$ -частиц показало, кроме того, что величина его равна удвоенному заряду электрона; отсюда следует, что масса  $\alpha$ -частицы равна 4. Но такую массу имеют атомы элемента гелия. Таким образом оказалось, что  $\alpha$ -частицы не что иное, как атомы гелия, несущие двойной положительный заряд.

Тождественность  $\alpha$ -частиц с атомами гелия была доказана непосредственными опытами. Для этого препарат радия, запаянный в стеклянную трубочку, настолько тонкую, что  $\alpha$ -частицы могли проникать сквозь ее стенки, помещался внутри другой толстостен-

ной стеклянной трубки. Через некоторое время в наружной трубке с помощью спектроскопа можно было обнаружить гелий.

Если на пути  $\alpha$ -лучей поместить экран, покрытый сульфидом цинка, то в темноте можно наблюдать свечение экрана. Для наблюдений удобно воспользоваться изобретенным Круксом прибором — спинтарископом (рис. 18). Последний состоит из латунного цилиндра, в верхней части которого находится лупа  $B$ , а на дне экран  $A$ , покрытый сернистым цинком. Перед экраном помещается игла  $C$  с нанесенным на ее острие радиоактивным веществом. При рассматривании экрана в лупу хорошо видно, что свечение состоит из большого числа отдельных вспышек, так называемых сцинтилляций. Каждая вспышка есть результат удара об экран одной  $\alpha$ -частицы; поэтому, подсчитывая число вспышек, можно определить и число  $\alpha$ -частиц, падающих на экран за известный промежуток времени.

Эти вспышки света были первым заметным действием отдельных атомов и являются наиболее бесспорным доказательством реального существования последних. Недоверчивое отношение к тому обстоятельству, что один ничтожно малый атом может вызвать при ударе об экран заметный свет, исчезает, если принять во внимание огромную кинетическую энергию  $\alpha$ -частицы, вполне достаточную для получения видимого светового эффекта. Путем подсчета вспышек было установлено, что 1 г радия выбрасывает в секунду  $3,5 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц.

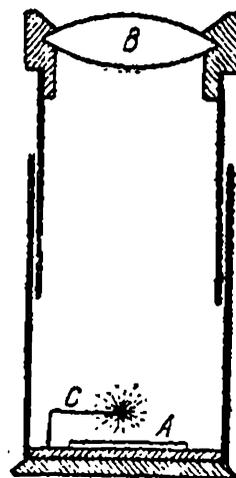
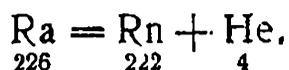


Рис. 18. Спинтарископ.

**41. Радиоактивный распад.** Радий не только испускает  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи, он еще выделяет при этом новое газообразное, тоже радиоактивное вещество, которое сперва было названо эманацией радия<sup>1</sup>. Хотя газ этот образуется в чрезвычайно малом количестве, все же удалось собрать его и изучить его свойства. В химическом отношении эманация оказалась инертным газом, не способным вступать в реакцию ни с какими веществами. Она является химическим элементом и в качестве такового получила название радон ( $Rn$ ).

Атомный вес эманации или радона был найден равным 222. Так как атомный вес радия 226, а атомный вес гелия 4, то несомненно, что излучение радия сопровождается распадом его атомов на атомы радона и гелия. Другими словами, радий непрерывно превращается в два новых элемента — радон и гелий:



Дальнейшее изучение радона показало, что он очень недолговечен. Испуская  $\alpha$ -лучи, он распадается на гелий и твердое радио-

<sup>1</sup> Сам по себе радий испускает только  $\alpha$ - и  $\gamma$ -лучи. Испускание  $\beta$ -лучей препаратами радия объясняется тем, что они обычно содержат радиоактивные продукты разложения, из которых некоторые выбрасывают  $\beta$ -частицы.

активное вещество, так называемый радий А. В свою очередь радий А последовательно превращается в целый ряд радиоактивных элементов. Одним из них является и полоний, который был открыт Кюри одновременно с радием.

Знакомство с радиоактивными явлениями не оставляет никаких сомнений в том, что атомы химических элементов представляют собой сложные системы, которые могут разрушаться, образуя новые атомы. Превращение радия в радон и гелий, а также дальнейшие превращения радона являются бесспорно доказанными. Следовательно, химические элементы, по крайней мере некоторые из них, могут превращаться один в другой.

Эти превращения, однако, существенно отличаются от обычных химических реакций. В то время как на скорость химических реакций влияют температура, давление и другие условия, на радиоактивные превращения никакие внешние воздействия, которыми располагает современная наука, не оказывают ни малейшего влияния. При самых низких и самых высоких температурах, в пустоте и под огромным давлением, в темноте и на свету эти превращения протекают совершенно одинаково. Они происходят, так сказать, «сами собой». Мы не можем ни ускорить их, ни замедлить<sup>1</sup>.

**42. Ядерная модель атома Резерфорда.** Познакомившись с радиоактивными явлениями, перейдем к рассмотрению современной теории строения атома.

Начало изучению строения атома было положено в 1897—1898 гг., когда английский физик Дж. Дж. Томсон окончательно установил природу катодных лучей как потока электронов и определил величину заряда и массу электрона. Факт выделения электронов из самых разнообразных веществ приводит к выводу, что электроны входят в состав всех атомов. Так как атом в целом электрически нейтрален, то следовательно, он должен содержать в себе еще другую составную часть, заряженную положительно, причем ее заряд должен



Эрнест Резерфорд  
(1871—1937).

уравновешивать сумму отрицательных зарядов электронов. Эта положительно заряженная часть атома была открыта в 1911 г. Резерфордом при исследовании движения  $\alpha$ -частиц в газах и других веществах.

<sup>1</sup> Следует заметить, что в последние годы удалось искусственным путем получить некоторые радиоактивные элементы, хотя и в очень ничтожных количествах. Об этой «искусственной» радиоактивности будет сказано в гл. XXVII.

Мы знаем теперь, что  $\alpha$ -частицы, выбрасываемые атомами радиоактивных элементов, представляют собой положительно заряженные атомы гелия, скорость движения которых достигает 20 000 км/сек. Благодаря такой колоссальной скорости  $\alpha$ -частицы, пролетая через воздух и сталкиваясь с молекулами газов, выбивают из них электроны. Молекулы, потерявшие электроны, приобретают положительные заряды, выбитые же электроны тотчас присоединяются к другим молекулам, заряжая их отрицательно. Таким образом в воздухе на пути  $\alpha$ -частиц образуются положительно и отрицательно заряженные газовые ионы.

Это обстоятельство было остроумно использовано английским физиком Вильсоном для того, чтобы сделать видимыми пути отдельных частиц и сфотографировать их. Метод Вильсона заключается в следующем. Если воздух, насыщенный водяными парами, быстро охладить, то пары сгущаются в мелкие капельки тумана. Оказывается, однако, что в совершенно освобожденном от пыли воздухе туман не появляется, несмотря на охлаждение: для образования тумана необходимо присутствие пылинок, вокруг которых и происходит сгущение паров. Такое же действие, как пылинки, вызывают заряженные электричеством молекулы газа. Если пропускать  $\alpha$ -частицы сквозь камеру с воздухом, пересыщенным водяными парами, то образующиеся на пути  $\alpha$ -частиц ионы конденсируют вокруг себя капельки воды и путь каждой частицы становится видимым в форме тонкой полоски тумана.

Применяемая для этих опытов камера Вильсона представляет собой ящик со стеклянными стенками; дном ящика служит подвижной поршень (рис. 19). При быстром выдвигании

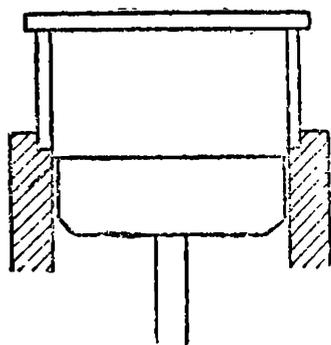


Рис. 19. Схема камеры Вильсона.



Рис. 20. Фотография путей  $\alpha$ -частиц.

поршня находящийся в камере влажный воздух охлаждается вследствие расширения и становится пересыщенным водяным паром.

На рис. 20 изображена одна из фотографий путей  $\alpha$ -частиц. Рассматривая ее, мы видим, что пути  $\alpha$ -частиц прямолинейны. Этот факт тем более замечателен, что, как показывает теория, каждая частица на протяжении своего пути, который в воздухе мо-

жет достигать 11 см, должна встречать сотни тысяч атомов. Если тем не менее путь ее остается прямолинейным, то это можно объяснить только тем, что  $\alpha$ -частица пролетает сквозь атомы.

Более тщательное исследование этого явления показало, что при прохождении пучка параллельных лучей сквозь слой газа или тонкую металлическую пластинку выходящие лучи уже не параллельны, а несколько расходятся; происходит, как говорят, рассеяние  $\alpha$ -частиц, т. е. отклонение их от своего первоначального пути. Правда, углы отклонения в общем невелики, но всегда имеется небольшое число частиц (примерно 1 из 8000), которые отклоняются очень сильно, а некоторые частицы даже отбрасываются назад, как если бы на пути их встретилось что-то твердое, непро-

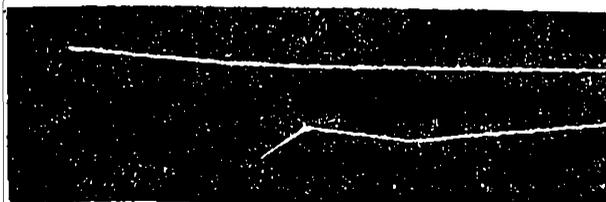


Рис. 21. Пути двух  $\alpha$ -частиц.

ницаемое. Эти резкие отклонения очень ясно заметны на некоторых photographиях путей  $\alpha$ -частиц (рис. 21).

Чем же может быть вызвано внезапное изменение в направлении движения  $\alpha$ -частицы? Нетрудно понять, что отклонения вообще вызываются

электрическим взаимодействием между  $\alpha$ -частицами и заряженными частями атома. Такими частями едва ли могут быть электроны. Ведь масса электрона почти в 8000 раз меньше массы  $\alpha$ -частицы; поэтому, если даже  $\alpha$ -частица пролетит очень близко от электрона, то она отклонит его в сторону, но сама мало изменит направление своего пути. Остается предположить, что отклонения вызываются взаимодействием  $\alpha$ -частиц с положительно заряженными частями атомов, масса которых, очевидно, является величиной того же порядка, что и масса  $\alpha$ -частицы. Кроме того, необходимо допустить, что эта масса занимает ничтожно малый объем, так как иначе ее заряд не мог бы создать сильное электрическое поле и большое отклонение было бы невозможно.

Исходя из всех этих соображений, Резерфорд нарисовал следующую картину строения атома. В центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого по различным орбитам вращаются электроны. Возникающая при их вращении центробежная сила уравнивается притяжением между ядром и электронами, вследствие чего последние остаются на определенных расстояниях от ядра. Так как масса электронов ничтожно мала, то почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Соотношение между размерами всего атома и его отдельных частей выражается приблизительно следующими цифрами: диаметр атома<sup>1</sup>—величина порядка  $10^{-8}$  см, диаметр электрона  $10^{-13}$  см и диаметр ядра от  $10^{-14}$  до  $10^{-12}$  см.

Отсюда ясно, что на долю ядра и электронов, число которых, как увидим дальше, сравнительно невелико, приходится лишь

<sup>1</sup> Под диаметром атома понимают диаметр сферы, охватывающей всю атомную систему.

ничтожная часть всего пространства, занятого атомной системой.

Предложенная Резерфордом схема строения атома или, как обыкновенно говорят, модель атома легко объясняет описанные выше явления отклонения  $\alpha$ -частиц. Действительно, размеры ядра и электронов очень малы по сравнению с размерами всего атома, которые определяются орбитами наиболее удаленных от ядра электронов; поэтому большинство  $\alpha$ -частиц пролетает через атомы, не испытывая заметного отклонения. Только когда  $\alpha$ -частица очень близко подходит к ядру, электрическое отталкивание вызывает резкое отклонение частицы от первоначального пути.

На рис. 22 изображены пути  $\alpha$ -частиц внутри атома. Здесь черными кружками обозначены электроны, светлый кружок в центре рисунка — ядро атома. Частицы 1 и 3 испытывают лишь слабые отклонения при встрече с электронами; частица 2 резко отклоняется, встретив положительно заряженное ядро.

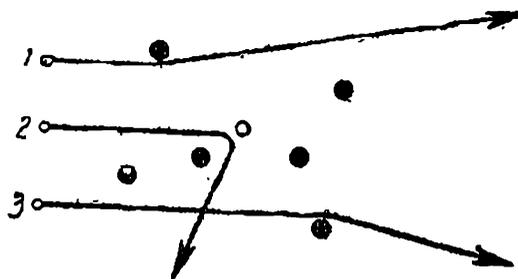


Рис. 22. Пути  $\alpha$ -частиц внутри атома.

Таким образом изучение рассеяния  $\alpha$ -частиц положило начало ядерной теории атома. С тех пор эта теория получила столько различных подтверждений, что в настоящее время приходится скорее говорить об установленном факте, чем о теории.

**43. Заряды ядер. Закон Мозли.** Одной из первых задач, стоявших перед теорией строения атома в начале ее развития, было определение величины заряда ядра у различных атомов. Так как атом в целом электрически нейтрален, то, очевидно, определив заряд ядра, можно было установить и число окружающих ядро электронов.

В разрешении этой задачи большую помощь оказало изучение спектров рентгеновых лучей.

Как мы уже говорили, лучи Рентгена возникают при ударе быстро летящих электронов о какое-либо твердое тело и отличаются от лучей видимого света только значительно меньшей длиной волны. В то время как самые короткие световые волны имеют длину около  $4000 \text{ \AA}$  (фиолетовые лучи), длины волн рентгеновых лучей лежат в пределах от 20 до  $0,1 \text{ \AA}$ .

Чтобы получить спектр рентгеновых лучей, нельзя пользоваться обыкновенной призмой или дифракционной решеткой в виде стеклянной пластинки, на поверхности которой нанесены тонкие параллельные штрихи на весьма близком друг от друга расстоянии (до 1700 штрихов на 1 мм). Теоретически для лучей с такой короткой длиной волны, как рентгеновы лучи, нужно было бы приготовить дифракционную решетку с 1 000 000 делений на 1 мм. Так как искусственно приготовить такую решетку невозможно, то долгое время не удавалось получить спектр рентгеновых лучей.

В 1912 г. у швейцарского физика Лауэ возникла мысль использовать в качестве диффракционной решетки для рентгеновых лучей кристаллы. Закономерное расположение атомов в кристаллах и ничтожные расстояния между ними давали основание предполагать, что кристалл как раз может сыграть роль требуемой диффракционной решетки. Опыт блестяще подтвердил предположение Лауэ, и вскоре удалось построить приборы, которые, давали возможность получать спектры рентгеновых лучей почти всех элементов. В настоящее время эти спектры по своей красоте и ясности ничуть не уступают обыкновенным оптическим спектрам.

Для получения рентгеновых спектров антикатод в рентгеновых трубках делают из того металла, спектр которого желают исследовать, или же наносят на платиновый антикатод какое-нибудь соединение исследуемого элемента. Экраном для спектра служит фотографическая пластинка или бумага: после проявления на ней отчетливо выступают все линии спектра. В общем случае спектр состоит из сероватого фона с резко выделяющимися на нем черными линиями, характеризующими тот металл, из которого сделан антикатод.

Рентгеновы спектры отличаются от линейчатых спектров паров и газов своей крайней простотой. Спектр каждого элемента состоит из небольшого числа линий, расположенных у различных элементов совершенно аналогично относительно друг друга. Влияние лучеиспускающего вещества сказывается лишь в длинах волн спектральных линий. Все линии рентгеновых спектров могут быть сгруппированы в несколько серий, которые обозначаются буквами *K, L, M, N, O, P*. Самые короткие волны в серии *K*, самые длинные — в серии *P*. Но далеко не у всех элементов найдены линии всех серий.

В 1913 г. молодой английский ученый Мозли, изучая рентгеновы спектры, сделал очень важное открытие. Он нашел, что линии каждой серии правильно перемещаются в сторону убывающих длин волн, если переходить от одного элемента к другому в порядке увеличения их атомных номеров, т. е. чисел, показывающих, какое по счету место, начиная с водорода, занимает каждый элемент в периодической системе. На рис. 23 показано перемещение двух наиболее ярких линий  $\alpha$  и  $\beta$  серии *K* для ряда элементов от титана до цинка.

Мозли установил также закон, связывающий частоты колебаний рентгеновых лучей с порядковыми или атомными номерами соответствующих элементов<sup>1</sup>. Закон Мозли формулируется следующим образом:

---

<sup>1</sup> Напомним, что частота колебаний  $\nu$  равна скорости света  $c$ , деленной на длину волны  $\lambda$ :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

Корни квадратные из частот колебаний, отвечающих характерным линиям в рентгеновых спектрах, находятся в линейной зависимости от атомных номеров элементов

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b),$$

где  $\nu$  — частота колебания,  $Z$  — атомный номер,  $a$  и  $b$  — константы, одинаковые для аналогичных линий данной серии.

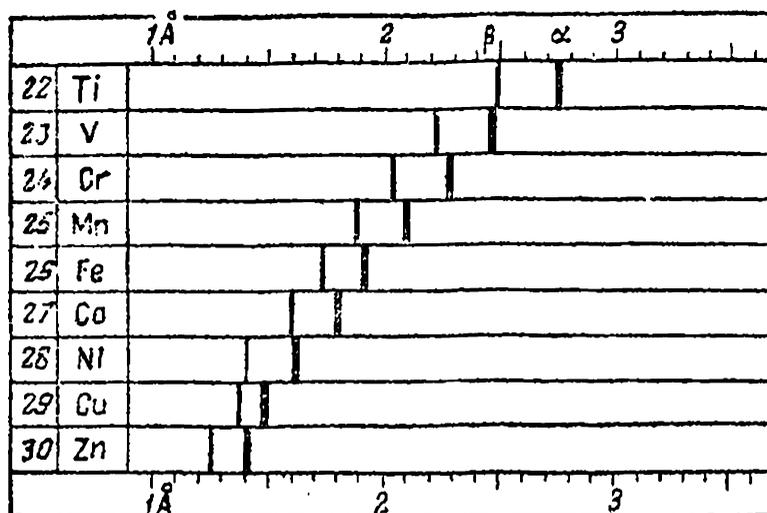


Рис. 23. Линии серии K рентгеновых спектров.

Таким образом, если отложить на оси абсцисс атомные номера элементов, а на оси ординат корни квадратные из частот колебаний или пропорциональные им значения величин  $\sqrt{\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-4}}$ , то зависимость между ними изобразится графически прямой линией (рис. 24).

Открытие Мозли сыграло очень важную роль при выяснении строения атомов. Тесная связь между рентгеновыми спектрами элементов и их атомными номерами указывала на то, что атомные номера не просто регистрируют положение элементов в периодической системе, но имеют определенный физический смысл, т. е. выражают какое-то свойство атомов.

Еще до работ Мозли голландский физик В а н-д е р-Б р о к на основании теоретических соображений пришел к мысли, что атомный номер элемента указывает число положительных зарядов ядра его атома. В то же время Резерфорд, изучая рассеяние  $\alpha$ -частиц при прохождении сквозь тонкие металлические пластинки, нашел, что если заряд электрона принять за единицу, то выраженный в таких единицах заряд ядра приблизительно равняется половине атомного веса элемента. Атомный номер, по крайней мере у более легких элементов, тоже равняется приблизительно половине атомного веса. Все вместе взятое привело к выводу, что заряд ядра численно равен атомному номеру элемента.

Этот вывод был окончательно подтвержден в 1920 г. английским физиком Чэдвиком, который повторил опыты Резерфорда с рассеянием  $\alpha$ -частиц. Добившись посредством остроумного расположения приборов значительного повышения точности изме-

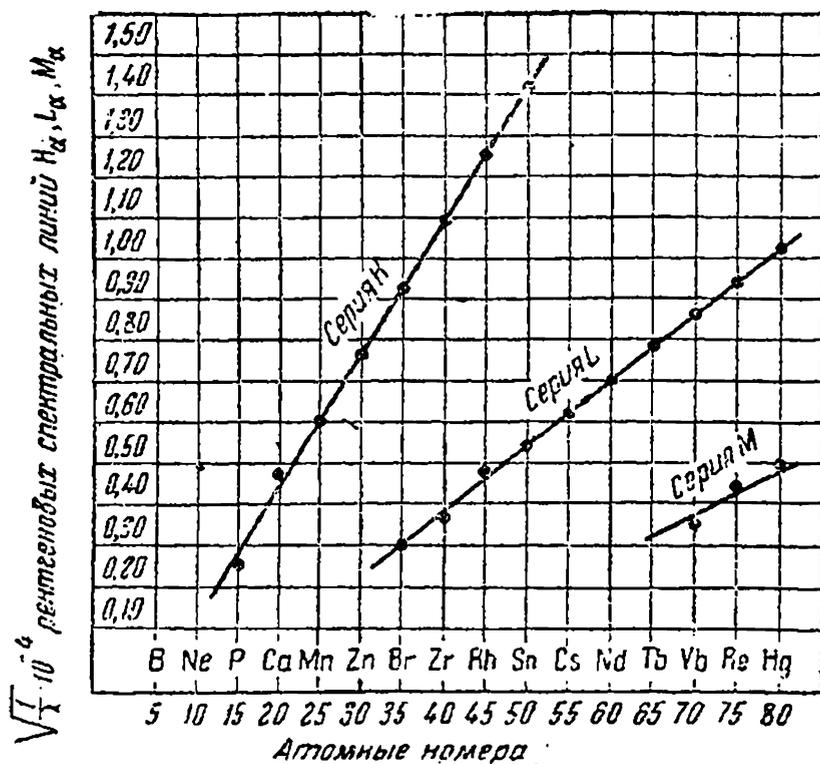


Рис. 24. Графическое изображение закона Мозли.

рений, Чэдвик определил заряды ядер атомов меди, серебра и платины. Результаты его определений приведены в табл. 11.

Таблица 11

Элемент	Медь	Серебро	Платина
Заряд ядра . . . . .	29,3	46,3	77,4
Атомный номер . . . . .	29	47	78

Принимая во внимание неизбежные погрешности опыта, нужно признать полное совпадение полученных чисел с атомными номерами элементов.

Таким образом закон Мозли позволил определить заряды атомных ядер. Тем самым, ввиду нейтральности атомов, было установлено и число электронов, вращающихся вокруг ядра в атоме каждого элемента.

**44. Линейчатые спектры элементов. Теория Бора.** Ядерная модель атома Резерфорда получила свое дальнейшее развитие благодаря гениальным работам датского ученого Нильса Бора, в которых учение о строении атома неразрывно связывается с учением о происхождении спектров. Прежде чем перейти к из-

ложению теории Бора, остановимся вкратце на важнейших закономерностях, наблюдаемых в структуре линейчатых спектров.

Линейчатые спектры получаются при разложении света, испускаемого раскаленными парами или газами. Многочисленными исследованиями установлено, что каждому химическому элементу отвечает свой спектр, отличающийся от спектров других элементов. Большинство металлов дает очень сложные спектры, содержащие огромное число линий (например, у железа их насчитывается до 5000), но встречаются и сравнительно простые спектры. Упорные попытки физиков найти законы, управляющие распределением линий в спектрах, долгое время оканчивались неудачей.

Наконец в 1885 г. швейцарскому физiku Бальмеру удалось открыть своеобразную закономерность в расположении линий простейшего водородного спектра. В видимой части этого спектра находятся только пять линий: красная, зеленая, синяя и две фиолетовых. Бальмер нашел, что частота колебаний для всех пяти линий может быть точно выражена следующей формулой:

$$\nu = K \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $\nu$  — частота колебаний,  $K$  — константа, равная  $3,29 \cdot 10^{15}$ ,  $n$  — целое число. Если придавать  $n$  последовательно значения 3, 4, 5..., то получаются числа колебаний этих линий.

В настоящее время в спектре водорода открыто более 30 линий, определяемых формулой Бальмера и составляющих одну серию.

Для спектров других элементов тоже были найдены формулы, похожие на формулу Бальмера и точно определяющие распределение линий в спектрах. Все эти формулы чисто эмпирические, они выведены на основании спектральных измерений длины волн соответственных линий. Однако с самого же начала было ясно, что эти формулы скрывают в себе глубокий физический смысл, который раньше не удавалось открыть. Очевидно, что сложная структура линейчатых спектров обусловлена какими-то колебательными движениями, происходящими внутри атомов и, в свою очередь, вызывающими электромагнитные колебания; объяснить ее колебаниями атомов в целом во всяком случае нельзя.

Развивая ядерную теорию Резерфорда, пришли к мысли, что причину спектральных линий следует искать в колебаниях электронов. По теории Резерфорда каждый электрон вращается во-



Нильс Бор  
(род. в 1885 г.).

круг ядра, причем сила притяжения ядра уравнивается центробежной силой, возникающей при вращении электрона. Вращение электрона, как показал голландский физик Лоренц, совершенно аналогично быстрым колебаниям его и должно вызывать испускание электромагнитных волн. Поэтому можно предположить, что вращающийся электрон излучает свет определенной длины волны, зависящей от частоты обращения электрона по орбите. Но, излучая свет, электрон теряет часть своей энергии, вследствие чего постоянно нарушается равновесие между ним и ядром; для восстановления равновесия электрон должен постепенно передвигаться ближе к ядру, причем, конечно, так же постепенно будет изменяться частота обращения электрона и характер испускаемого им света. В конце концов, исчерпав всю свою энергию, электрон должен «упасть» на ядро, и излучение света прекратится.

Если бы на самом деле происходило такое непрерывное изменение движения электрона, то и спектр получался бы всегда непрерывный, а не с лучами определенной длины волны. Кроме того, «падение» электрона на ядро означало бы разрушение атома, прекращение его существования как такового, а между тем мы не знаем в природе ничего более прочного и устойчивого, чем атом.

Таким образом теория Резерфорда бессильна была объяснить не только закономерности в распределении линий спектра, но и самое существование линейчатых спектров вообще.

В 1913 г. Бор опубликовал свое замечательное учение о строении атома, в котором ему удалось с большим искусством согласовать спектральные явления с ядерной моделью атома, применив к последней так называемую квантовую теорию излучения, введенную в науку немецким физиком Планком. Сущности теории квантов сводится к тому, что лучистая энергия испускается и поглощается не непрерывной струей, как принималось раньше, но отдельными малыми, вполне определенными порциями — квантами энергии. Запас энергии излучающего тела изменяется скачками, квант за квантом; дробное число квантов тело не может ни испускать, ни поглощать. Величина кванта энергии зависит от числа колебаний излучаемой энергии: чем больше число колебаний, тем больше величина кванта. Обозначая квант энергии через  $\epsilon$ , а число колебаний через  $\nu$ , можно написать:

$$\epsilon = h\nu,$$

где  $h$  — постоянная величина, так называемая константа Планка. Кванты лучистой энергии называются также фотонами.

Применив эти представления к вращению электронов вокруг ядра, Бор положил в основу своей теории три удивительно смелых идеи, или постулата, относительно свойств атомов. Хотя эти постулаты и противоречат законам классической электродинамики, но они находят свое оправдание в тех поразительных результатах, к которым они приводят, и в том полнейшем согласии

которое обнаруживается между этими теоретическими результатами и огромным числом экспериментальных фактов.

Постулаты Бора заключаются в следующем:

1. Электрон может двигаться вокруг ядра не по любым орбитам, а только по таким, которые удовлетворяют определенным условиям, вытекающим из теории квантов. Эти орбиты получили название устойчивых или квантовых орбит.

2. Когда электрон движется по одной из возможных для него устойчивых орбит, то он вовсе не излучает энергии.

3. Пользуясь законами элементарной механики, нетрудно доказать, что запас внутренней энергии атома, состоящего из ядра и одного электрона, тем больше, чем дальше от ядра находится электрон. При нормальном состоянии атома каждый электрон находится на ближайшей к ядру орбите и атом обладает наименьшим запасом энергии. Бор предполагает, что электрон может переходить или, как часто говорят, «перескакивать» с одной орбиты на другую. Так как переход с ближайшей орбиты на более удаленную сопровождается увеличением внутреннего запаса энергии атома, то такой переход возможен только тогда, когда атому сообщается энергия извне; если внешнее воздействие достаточно велико, то электрон может быть совсем выброшен за пределы атома, и атом превратится в ион. Обратный переход электрона с удаленной орбиты на более близкую сопровождается потерей энергии. При каждом переходе потерянная атомом энергия превращается в один квант лучистой энергии. Частота излучаемого при этом света определяется радиусами тех двух орбит, между которыми совершается переход электрона. Обозначив запас энергии атома при положении электрона на более удаленной от ядра орбите через  $I_2$ , а на более близкой через  $I_1$ , мы получим искомую частоту, разделив потерянную атомом энергию  $I_2 - I_1$  на константу Планка:

$$\nu = \frac{I_2 - I_1}{h}.$$

Чем больше расстояние от орбиты, на которой находится электрон, до той, на которую он переходит, тем больше частота излучения.

Простейшим из атомов является атом водорода, вокруг ядра которого вращается только один электрон. Исходя из приведенных выше постулатов, Бор рассчитал радиусы возможных орбит для этого электрона и нашел, что они относятся, как квадраты натуральных чисел:

$$1^2 : 2^2 : 3^2 \dots n^2.$$

Радиус ближайшей к ядру орбиты в атоме водорода равняется 0,53 А. Вычисленные отсюда частоты излучений, сопровождающих переходы электрона с одной орбиты на другую, оказались в точности совпадающими с частотами, найденными на опыте для линий водородного спектра. Тем самым была доказана правиль-

ность расчета устойчивых орбит, а вместе с ней и правильность постулатов Бора. В дальнейшем теория Бора была распространена и на атомную структуру других элементов.

**45. Строение электронных оболочек атомов.** Теория Бора позволила разрешить очень важный вопрос о расположении электронов в атомах различных элементов и установить зависимость свойств элементов от строения электронных оболочек их атомов.

В настоящее время благодаря исследованиям как самого Бора, так и ряда других ученых — Косселя, Зоммерфельда, Паули — разработаны схемы строения атомов всех химических элементов. При построении схем были использованы, с одной стороны, химические свойства атомов, с другой — богатейший опытный материал, накопленный при изучении оптических и рентгеновых спектров.

Переходя к краткому ознакомлению с достигнутыми здесь результатами, нужно, однако, иметь в виду, что эти схемы отнюдь не являются чем-то законченным, твердо установленным; они представляют собой лишь более или менее достоверную гипотезу, позволяющую объяснить многие физические и химические свойства элементов.

Мы уже видели, что число электронов, вращающихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Первоначально Бор предполагал, что электроны движутся группами по одним и тем же круговым орбитам, образующим несколько концентрических колец. Впоследствии пришлось допустить, что каждый электрон имеет свою орбиту, которая может быть кругом или эллипсом, и что все эти орбиты различно расположены в пространстве, т. е. наклонены друг к другу под разными углами, окружая ядро со всех сторон. Расположение электронов по кольцам заменено теперь их группировкой по электронным слоям. Каждому слою принадлежит определенное заполняющее или как бы насыщающее его число электронов. Вся электронная оболочка атома распадается на несколько слоев, обозначаемых буквами *K*, *L*, *M*, *N*..., из которых *K* — ближайший к ядру слой. Орбиты всех электронов, относящихся к одному слою, обладают одинаковой величиной больших осей эллипса, но различной величиной малых осей. Наибольшее число электронов, которое может находиться в данном слое, равно удвоенному квадрату номера слоя  $2n^2$ , где *n* — номер слоя. Таким образом первый ближайший к ядру слой *K* может содержать не больше двух электронов, второй слой *L* — не больше 8, третий слой *M* — не больше 18 и т. д. Кроме того, установлено, что число электронов в наружном слое никогда не превышает 8, а в предпоследнем 18.

Электроны наружного слоя, как наиболее удаленные от ядра *n*, следовательно, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав наружного слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными положительно, так как у них заряд ядра превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе

лишние электроны, заряжаются отрицательно. Заряженные атомы называются ионами.

Переход наружных электронов от одних атомов к другим совершается при самых разнообразных химических процессах о чем мы подробно будем говорить в следующей главе. От числа этих электронов и зависит, главным образом, различие химических свойствах атомов. Отметим также, что только электроны наружного слоя принимают участие в выделении и поглощении лучей видимого света и близких к ним по длине волн инфракрасных и ультрафиолетовых лучей.

После этих общих замечаний посмотрим, как расположены электроны в атомах отдельных элементов, начиная с водорода. У атома водорода имеется только 1 электрон, который и вращается вокруг ядра по кругу, как изображено на рис. 25. Атом водо-

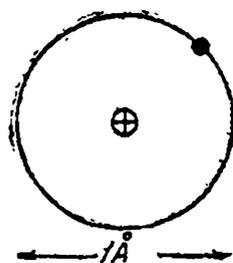


Рис. 25.  
Схема строения атома водорода.

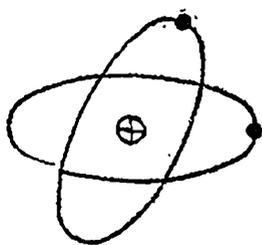


Рис. 26.  
Схема строения атома гелия.

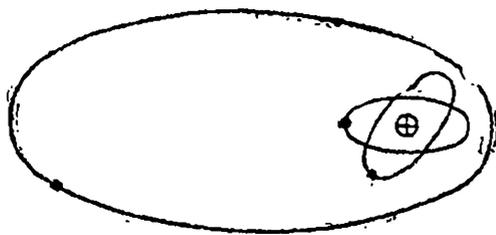


Рис. 27.  
Схема строения атома лития.

рода легко может отдавать свой электрон другим атомам, превращаясь в положительный однозарядный ион водорода, состоящий только из ядра, которое получило название протон.

Следующий за водородом гелий имеет уже 2 электрона, образующих первый слой *K*. По Бору оба электрона вращаются по круговым орбитам, наклоненным друг к другу под некоторым углом (рис. 26). Такое расположение электронов очень устойчиво, вследствие чего гелий совершенно не склонен ни отдавать свои электроны, ни присоединять к себе электроны других атомов. Этим и объясняется химическая инертность гелия.

После гелия идет литий с 3 электронами. Электронный слой гелия как очень устойчивый остается и здесь; 3-й же электрон располагается на значительно вытянутой эллиптической орбите, начиная собой построение второго электронного слоя (рис. 27). Этот 3-й электрон связан слабее двух первых и атом лития легко отдает его, превращаясь в положительно заряженный ион.

Следующие после лития элементы бериллий, бор, углерод и т. д. сохраняют гелиевый слой из 2 электронов, но число электронов во втором слое *L* у них последовательно увеличивается на 1, пока не достигнет 8 в атоме неона (№ 10). Тогда получается очень устойчивое, симметричное расположение электронов (рис. 28).

вследствие чего неон, подобно гелию, не может ни отдавать, ни присоединять электроны. Наоборот, в атомах элементов, расположенных между гелием и неоном, электроны L-слоя связаны непрочно и могут отщепляться, превращая эти атомы в ионы.

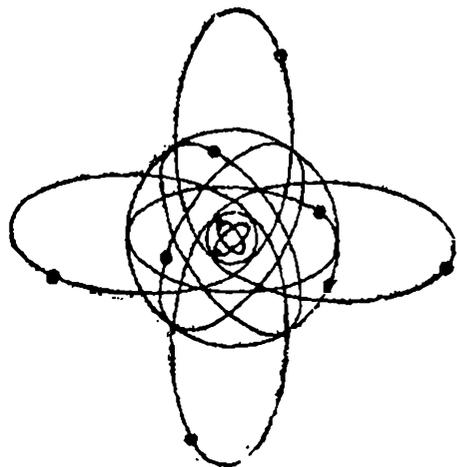


Рис. 28. Схема строения атома неона.

Вслед за неоном идет натрий, с которого начинается постройка третьего электронного слоя. Здесь 10 электронов расположены так же, как в атоме неона, а 11-й электрон занимает сильно вытянутую эллиптическую орбиту (рис. 29). Атом натрия имеет, таким образом, структуру, подобную атому лития, откуда становится понятным химическое сходство этих элементов.

Далее, у магния, алюминия и следующих элементов мы встречаемся в существенных чертах с повторением того, что

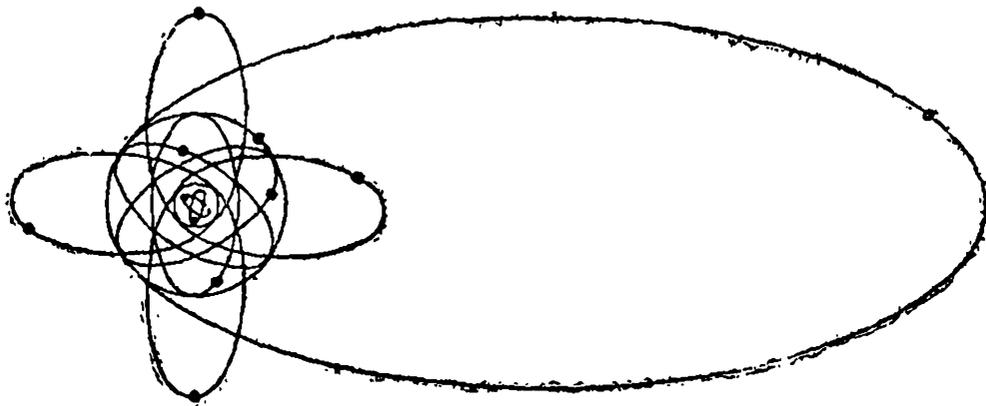


Рис. 29. Схема строения атома натрия.

происходило при переходе от лития к неону. У аргона (рис. 30) опять получается устойчивая структура с 8-электронным третьим слоем. Дальнейшее нарастание электронных слоев и их заполнение электронами будет подробно рассмотрено в гл. XVIII.

Представленные на рис. 26—30 атомные модели Бора, стремящиеся отобразить расположение электронных орбит в атомах различных элементов, очень громоздки и неудобны. Для химических целей совершенно достаточными являются упрощенные схемы строения атомов по Косселю, изображенные на рис. 31. Нужно только иметь в виду, что эти схемы отнюдь не дают действительного расположения электронов в атомах, а лишь указывают число электронов в слоях: каждая окружность соответствует одному слою электронов.

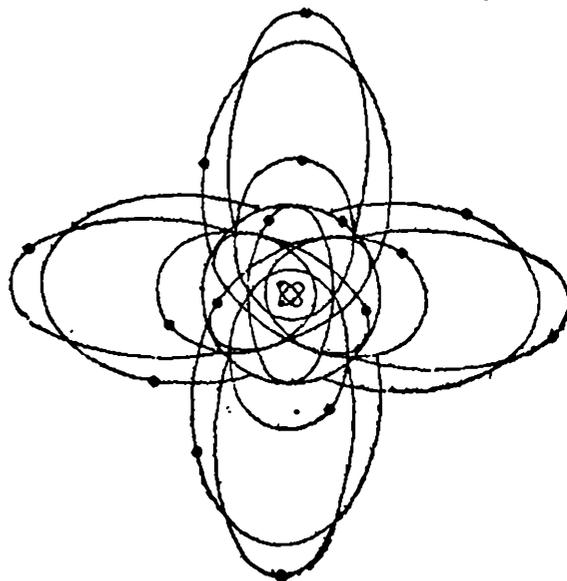


Рис. 30. Схема строения атома аргона.

46. Недостатки теории Бора. Волновая механика. Теория Бора оказала огромные услуги физике и химии, подойдя, с одной стороны, к раскрытию тайн спектроскопии и объяснению механизма лучеспускания, с другой — к выяснению структуры отдельных атомов и установлению связи между ними. Однако оставалось еще много явлений в этой области, объяснить которые теория Бора не могла.

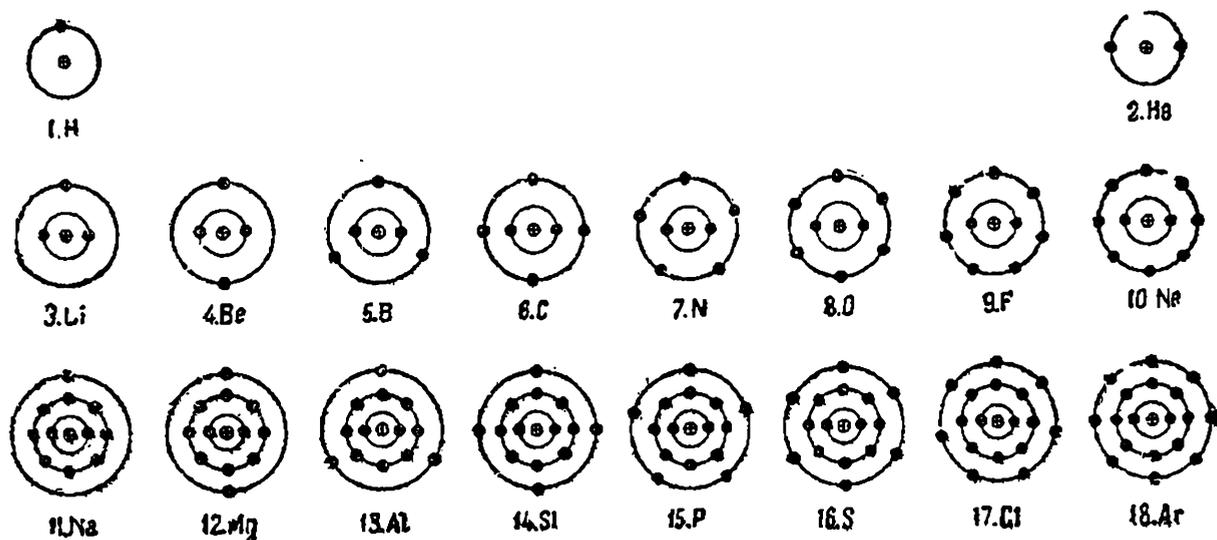


Рис. 31. Атомные модели Косселя.

Прежде всего требовали объяснения сами постулаты Бора. Затем движение электронов в атомах рисовалось Бору до известной степени как простое механическое перемещение, между тем оно является весьма сложным и своеобразным. Это своеобразие движения электронов было раскрыто новой теорией — квантовой, или волновой механикой, являющейся дальнейшим развитием теории Бора. Некоторые основные положения новой теории были выдвинуты де-Бройлем, сама теория сформулирована Шредингером и Гейзенбергом. В основе теории лежит идея, что законы механики Ньютона, справедливые для тел с достаточно большой массой (т. е. для таких, с которыми мы обычно имеем дело), не применимы к движению электронов в атоме и должны быть заменены новыми законами, согласующимися с квантовой теорией.

Квантовая механика показывает, что законы движения электронов имеют много общего с законами распространения волн, почему она и называется иначе волновой механикой. Так при рассеянии электронов кристаллами должны наблюдаться явления дифракции, как и при рассеянии рентгеновых лучей. Дифракция электронов действительно была обнаружена Девиссоном и Джермером, Г. Томсоном и др. и в настоящее время применяется для исследования строения вещества столь же широко, как и дифракция рентгеновых лучей.

Многие положения теории Бора сохраняют свою силу и в волновой механике, но последняя охватывает более широкий круг явлений и разрешает ряд вопросов, с которыми не могла справиться теория Бора. К сожалению, математическая сторона новой теории является очень сложной, и представления ее страдают недостатком наглядности. Поэтому при элементарном изложении химии мы продолжаем пока пользоваться наглядными представлениями теории Бора о строении атома постольку, поскольку они приводят к результатам, не противоречащим следствиям, выводимым из волновой механики.

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

**47. Химическая связь и валентность.** Как известно, атомы химических элементов различаются по их способности присоединять к себе то или иное число других атомов. Для характеристики этой способности в химию было введено понятие о валентности элементов, смысл которого мы уже выяснили в § 23.

Каждый элемент может соединяться далеко не со всеми остальными элементами. Так, например, для водорода соединения с большинством металлов неизвестны; азот не соединяется с фосфором и мышьяком, многие металлы совсем не соединяются между собой и т. д. Вообще элементы соединяются друг с другом тем легче, чем сильнее они различаются по своим свойствам.

Способность различных атомов связываться друг с другом получила название химического сродства.

До начала XX в. учение о валентности и химическом сродстве являлось по существу простым констатированием определённых химических фактов без всякого объяснения их причин. Природа сил, обуславливающих связь между атомами в молекулах, долгое время оставалась неизвестной. Только с развитием учения о строении атома появились теории, объясняющие сущность валентности и механизм образования молекул, исходя из электронных представлений. Особенно плодотворными оказались теории немецкого химика Косселя и американского Льюиса.

Так как при изучении неорганических соединений и протекающих между ними реакций чаще приходится пользоваться теорией Косселя как более простой и наглядной, то мы рассмотрим ее в первую очередь.

1. *Теория Косселя* исходит из положения, что электронные группировки в атомах инертных газов (2 электрона в наружном слое атома гелия и 8 электронов у атомов остальных инертных газов) являются особенно устойчивыми. Именно вследствие стойкости таких группировок инертные газы и не способны вступать в соединение с другими элементами. Атомы остальных элементов, имеющие в наружном слое менее 8 электронов, как бы стремятся при первой возможности приобрести структуру инертных газов, или отдавая «лишние» электроны или пополняя их число в наружном слое до 8 за счет электронов других атомов.

Это и осуществляется в процессе образования химических соединений.

По Косселю соединение разнородных атомов в молекулу сложного вещества происходит таким образом, что сперва эти атомы превращаются в разноименно заряженные ионы вследствие перехода электронов от одного атома к другому, а затем уже ионы взаимно притягиваются и образуют электронейтральную молекулу.

Положим, например, что атом натрия, имеющий в наружной оболочке только один электрон, встречается с атомом хлора, наружная оболочка которого содержит 7 электронов. Атом натрия легко отдает свой «лишний» электрон атому хлора, превращаясь в положительный однозарядный ион с электронной конфигурацией инертного газа неона. В то же время атом хлора, присоединивший к своему наружному слою один электрон, становится отрицательным однозарядным ионом со структурой газа аргона (рис. 31 на стр. 116). После этого сила электрического притяжения между разноименными зарядами связывает оба иона друг с другом и получается молекула хлористого натрия.

Все сказанное наглядно представлено на рис. 32 в виде схемы.

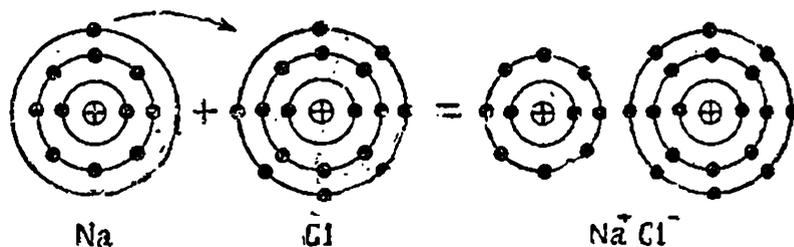
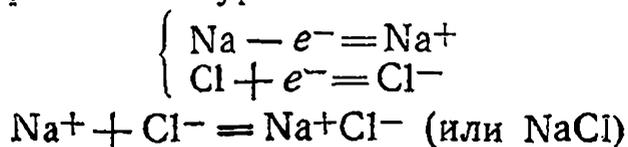


Рис. 32. Схема образования молекул NaCl (по Косселю).

Изображение процессов образования молекул при помощи таких схем было бы очень громоздким. Мы можем значительно упростить его, воспользовавшись общепринятым теперь способом обозначения ионов. Для этого к обычным символам элементов добавляют справа сверху знак плюс, если ион имеет положительный заряд, и знак минус, если заряд иона отрицательный. Число поставленных знаков плюс или минус указывает число положительных или отрицательных зарядов иона, т. е. соответствует числу отданных или присоединенных атомом электронов.

Так, например, положительный однозарядный ион натрия обозначается символом  $\text{Na}^+$ , двухзарядный ион кальция — символом  $\text{Ca}^{++}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ , отрицательный однозарядный ион хлора — символом  $\text{Cl}^-$ , двухзарядный ион кислорода — символом  $\text{O}^{--}$  или  $\text{O}^{2-}$  и т. д. Свободные электроны мы будем обозначать буквою  $e^-$  со знаком минус справа сверху.

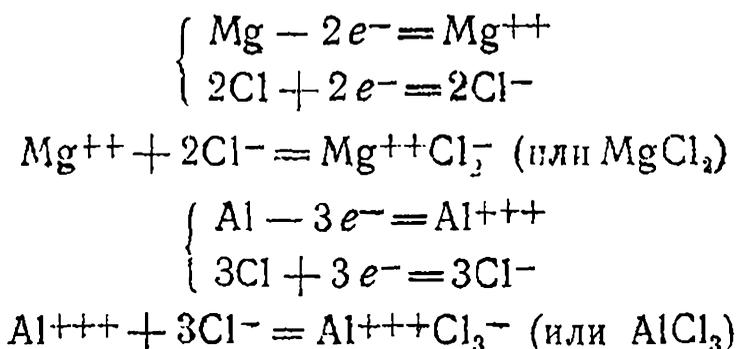
Пользуясь этими символами, можно изобразить процессы, происходящие при образовании молекулы хлористого натрия, следующими «электронными» уравнениями:



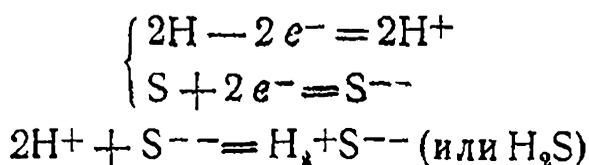
Для лучшей иллюстрации взглядов Коззеля разберем еще несколько случаев образования химических соединений. Посмотрим, например, как должно происходить образование молекул хлористого магния  $MgCl_2$  и хлористого алюминия  $AlCl_3$ .

В то время как атом натрия при образовании химических соединений отдает только один электрон, атомы магния и алюминия, содержащие в наружном слое 2 и 3 электрона (рис. 31), должны отдавать соответственно 2 и 3 электрона, превращаясь в ионы  $Mg^{++}$  и  $Al^{+++}$ . Отданные ими электроны зарядят очевидно уже не 1, а 2 и 3 атома хлора, которые свяжутся с ионами  $Mg^{++}$  и  $Al^{+++}$  в молекулы  $MgCl_2$  и  $AlCl_3$ . Отсюда видно, что число потерянных или приобретенных атомом электронов определяет не только заряд образовавшегося иона, но и его валентность. А так как это число, в свою очередь, зависит от числа электронов в наружном слое атома, то последние и получили название «валентных» электронов.

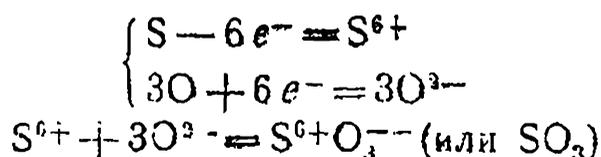
Процессы образования молекул  $MgCl_2$  и  $AlCl_3$  изобразятся следующими электронными уравнениями:



Подобным же образом объясняется и образование других молекул. Например, при образовании молекулы сероводорода ( $H_2S$ ) 2 атома водорода отдают по одному электрону атому серы. Получается отрицательный двухзарядный ион серы  $S^{--}$  и два положительных однозарядных иона  $H^+$ . Последние притягиваются к иону  $S^{--}$  и образуют молекулу  $H_2S$ :

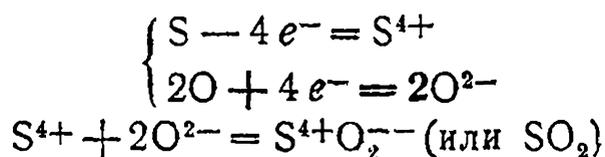


Но атом серы может не только присоединять электроны, а также и отдавать свои наружные электроны, превращаясь в положительно заряженный ион. Это имеет место, например, при соединении серы с кислородом, когда сера заряжается положительно, а кислород отрицательно. Так, образование молекул  $SO_3$  происходит согласно схеме:



Здесь атом серы отдает 6 электронов, которые у него находятся в наружном слое, и превращается в ион  $S^{6+}$  с электронной конфигурацией инертного газа неона (рис. 31). В то же время атомы кислорода, имеющие по 6 электронов в наружном слое, присоединив по 2 электрона, становятся отрицательно заряженными ионами, также сходными по строению с атомами неона.

Следует, однако, заметить, что иногда атом серы может отдать не все свои валентные электроны, а только 4, превратившись в положительно заряженный ион  $S^{4+}$ , имеющий в наружной оболочке только 2 электрона. В виде таких ионов сера входит, например, в состав молекул  $SO_2$ , образующихся согласно схеме:



Аналогично построенные соединения известны и для целого ряда других элементов, причем все они, как правило, являются довольно устойчивыми. Таким образом, наряду с восьмиэлектронной оболочкой во многих случаях вполне устойчивой оказывается также внешняя оболочка из двух электронов, соответствующая структуре атома гелия.

Из приведенных примеров видно, что образование у атомов устойчивых наружных оболочек происходит как путем отдачи, так и путем присоединения электронов. Если число электронов в наружном слое атома мало (меньше 4), то атом легко отдает электроны, но не способен присоединять их. Таковы атомы элементов, которые мы называем металлами. Наоборот, при большом числе наружных электронов атомы гораздо легче присоединяют к себе электроны, чем отдают свои. Этим свойством обладают атомы металлоидов. Однако в некоторых случаях, например, соединяясь с другими металлоидами, атомы металлоидов могут и отдавать электроны, как мы уже видели на примере образования  $SO_3$ .

Вышеизложенные взгляды Косселя на механизм образования химических соединений приводят к следующим важным заключениям:

1. Молекулы сложных веществ, по крайней мере молекулы большинства неорганических соединений, состоят не из атомов, а из положительно и отрицательно заряженных ионов.

2. Химическая связь в молекулах сложных веществ обусловлена электростатическим притяжением между разноименно заряженными ионами.

3. Валентность элемента в том или ином соединении определяется числом электронов, потерянных или приобретенных его атомами при образовании данного соединения. Другими словами, *валентность элемента в сложном веществе равна числу положительных или отрицательных зарядов соответствующего иона.*

Из последнего положения следует, что существует два совершенно различных, диаметрально противоположных типа валент-

ности. Так, например, хотя валентность натрия в поваренной соли и равна численно валентности хлора, однако валентности их ни в коем случае нельзя считать тождественными, так как первая обусловлена потерей атомом одного электрона, а вторая — присоединением одного лишнего электрона. Поэтому, принимая во внимание знаки зарядов образующихся ионов, естественно считать валентность натрия равной  $+1$ , а валентность хлора равной  $-1$ . Отсюда возникло представление о положительной и отрицательной валентностях. Положительной валентностью обладают те элементы, атомы которых при образовании данного химического соединения потеряли электроны; наоборот, отрицательную валентность имеют элементы, атомы которых присоединили к себе электроны. Таким образом заряд иона непосредственно указывает величину и знак валентности элемента в данном соединении.

Один и тот же элемент в различных соединениях может проявлять валентность различной величины и знака. Так, например, хлор в соединениях с водородом и металлами всегда отрицательно одновалентен, тогда как в соединениях с кислородом валентность его положительна и может изменяться от  $+1$  (в  $\text{Cl}_2\text{O}$ ) до  $+7$  (в  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ), азот в соединении с водородом ( $\text{NH}_3$ ) отрицательно трехвалентен, а в соединении с кислородом бывает 1-, 2-, 3-, 4- и 5-валентен положительно и т. д.

Во всякой молекуле сложного вещества алгебраическая сумма положительных и отрицательных единиц валентности составляющих ее атомов всегда равна 0. Это дает возможность вычислить величину и знак валентности любого атома в молекуле, если известны валентности других атомов, входящих в ее состав, причем, как общее правило, можно считать, что водород положительно одновалентен, кислород отрицательно двухвалентен, металлы всегда положительно валентны. Покажем на примере, как производится такое вычисление.

Пусть требуется определить валентность хлора в бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ . Так как калий положительно одновалентен, а кислород отрицательно двухвалентен, то, обозначив искомую валентность хлора через  $x$ , можем составить следующее уравнение:

$$1 + x + 3 \cdot (-2) = 0,$$

откуда

$$x = +5.$$

Поступая подобным же образом, легко рассчитать валентность серы в серной кислоте, валентность азота в селитре и т. д. Валентности элементов в простых веществах принято считать равными нулю.

Теория Косселя дает очень простое и наглядное представление о механизме образования химических соединений и характере связи между разнородными атомами в молекулах сложных веществ; однако она не объясняет, какие причины заставляют электроны переходить с одного атома на другой. Недостатком этой теории является также некоторая ограниченность ее применения: она не пригодна для объяснения связи между одинаковыми или

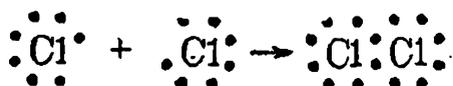
очень близкими по химическим свойствам атомами, когда трудно допустить возможность образования разноименно заряженных ионов. В таких случаях предпочтение следует отдать теории Льюиса

2. *Теория Льюиса.* Подобно Косселю Льюис принимает, что причиной образования молекул является «стремление» атомов химических элементов приобрести такие же устойчивые электронные оболочки, как у атомов инертных газов. Но по теории Льюиса это часто достигается не путем перехода электронов от одного атома к другому, а путем образования одной или нескольких пар электронов, которые становятся общими у соединяющихся атомов, т. е. одновременно входят в состав электронных оболочек двух атомов. Можно себе представить, что эти электроны вращаются по орбитам, охватывающим ядра обоих атомов, и таким образом связывают их в молекулу.

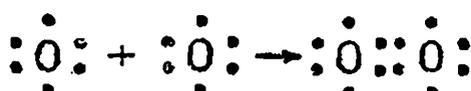
Современная теория химической связи исходит из положения, что каждый электрон в атоме вращается не только вокруг ядра, но и вокруг оси, проходящей через его центр. Это свойство, называемое спином электрона (от английского слова spin — веретено), приводит к тому, что для каждого электрона в атоме или молекуле, находящегося на определенной орбите, возможны два и только два различных состояния, характеризующиеся противоположной ориентировкой спина (как бы противоположным направлением вращения). Другие ориентировки спина невозможны. На основании анализа спектров физиком Паули был найден общий закон, согласно которому в атоме или молекуле не может быть двух электронов в одинаковом состоянии; это значит, что если на одной орбите находятся два электрона, то они должны иметь противоположные спины. Больше двух электронов на одной орбите не может находиться. Принцип Паули дает ключ к объяснению значения пары электронов для химической связи. Когда, например, сближаются два атома водорода, электроны которых имеют противоположные спины, электроны начинают двигаться по общей орбите, охватывающей оба атомных ядра, и связывают ядра в молекулу. Если сближаются атомы водорода с одинаковыми спинами, связь не может возникнуть и атомы отталкиваются друг от друга.

Для изображения связи, обусловленной наличием общих электронов, пользуются следующим способом изображения атомов, предложенным Льюисом: в химических формулах вокруг символа каждого атома ставят столько точек, сколько электронов имеется в его наружном слое. Электроны, являющиеся общими у двух атомов, отмечаются точками, поставленными между их химическими символами.

Применяя эти обозначения, можно наглядно изображать образование устойчивых оболочек при посредстве общих электронов, а также структуры различных молекул. В качестве примера приведем схемы образования молекул хлора и кислорода:



атом хлора    атом хлора    молекула хлора

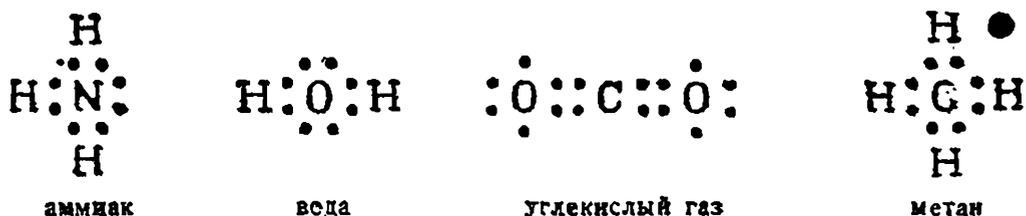


атом                      атом                      молекула  
кислорода    кислорода                      кислорода

Наружная оболочка атомов хлора содержит 7 электронов. Когда атомы хлора соединяются в молекулу, то 2 электрона становятся у них общими; благодаря этому каждый атом приобретает устойчивую внешнюю оболочку из 8 электронов, из которых 6 принадлежат только ему, а два находятся в общем владении с другим атомом.

При образовании молекулы кислорода возникает 2 пары общих электронов и таким образом наружная оболочка каждого атома дополняется до 8 электронов.

Следующие схемы изображают строение молекул некоторых сложных веществ: аммиака, воды, углекислого газа и метана:

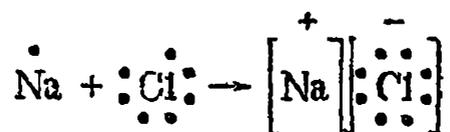


В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота одной парой общих электронов (один электрон из атома водорода, другой — из атома азота). Таким образом азот имеет 8-электронную внешнюю оболочку, а ядро каждого атома водорода окружено двумя электронами, образующими устойчивую «гелиевую» оболочку. Такие же оболочки имеют атомы водорода в молекулах воды и метана. В молекуле углекислого газа, где атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двумя парами электронов, все 3 атома имеют 8-электронные внешние оболочки.

Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих 2 атома, соответствует одной черточке, изображающей единицу валентности в обыкновенных структурных формулах. В образовании каждой пары участвует по одному электрону от обоих соединяющихся атомов. Поэтому *валентность элемента в данном соединении определяется числом электронов его атома, идущих на образование электронных пар.*

Итак, по теории Льюиса валентная связь между атомами в молекулах обуславливается наличием одной или нескольких пар общих электронов. Так как при образовании молекул не происходит ни потери, ни присоединения электронов к атомам, то понятно, что такие молекулы не содержат ионов. Однако Льюис допускает, что в молекулах, состоящих из разнородных атомов, общие пары электронов могут быть ближе к одному атому, чем к другому. Например, в соединениях хлора с кислородом общие электроны смещены в сторону кислорода как элемента с более резко выраженным металлоидным характером. Если же соединяющиеся атомы обладают совершенно противоположными химическими свойствами, то электронная пара может совсем перейти к одному из атомов, превратив его в отрицательный ион, а другой атом — в положительный ион. В этом случае представлении

Льюиса приводят к тому же конечному результату, что и представления Косселя, — получается молекула, состоящая из ионов. Например, процесс образования хлористого натрия изобразится по Льюису следующим образом:



Представление об общих электронах, осуществляющих химическую связь, и составляет главное отличие теории Льюиса от «электростатической» теории Косселя.

Химическая связь, обусловленная наличием электронных пар, называется ковалентной, или атомной связью в отличие от электровалентной, или ионной связи, основанной на электростатическом притяжении между разноименно заряженными ионами.

**48. Полярные и неполярные молекулы.** В предыдущем параграфе мы познакомились с теориями образования химических соединений и с различными видами связи между атомами в молекулах. По характеру этой связи вещества могут быть разделены на две основные группы:

1. Вещества с электровалентной или ионной связью, состоящие из положительно и отрицательно заряженных ионов, связанных между собой силами электростатического притяжения.

2. Вещества с ковалентной или атомной связью, молекулы которых не содержат ионов. В таких молекулах связь между атомами осуществляется за счет взаимодействия электронов, которые при этом становятся общими у двух атомов.

Типичными представителями веществ с ионной связью являются соли галогеноводородных кислот, окислы металлов и др.; типичными представителями веществ с атомной связью могут служить простые газы — водород, азот, кислород. Однако провести резкую границу между этими двумя группами веществ совершенно невозможно. Во-первых, существует очень много соединений, в молекулах которых наряду с ионной имеется и атомная связь. Во-вторых, в молекулах с атомной связью общие пары электронов могут быть сильно смещены в сторону одного из атомов, что приближает эти молекулы по свойствам к типичным ионным соединениям. Поэтому вопрос о характере связи в данном соединении приходится решать путем сопоставления целого ряда его свойств, и все же во многих случаях характер связи остается спорным.

В молекуле, состоящей из ионов, отдельные ее части очевидно заряжены различно. Например, в молекуле NaCl ион натрия заряжен положительно, а ион хлора — отрицательно. Подобно тому как магнит имеет два магнитных полюса, молекула, состоящая из разноименно заряженных ионов, оставаясь в целом электронейтральной, имеет два электрических полюса. Такие молекулы называются полярными.

Не только молекулы с ионной связью, но и очень многие молекулы с атомной связью являются полярными. Причина этого заключается в следующем. Во всякой молекуле имеются как положительно заряженные частицы — ядра атомов, так и отрицательно заряженные электроны. Для каждого рода частиц (или вернее зарядов) можно найти такую точку, которая будет являться как бы их «электрическим центром тяжести». Если электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадут, то молекула будет неполярной. Таковы, например, молекулы  $H_2$ ,  $N_2$ , образованные одинаковыми атомами, в которых общие пары электронов в равной мере принадлежат обоим атомам, а также многие симметрично построенные молекулы с атомной связью вроде  $CH_4$ . Но если молекула построена несимметрично, например состоит из двух разнородных атомов, то, как мы уже говорили, общая пара электронов может быть в большей или меньшей степени смещена в сторону одного из атомов. Оче-



Рис. 33. Различные типы молекул.

видно, что в этом случае, вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы, их электрические центры тяжести не совпадут и получится полярная молекула (рис. 33).

Полярные молекулы являются диполями. Этим термином обозначают вообще всякую электронейтральную систему, т. е. состоящую из положительных и отрицательных зарядов, распределенных таким образом, что их электрические центры тяжести не совпадают.

Расстояние между электрическими центрами тяжести тех и других зарядов (между полюсами диполя) называется длиной диполя. Длина диполя характеризует степень полярности молекулы. Понятно, что у различных полярных молекул длина диполя различна; чем она больше, тем резче выражена полярность молекулы.

На практике степень полярности тех или иных молекул устанавливают путем измерения так называемого дипольного момента молекулы  $m$ , который определяется как произведение длины диполя  $l$  на заряд его полюса  $e$ :

$$m = l \cdot e.$$

Дипольный момент пропорционален расстоянию  $l$ , следовательно, и полярности молекулы. Величины дипольных моментов молекул связаны с некоторыми свойствами веществ и могут быть определены экспериментальным путем. Порядок величины  $m$  всегда  $10^{-18}$ , так как заряд электрона равен  $4,80 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц, а длина диполя — величина того же порядка, что и диаметр молекулы, т. е.  $10^{-8}$  см.

В табл. 12 приведены дипольные моменты молекул некоторых неорганических веществ.

Таблица 12

Вещество	$m \cdot 10^{18}$	Вещество	$m \cdot 10^{18}$
Водород . . . . .	0	Вода . . . . .	1,85
Азот . . . . .	0	Хлористый водород .	1,03
Двуокись углерода .	0	Бромистый водород .	0,79
Сероуглерод . . . . .	0	Иодистый водород .	0,38
Сероводород . . . . .	1,1	Окись углерода .	0,12
Сернистый газ . . . .	1,6	Синильная кислота .	2,1

Определение величин дипольных моментов позволило сделать много интересных выводов относительно строения различных молекул. Рассмотрим некоторые из этих выводов.

Как и следовало ожидать, дипольные моменты молекул водорода и азота (см. табл. 12) равны нулю, так как такие молекулы совершенно симметричны и, следовательно, электрические заряды в них распределены равномерно.

Отсутствие полярности у двуокиси углерода и сероуглерода указывает на то, что их молекулы также построены симметрично; они могут быть схематически изображены, как указано на рис. 34.



Рис. 34. Схема строения молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CS}_2$

Несколько неожиданным является наличие довольно большого дипольного момента у воды. Так как формула воды аналогична формулам двуокиси углерода и сероуглерода, то, казалось бы, следовало ожидать, что ее молекулы будут построены так же симметрично, как и молекулы  $\text{CS}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Но ввиду полярности молекул воды это предположение придется отбросить. Поэтому в настоящее время, исходя из некоторых теоретических соображений и экспериментальных исследований, молекуле воды приписывают несимметричное строение (рис. 35): два атома водорода соединены с атомом кислорода так, что их связи образуют угол около  $109^\circ$ . Аналогичное расположение атомных ядер имеется и в других молекулах такого же типа ( $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{SO}_2$ ), обладающих дипольными моментами.

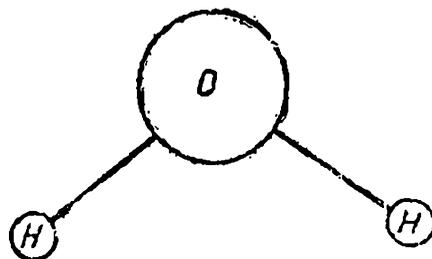


Рис. 35. Схема строения молекулы воды.

Полярностью молекул воды объясняются многие ее физические свойства, о чем мы будем говорить в соответствующем месте.

**46. Поляризация молекул и ионов.** Рассматривая выше строение полярных и неполярных молекул, мы предполагали, что на них не действуют извне никакие электрические силы. Влияние последних может существенно изменить внутреннюю структуру молекул, а следовательно, и их свойства. В частности, под действием внешнего электрического поля молекулы, которые сами по себе являются неполярными, временно превращаются в полярные.

Действительно, представим себе, что неполярная молекула помещена между двумя пластинками конденсатора (рис. 36). Очевидно, что заряды пластинок будут влиять на распределение зарядов внутри молекулы: положительно заря-

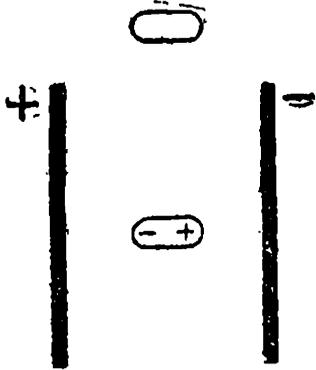


Рис. 36. Поляризация неполярной молекулы.

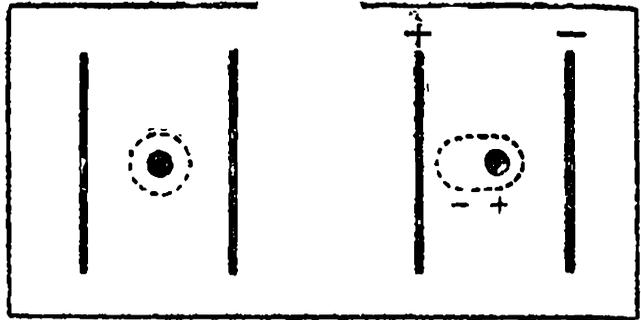


Рис. 37. Поляризация иона в электрическом поле.

женные ядра будут притягиваться к отрицательной пластинке, а электроны — к положительной.

В результате произойдет смещение электронов относительно ядер, и если до этого центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадали, то теперь они разойдутся и молекула делается диполем с некоторым дипольным моментом. Такое явление называется поляризацией молекулы, а возникший диполь — наведенным или индуцированным. При устранении внешнего поля диполь исчезает и молекула снова становится неполярной.

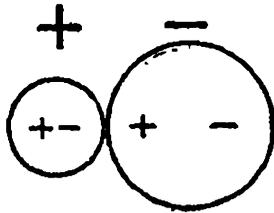
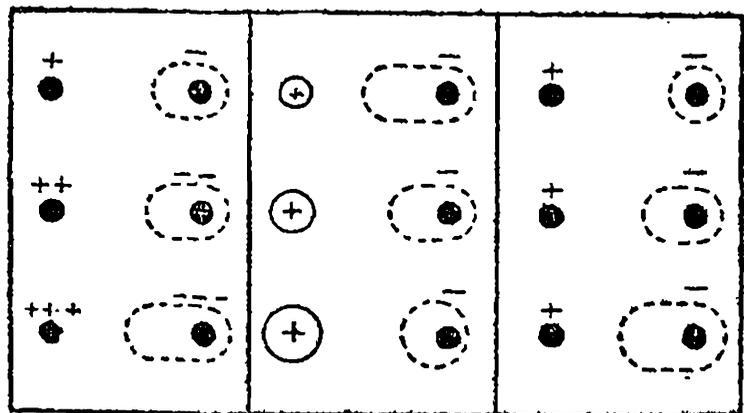


Рис. 38. Схема взаимной поляризации ионов.

Подобно молекулам поляризуются в электрическом поле и ионы (рис. 37). Каждый ион благодаря наличию у него электрического заряда, кроме того, сам является источником электрического поля. Поэтому в молекулах, состоящих из разноименно заряженных ионов, последние взаимно поляризуют друг друга; положительно заряженный ион оттягивает к себе электроны отрицательно заряженного иона, одновременно отрицательный ион отталкивает электроны положительного иона. Таким образом происходит деформация ионов, т. е. изменение строения их электронных оболочек (рис. 38).

Отсюда следует, что структура ионов, связанных в молекулу, должна значительно отклоняться от структуры свободных ионов. Поляризующее действие иона тем сильнее, чем больше заряд, а при одном и том же заряде быстро растет с уменьшением радиуса иона; наоборот, деформируемость иона при



Влияние заряда на поляризацию отрицательного иона.

Влияние величины положительного иона на поляризацию отрицательного ядра.

Зависимость поляризации отрицательного иона от его размера

Рис. 39. Поляризация отрицательных ионов.

этом становится меньше. Так как положительные ионы, вообще говоря, меньше отрицательных, то при взаимной поляризации двух ионов в пределах одной молекулы деформируется главным образом, отрицательный ион (рис. 39).

Если в молекуле, образованной двумя ионами, положительный ион очень мал, а отрицательный велик, то легко представить себе такой случай, когда наружная оболочка отрицательного иона настолько сильно сместится в сторону положительного иона, что электроны ее станут вращаться вокруг обоих ядер и ионная связь перейдет в атомную. Исходя из этого, можно рассматривать атомную связь как крайний случай искажения ионной связи. Эта точка зрения, высказанная в 1930 г. Фаансом, наглядно иллюстрируется следующей схемой:

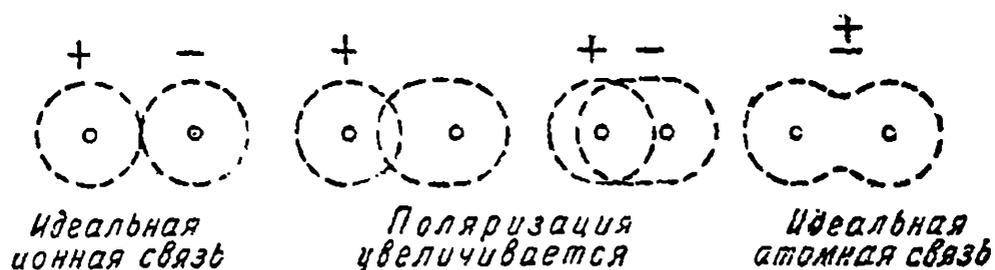


Рис. 40. Переход ионной связи в атомную связь.

Все эти соображения лишний раз подчеркивают, что между ионными и атомными соединениями существует постепенный переход.

Изучение явлений деформации электронных оболочек ионов уже сейчас дало возможность глубже проникнуть в строение химических соединений и объяснить целый ряд их физических и химических свойств. Так, например, треугольное строение молекул воды, о котором мы говорили выше, может быть выведено теоретически, исходя из представления о сильной поляризации иона кислорода маленькими водородными ионами. Неодинаковой деформацией отрицательных ионов объясняется различие в дипольных моментах у аналогично построенных молекул, как, например, HCl, HBr, HI (см. табл. 12 на стр. 127), неустойчивость некоторых кислот и солей и другие химические факты. Установлена также тесная связь между деформацией ионов и окраской их солей. Несомненно, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят сделать еще много интересных выводов.

## СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

**50. Агрегатные состояния вещества.** В предыдущих главах мы познакомились со строением атомов и молекул — этих мельчайших частиц, из которых состоят все вещества. Чтобы иметь полную картину строения вещества в том виде, как она рисуется современной науке, мы должны еще выяснить, как расположены эти частицы в различных веществах, наблюдаются ли здесь какие-либо закономерности или же расположение частиц является совершенно случайным и беспорядочным. С этой целью остановимся прежде всего на характеристике трех агрегатных состояний вещества — газообразного, жидкого и твердого.

*Газы* характеризуются способностью равномерно заполнять весь предоставленный им объем. Это свойство газов обусловлено чрезвычайной подвижностью их частиц. Частицы газов находятся на больших расстояниях друг от друга, о чем свидетельствует способность газов сильно сжиматься. При таких условиях взаимное притяжение между частицами очень мало и оно не препятствует им разлетаться во все стороны. Движение частиц совершается настолько быстро и беспорядочно, что о правильном расположении частиц не может быть и речи.

*Жидкости* отличаются от газов способностью занимать при данной температуре вполне определенный объем. Весьма малая сжимаемость жидкостей указывает на то, что частицы их расположены гораздо теснее, чем частицы газов. Поэтому силы взаимного притяжения между частицами проявляются довольно заметно и не дают им удалиться друг от друга, чем объясняется постоянство объема жидкостей. Однако эти силы недостаточно велики, чтобы удерживать частицы на одном месте. Подчиняясь действию силы тяжести, жидкости растекаются и, таким образом, не имеют собственной формы, принимая всегда форму той части сосуда, которую занимают. Только в очень небольших количествах (в виде капель) жидкости способны сохранять собственную форму. Вследствие непрерывного движения взаимное расположение частиц жидкости все время изменяется и в общем является таким же беспорядочным, как и у газов.

*Твердые тела*, в отличие от жидких и газообразных, имеют определенную, самостоятельную форму и сохраняют ее независи-

мо от положения, в котором находятся. Частицы твёрдого вещества так прочно связаны друг с другом, что не могут перемещаться с места на место. Однако некоторое движение частиц сохраняется и в твердых веществах, но здесь оно имеет характер небольших колебаний около определенных точек.

Из этого краткого обзора свойств вещества в его различных состояниях непосредственно вытекает, что если можно ожидать какого-либо правильного расположения образующих вещество частиц, то только в том случае, когда мы имеем дело с твердым состоянием вещества.

**51. Кристаллические и аморфные вещества.** Большинство твердых веществ имеет кристаллическое строение. В этом проще всего убедиться, расколов кусок вещества и рассмотрев полученный излом. Обыкновенно на изломе (например у сахара, серы, металлов) хорошо заметны мелкие грани кристаллов, расположенные под разными углами и поблескивающие вследствие различного отражения ими света. В тех случаях, когда кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить с помощью микроскопа. Среди твердых веществ встречаются и такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его оказывается гладким и в отличие от изломов кристаллических веществ ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании смолы, клея и некоторых других веществ. Все такие вещества мы называем **аморфными** (т. е. бесформенными).

Каждое кристаллическое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например поваренная соль кристаллизуется в форме кубов (рис. 41, а), квасцы в форме так называемых октаэдров (рис. 41, б), селитра в форме призм (рис. 41, в) и т. д. Таким образом кристаллическая форма является одним из характерных свойств вещества.

Классификация кристаллических форм основана на определении степени симметрии кристаллов. Различные случаи симметрии кристаллических многогранников подробно разбираются в курсах кристаллографии. Здесь достаточно будет указать, что все разнообразие кристаллических форм может быть сведено к 6 группам, или кристаллическим системам, которые, в свою очередь, подразделяются на классы. Эти системы получили следующие названия: 1) правильная, 2) тетрагональная или квадратная, 3) ромбическая, 4) гексагональная, 5) моноклиническая и 6) триклиническая.

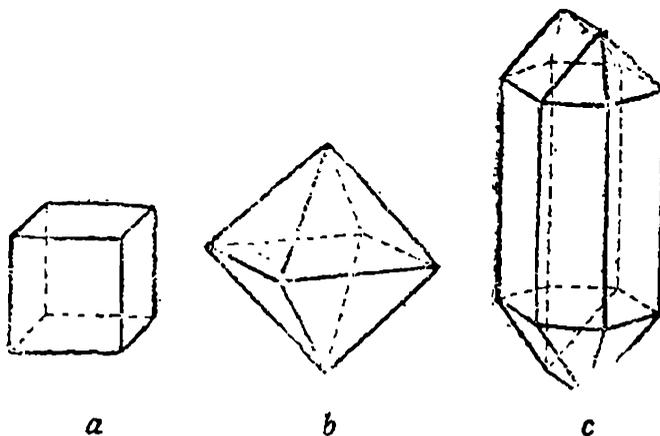


Рис. 41. Формы кристаллов.

Принадлежность кристалла к той или иной системе определяется относительной величиной и расположением кристаллических осей, представляющих собою координатные оси, проводимые определенным образом внутри кристалла.

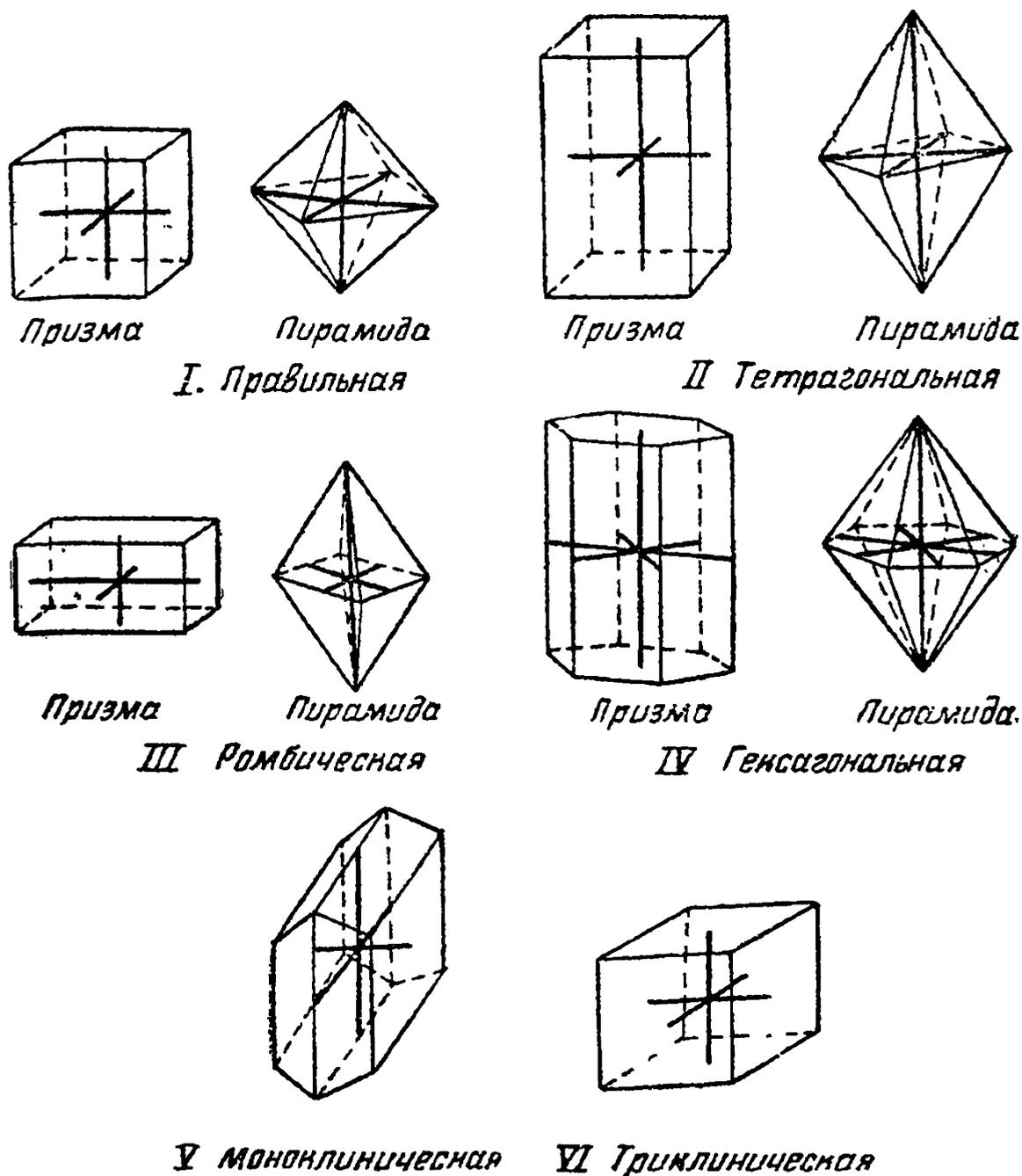


Рис. 42. Кристаллические системы.

На рис. 42 представлены простейшие кристаллические формы — призмы и пирамиды различных систем.

В правильной системе все три кристаллические оси, изображенные на рис. 42 жирными линиями, взаимно перпендикулярны и равны по величине. К этой системе относятся наиболее симметричные формы, как-то: куб, октаэдр и др.

В тетрагональной системе кристаллические оси также взаимно перпендикулярны, но только две из них равны между собою, а третья может быть короче или длиннее двух остальных. Кристаллы тетрагональной системы несколько менее симметричны; обычно они удлинены в каком-нибудь одном направлении.

Ромбическая система характеризуется тремя взаимно перпендикулярными осями, имеющими различную длину; название системы объясняется тем, что относящиеся к ней кристаллы часто дают в сечении ромб.

Гексагональная система отличается от всех остальных наличием четырех осей, из которых три равновелики и лежат в одной плоскости, образуя между собой равные углы. Четвертая ось перпендикулярна к трем остальным. Сечение кристаллов часто представляет собою шестиугольник.

В моноклинической системе три оси различной длины, из которых одна перпендикулярна к двум другим, образующим между собою косой угол. Кристаллы этой системы отличаются значительно меньшей симметрией, чем предыдущие. Они могут быть разделены на 2 симметричные половины только одной плоскостью. К моноклинической системе относится наибольшее число изученных кристаллов (около 42%).

В триклинической системе все три оси имеют различную длину и расположены под разными углами друг к другу. Относящиеся сюда формы очень разнообразны и наименее симметричны из всех.

Природные кристаллы, а также кристаллы, получаемые искусственным путем, редко соответствуют в точности тем формам, которые изображаются на рисунках. Обычно при затвердевании расплавленного вещества кристаллы срастаются вместе и потому оказываются неполными. При выделении твердого вещества из раствора тоже большей частью получаются неправильные кристаллы, форма которых искажена вследствие неравномерного роста в условиях кристаллизации. Довольно крупные кристаллы почти идеально правильной формы можно получить, подвешивая маленький кристаллик на нити внутри раствора, из которого он выделился, и оставляя его медленно расти.

Однако как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, как бы ни была искажена его форма, углы, под которыми сходятся грани кристалла, всегда остаются одними и теми же у данного вещества. Это — один из основных законов кристаллографии — *закон постоянства граничных углов*. Поэтому, измеряя двугранные углы в кристалле, всегда можно точно установить, к какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Тщательное изучение свойств кристаллических веществ привело к заключению, что их особенность не ограничивается одной только наружной формой кристаллов. Хотя вещество в кристалле совершенно однородно, однако многие из его физических свойств, как-то: сцепление между частицами, теплопроводность, отношение к свету и др., неодинаковы по различным направлениям внутри кристалла.

Вырежем, например, из кубического кристалла каменной соли два одинаковой толщины бруска, один — в направлении, перпендикулярном к граням куба (рис. 43), другой — в направлении диагонали одной из граней куба (рис. 44).

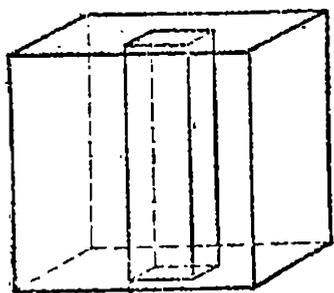


Рис. 43.

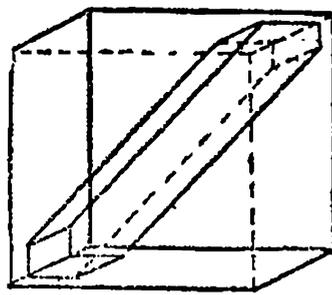


Рис. 44.

и испытаем сопротивление этих брусков разрыву. Оказывается, что если для разрыва первого бруска потребуется сила, положим в 1 кг, то для разрыва второго бруска нужно будет приложить к нему силу в 2,5 кг. Очевидно, что в кристаллах каменной соли сцепление между частицами в направлении, перпендикулярном граням куба, в  $2\frac{1}{2}$  раза меньше, чем в направлении диагоналей.

У многих кристаллов различие между величиной сцепления по разным направлениям настолько велико, что при ударе или разламывании они раскалываются по тем плоскостям, перпендикулярно к которым сцепление наименьшее. Это свойство кристаллов называется спайностью. Ярким примером проявления спайности может служить слюда, раскалывающаяся, как известно, на тончайшие пластинки.

Интересно также отношение кристаллов к свету. В кристаллах правильной системы свет распространяется по всем направлениям с одинаковой скоростью; в кристаллах всех других систем скорость распространения света меняется в зависимости от направления, о чем свидетельствует неодинаковая величина коэффициента преломления.

Подобная же зависимость наблюдается и в отношении теплопроводности. Если, например, покрыть пластинку слюды слоем воска и прикоснуться к ней в одном месте острым концом нагретого металлического стержня, то воск плавится вокруг этого места так, что поверхность, покрытая расплавленным воском, имеет форму эллипса (рис. 45). Значит пластинка слюды проводит тепло в разные стороны с различной скоростью.



Рис. 45.

Таким образом важной особенностью кристаллического вещества является различие физических свойств по различным направлениям. Наоборот, у аморфных веществ физические свойства одинаковы по всем направлениям.

Различие между кристаллическими и аморфными веществами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как каждое кристаллическое вещество плавится при строго определенной температуре и при той же температуре переходит из жидкого состояния в твердое, аморфные вещества не имеют постоянной точки плавления. При нагревании аморфное вещество постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке. Установить момент перехода из одного состояния в другое у аморфных веществ не представляется возможным.

В связи с отсутствием постоянной точки плавления находится и другая особенность аморфных веществ: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. постепенно изменяют свою форму при длительном воздействии сравнительно небольших сил. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность в теплой комнате, в течение нескольких недель растекается, принимая форму диска; стеклянная трубка, опирающаяся концами на подставки, постепенно прогибается и т. д. Внутреннее строение аморфных веществ тоже сходно с жидкостями; оно характеризуется беспорядочным расположением молекул. Поэтому в настоящее время аморфные вещества рассматриваются как жидкости, вязкость которых сильно увеличивается при охлаждении. Твердыми же веществами считают только вещества кристаллические.

В заключение следует заметить, что одно и то же вещество может быть и кристаллическим и аморфным, смотря по условиям, при которых происходил его переход в твердое состояние. В природе, например, окисел кремния  $\text{SiO}_2$  встречается в виде хорошо образованных кристаллов минерала кварца (рис. 46), но встре-

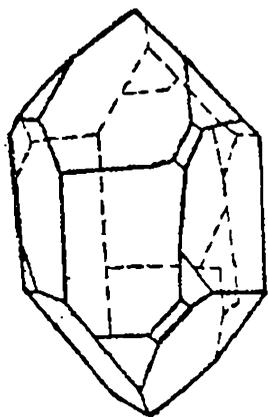


Рис. 46. Кристалл кварца.

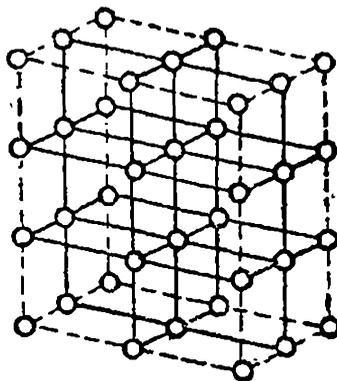


Рис. 47. Пространственная решетка.

чается также и в аморфном виде, образуя кремень; стекло при многократном повторном нагревании и медленном охлаждении переходит из аморфного состояния в кристаллическое или, как говорят, «расстекловывается»; такие типичные аморфные вещества, как клей, удавалось получать в явно кристаллическом виде и т. д.

**52. Внутреннее строение кристаллов.** Уже давно предполагали, что внешняя форма кристалла является лишь отображением его скрытого внутреннего строения и обусловлена правильным расположением молекул или атомов, составляющих кристалл, в строго определенных точках пространства. Вся совокупность таких точек образует так называемую пространственную (кристаллическую) решетку той или иной формы, служащую геометрическим выражением структуры кристаллического вещества (рис. 47).

Доказать правильность этих представлений удалось сравнительно недавно, лишь после того как Лауэ (стр. 108) нашел, что

лучи Рентгена отклоняются при прохождении сквозь кристалл и что по величине отклонения можно судить о расположении частиц кристалла. Вслед за тем были разработаны очень точные и удобные методы исследования кристаллов с помощью лучей Рентгена, получившие в настоящее время широкое распространение не только в научных лабораториях, но и на производстве, особенно в металлургии.

Применение рентгеновых лучей к изучению кристаллов дало возможность для многих из них определить характер пространственной решетки. Важным результатом этих исследований явилось открытие, что у многих сложных веществ (например у солей) в узлах решетки находятся не молекулы, а отдельные положительно и отрицательно заряженные ионы. В связи с этим различают три основных вида решеток: молекулярные, атомные и ионные решетки.

*Молекулярные решетки* характеризуются тем, что в узлах их находятся молекулы. Такие решетки образуют соединения неполярного или малополярного типа и вообще соединения с атомной связью.

Структурными единицами *атомной решетки* являются нейтральные атомы. Решетки такого рода свойственны некоторым простым веществам, например инертным газам, алмазу. К атомным решеткам по своему характеру относятся и решетки металлов, хотя, как увидим впоследствии, у металлов узлы решетки заняты не нейтральными атомами, а положительными ионами, в промежутках между которыми находятся подвижные электроны.

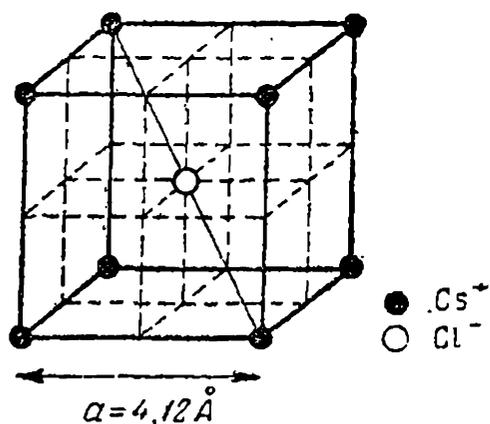


Рис. 48. Решетка хлористого цезия.

Наконец *ионные решетки* с чередующимися в узлах положительными и отрицательными ионами образуют соединения, построенные по ионному типу; к ним относятся почти все соли, многие окислы и некоторые другие вещества.

По своей структуре решетки могут быть чрезвычайно разнообразны. Наименьшая часть решетки, которая еще передает все характерные особенности ее структуры, называется элементарной ячейкой. В общем случае ячейка имеет форму параллелепипеда и содержит определенное число частиц. Весь кристалл состоит из огромного числа таких ячеек, вплотную приложенных друг к другу. Как при укладке кирпичей вплотную друг к другу совершенно не обязательно, чтобы внешняя форма сооружения повторяла форму кирпича, так и в случае кристалла форма его отнюдь еще не выявляет форму кристаллической ячейки. Однако о форме ячейки можно судить по характеру кристалли-

Наиболее простое строение имеют решетки кристаллов правильной системы, элементарная ячейка которых представляет собой куб.

На рис. 48 изображена часть кубической решетки хлористого цезия  $\text{CsCl}$ , а именно ее элементарная ячейка, выделенная из целого кристалла, чтобы показать, как она заполнена ионами внутри кристалла. Такая решетка, у которой структурными единицами

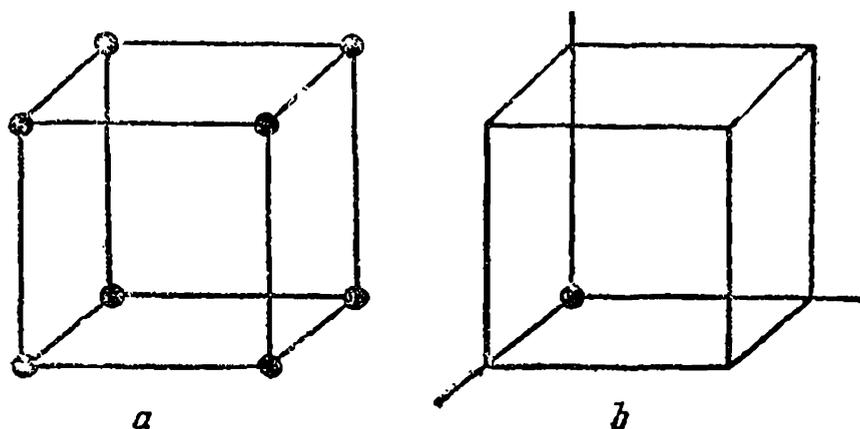


Рис. 49. Простая кубическая решетка (а) и ее элементарная ячейка (b).

заняты не только углы элементарных кубов, но и их середина, называется объемноцентрированной кубической решеткой.

Можно себе представить, что она состоит как бы из двух простых кубических решеток (рис. 49), вставленных друг в друга, как показано на рис. 50, причем в случае хлористого цезия в одной решетке углы заняты ионами  $\text{Cl}^-$ , в другой — ионами  $\text{Cs}^+$ . Из рис. 50 видно, что в кристалле хлористого цезия каждый ион  $\text{Cs}^+$  окружен восемью ионами  $\text{Cl}^-$  и каждый ион  $\text{Cl}^-$  восемью ионами  $\text{Cs}^+$ . Характерно, что ионы цезия и хлора не связаны здесь попарно друг с другом; в кристалле нет ничего, что соответствовало бы молекуле  $\text{CsCl}$ . Подобное же строение имеют кристаллы других солей. Отсюда следует, что строго установленное в химии понятие о молекулах газообразных веществ не применимо к твердым кристаллическим веществам, образующим ионные решетки. У таких веществ весь кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу.

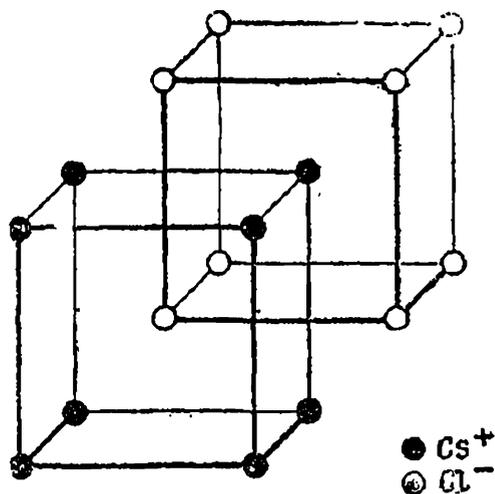


Рис. 50. Схема образования решетки хлористого цезия.

Сама по себе элементарная ячейка решетки хлористого цезия содержит 1 ион хлора и 1 ион цезия. Относительно хлора это ясно из рис. 48. Что же касается цезия, то здесь надо учесть, что каждый из 8 ионов  $\text{Cs}^+$ , находящихся в углах элементарного куба, изображенного на рис. 48, одновременно принадлежит 8 сосед-

ним кубам, сходящимся в той же точке; следовательно, в состав данного куба каждый ион  $\text{Cs}^+$  входит только  $\frac{1}{8}$  своей частью. Таким образом общее число ионов  $\text{Cs}^+$  в элементарной ячейке  $\text{CsCl}$  равно  $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$ .

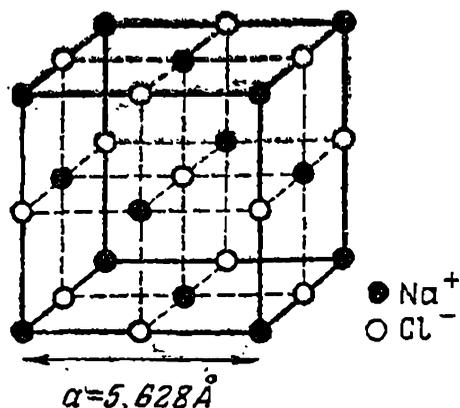


Рис. 51. Решетка хлористого натрия.

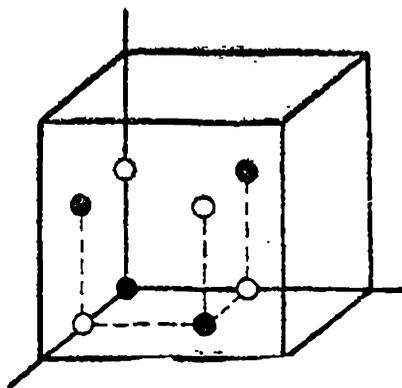


Рис. 52. Элементарная ячейка решетки хлористого натрия.

Объемноцентрированную кубическую решетку имеют также многие простые вещества, например все щелочные металлы, ванадий, молибден, вольфрам и др. Конечно, в этих случаях вся решетка заполнена частицами одного рода.

Несколько сложнее, чем у хлористого цезия, построена кубическая решетка у хлористого натрия (рис. 51). Здесь кроме ионов, занимающих вершины и центр куба, имеется еще по одному иону в центре каждой грани и посередине каждого ребра. Эту решетку можно себе представить составленной из двух объемноцентрированных решеток, вставленных до половины друг в друга и заполненных одна — ионами  $\text{Cl}^-$ , другая — ионами  $\text{Na}^+$ . В отличие от хлористого цезия каждый ион в решетке хлористого натрия окружен только шестью ионами противоположного знака. Решетки подобного рода очень часто встречаются у бинарных соединений, имеющих ионную связь.

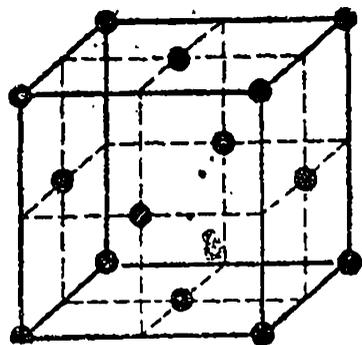


Рис. 53. Гранецентрированная кубическая решетка.

Элементарные ячейки этих решеток содержат 4 положительных и 4 отрицательных иона (рис. 52), что нетрудно рассчитать, если учесть, скольким ячейкам одновременно принадлежат ионы, изображенные на рис. 51.

Многие металлы образуют гранецентрированные кубические решетки с атомами (или ионами), расположенными в вершинах кубов и в серединах граней (рис. 53). По такому типу построены решетки щелочноземельных металлов, алюминия, меди, серебра, никеля, платины.

При рассмотрении структуры солей и других соединений, образующих ионные решетки, невольно возникает вопрос: могут ли

вообще существовать молекулы этих соединений, раз их кристаллы состоят из ионов? На этот вопрос надо ответить утвердительно, так как определение плотности пара различных солей при высоких температурах показывает, что их пары состоят из молекул, а не из ионов.

Очень важной величиной, характеризующей кристалл, является константа его решетки  $d$ , указывающая наименьшее расстояние между центрами двух соседних частиц в элементарной ячейке и определяемая обычно рентгенометрическим путем. Для кубической решетки константа может быть вычислена на основании правил геометрии, если известна длина ребра элементарного куба. Так, например, у хлористого цезия константа решетки, очевидно, равна половине диагонали элементарного куба. Длина ребра куба  $a$ , определенная рентгенометрическим способом, равна  $4,12 \text{ \AA}$ . Отсюда

$$d = \frac{1}{2} \cdot a \sqrt{3} = 3,56 \text{ \AA}.$$

У хлористого натрия  $a = 5,628 \text{ \AA}$ , а кратчайшее расстояние между ионами натрия и хлора равно половине этой величины, т. е.  $d = 2,814 \text{ \AA}$ .

**53. Определение радиусов атомов и ионов.** Применение рентгеновых лучей к исследованию кристаллов дает возможность не только устанавливать внутреннее строение последних, но и определять размеры образующих кристалл частиц — атомов или ионов.

Представим себе, что частицы, из которых построен кристалл, имеют сферическую форму и соприкасаются друг с другом. В таком случае мы можем считать, что расстояние между центрами двух соседних частиц равно сумме их радиусов (рис. 54). Если частицами являются атомы простого вещества и расстояние между ними измерено, то тем самым определяется и радиус атома, очевидно равный половине найденного расстояния. Например, зная, что для

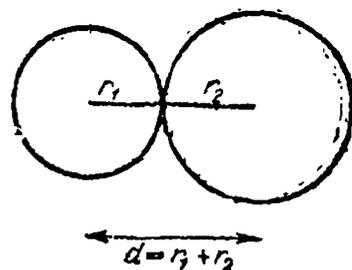


Рис. 54.

кристаллов металлического натрия константа решетки  $d = 3,72 \text{ \AA}$ , находим, что радиус атома натрия  $r = \frac{d}{2} = 1,86 \text{ \AA}$ . Таким путем были вычислены радиусы атомов очень многих элементов.

Несколько сложнее обстоит дело с определением радиусов различных ионов. Здесь уже нельзя просто делить расстояние между ионами пополам, так как размеры ионов неодинаковы. Но если радиус одного из ионов  $r_1$  известен, то радиус другого —  $r_2$  легко находится простым вычитанием:  $r_2 = d - r_1$ .

Отсюда следует, что для вычисления радиусов различных ионов по константам кристаллических решеток нужно знать радиус хотя бы какого-нибудь одного иона. Тогда нахождение радиусов всех остальных ионов уже не представит затруднений.

С помощью оптических методов удалось довольно точно определить радиусы ионов фтора  $F^-$  ( $1,33 \text{ \AA}$ ) и кислорода ( $1,32 \text{ \AA}$ ); эти радиусы и служат исходными величинами при числении радиусов других ионов. Так, например, определены константы решетки окиси магния  $MgO$  дает величину  $2,1 \text{ \AA}$ . Читая отсюда величину радиуса иона кислорода, находим радиус иона магния:

$$2,1 - 1,32 = 0,78 \text{ \AA}.$$

Константа решетки фтористого натрия равняется  $2,31 \text{ \AA}$ ; как радиус иона фтора  $1,33 \text{ \AA}$ , то радиус иона натрия должен равняться

$$2,31 - 1,33 = 0,98 \text{ \AA}.$$

Зная радиус иона натрия и константу решетки хлористого натрия, легко рассчитать радиус иона хлора и т. д.

Однако найденные таким путем величины нельзя рассматривать как истинные радиусы ионов. Ионы в кристаллах соприкасаются между собою, но остаются на некотором расстоянии друг от друга, при котором действующие между ними силы притяжения и отталкивания взаимно уравниваются. Поэтому определяемые рентгенометрически ионные радиусы получают название кажущихся или эффективных: они показывают лишь, до каких пределов могут сближаться центры ионов при образовании кристаллов.

Аналогичным образом, когда кристалл построен из незарядных атомов, мы узнаем эффективные атомные радиусы.

Так как эффективные радиусы должны быть приблизительно пропорциональны истинным, то ими можно с успехом пользоваться при объяснении многих свойств атомов и ионов.

В некоторых простейших случаях радиусы атомов или ионов можно вычислить, исходя из удельного веса твердого вещества.

В качестве примера приведем расчет радиуса атома натрия:

Удельный вес натрия . . . . .  $0,97 \text{ г/см}^3$

Атомный вес натрия . . . . .  $23$

Объем 1 граммота . . . . .  $23:0,97 = 23,71 \text{ см}^3$

Число атомов в 1 граммоте . . . . .  $6,02 \cdot 10^{23}$

Объем, приходящийся на 1 атом натрия в кристалле . . . . .  $\frac{23,71}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,94 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$

Принимая, что этот объем имеет форму куба, и извлекая кубический корень из найденного числа, мы узнаем длину ребра куба, которая приблизительно равняется расстоянию между двумя соседними атомами:

$$a = \sqrt[3]{39,4 \cdot 10^{-24}} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,4 \text{ \AA}.$$

Отсюда определяем радиус атома натрия:

$$r = \frac{3,4}{2} = 1,7\text{Å},$$

что довольно близко подходит к величине 1,86 Å, найденной рентгенометрическим путем.

Относительные размеры ионов, образующих кристалл, оказывают огромное влияние на структуру пространственной решетки. Так, например, два очень сходных по своей химической природе вещества — CsCl и NaCl тем не менее образуют решетки различного типа, причем в первом случае каждый положительный ион окружен восемью отрицательными ионами, а во втором — только шестью. Это различие объясняется тем, что размеры ионов Cs<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> неодинаковы. Целый ряд соображений заставляет принять, что ионы должны располагаться в кристалле так, чтобы каждый меньший ион по возможности целиком заполнял пространство между окружающими его большими ионами, и наоборот; другими словами, отрицательные ионы, которые почти всегда больше положительных, должны возможно теснее окружать положительные ионы, иначе система будет неустойчивой. Так как радиус иона Cs<sup>+</sup> равен 1,65 Å, а иона Na<sup>+</sup> только 0,98 Å, то очевидно, что вокруг первого может разместиться больше ионов Cl<sup>-</sup>, чем вокруг второго.

Число отрицательных ионов, окружающих каждый положительный ион в кристалле, называют координационным числом данной решетки. Изучение структуры различных кристаллов показывает, что в них встречаются только следующие координационные числа: 2, 3, 4, 6, 8 и 12.

Координационное число зависит от отношения радиуса положительного иона к радиусу отрицательного иона: чем ближе это отношение к единице, тем больше координационное число. Рассматривая ионы как шары, расположенные в кристалле по способу наиболее плотной упаковки, можно рассчитать, при каком соотношении между радиусами положительного и отрицательного иона должно получиться то или иное координационное число.

В табл. 13 указаны наибольшие возможные координационные числа для данного отношения радиуса положительного иона к радиусу отрицательного иона, вычисленные теоретически.

Нетрудно убедиться, что координационные числа для NaCl и CsCl, найденные по этой таблице, как раз отвечают действительному расположению ионов в кристаллах указанных веществ.

Например, в случае NaCl отношение радиуса иона натрия (0,98 Å) к радиусу иона хлора (1,81 Å) равно  $0,98 : 1,81 = 0,54$ . Это отношение лежит в пределах 0,41—0,73; следовательно, координационное число в решетке NaCl должно равняться 6.

Таблица 13

Отношение радиусов	Наибольшее возможное координационное число
0,15 — 0,23	3
0,23 — 0,41	4
0,41 — 0,73	6
0,73 — 1,00	8

**54. Изоморфизм.** Некоторые вещества, близкие по своей химической природе, хотя и различные по составу, образуют кристаллы совершенно одинаковой формы, характеризующиеся одинаковыми или почти одинаковыми константами их пространственных решеток. Такие вещества называются **и з о м о р ф н ы м и** (т. е. имеющими одинаковую форму), а самое явление образования одинаковых кристаллов различными по составу веществами — **и з о м о р ф и з м о м**.

Характерной особенностью изоморфных веществ является их способность совместно выкристаллизовываться из раствора, в котором они находятся, с образованием так называемых **с м е ш а н н ы х** кристаллов. Последние содержат переменные количества взятых веществ, зависящие от того, сколько каждого из них находилось в растворе. Конечно, и другие вещества, совершенно не родственные между собой, могут одновременно выкристаллизовываться из раствора, но в таком случае получаются не смешанные кристаллы, а механическая смесь чистых кристаллов каждого из находящихся в растворе веществ.

Типичным примером изоморфных веществ могут служить различные квасцы—двойные соли серной кислоты, содержащие один одновалентный и один трехвалентный металл. Если растворить в воде смесь бесцветных алюминиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и окрашенных в интенсивный фиолетовый цвет хромовых квасцов  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (рис. 55) и оставить раствор

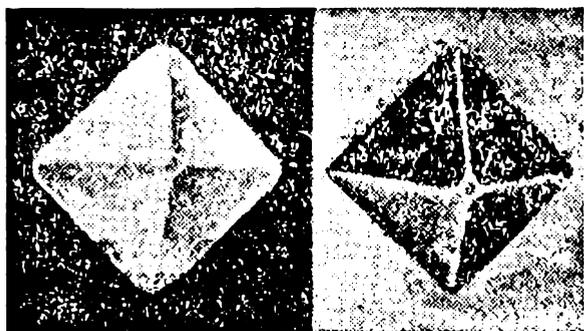


Рис. 55. Изоморфные кристаллы алюминиевых и хромовых квасцов.

кристаллизоваться, то получаются смешанные кристаллы, содержащие оба сорта квасцов и имеющие бледно или глубоко пурпуровую окраску в зависимости от соотношения количеств тех и других квасцов в растворе. Так как смешанные кристаллы совершенно однородны, хотя и имеют переменный состав, то они называются также **т в е р д ы м и** **р а с т в о р а м и**.

В качестве другого примера изоморфных веществ назовем  $KClO_4$  и  $KMnO_4$ , образующие кристаллы ромбической системы с очень близкими углами между гранями. Изоморфными являются также многие сульфаты двухвалентных металлов, содержащие одинаковое число молекул кристаллизационной воды, как-то:  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Среди минералов также нередко встречаются изоморфные. Например, свинцовый блеск  $PbS$  изоморфен с серебряным блеском  $Ag_2S$ ; природные кристаллы свинцового блеска часто содержат  $Ag_2S$ , т. е. являются по существу смешанными кристаллами, или твердыми растворами.

Если подвесить на волоске зеленый кристалл сульфата никеля  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  в насыщенном растворе изоморфного с ним

сульфата магния, то кристалл продолжает расти в таком растворе, покрываясь слоем бесцветного  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , совершенно так же, как он рос бы в своем собственном растворе. Это явление «нарастания» кристаллов в растворе другого вещества является очень характерным свойством изоморфных веществ.

Явление изоморфизма было открыто в 1819 г. немецким химиком Митчерлихом, который заметил, что соли фосфорной и мышьяковой кислот, содержащие одинаковое число молекул кристаллизационной воды, как, например,  $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$  и  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ , обладают почти тождественной кристаллической формой. Затем Митчерлих наблюдал это же явление и у других солей одинакового типа и пришел к выводу, что вообще вещества, содержащие одинаковое число атомов в молекуле и сходные в химическом отношении, образуют и одинаковой формы кристаллы.

Открытие изоморфизма в свое время сыграло важную роль в определении атомных весов некоторых элементов. Так как изоморфные вещества по Митчерлиху должны содержать одинаковое число атомов в молекуле, то, зная формулу одного вещества, можно определить по ней формулу изоморфного с ним вещества, если состав последнего известен. Например, из того факта, что сульфат калия  $K_2SO_4$  изоморфен с селенатом калия, Митчерлих заключил, что последний имеет формулу  $K_2SeO_4$ . Зная процентный состав селената калия, Митчерлих определил атомный вес селена. На основании изоморфизма солей алюминия с солями окиси железа, для которой была установлена формула  $Fe_2O_3$ , пришли к выводу, что окись алюминия должна иметь формулу  $Al_2O_3$ . Исходя из этой формулы и из состава окиси алюминия, установили, что атомный вес алюминия равен 27.

С точки зрения внутреннего строения кристаллических веществ сущность изоморфизма и образования смешанных кристаллов заключается в том, что атомы или ионы, имеющие приблизительно одинаковые размеры и одинаковые заряды, могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее устойчивости. Как мы уж говорили, характер решетки в значительной мере зависит от размеров образующих ее ионов. Поэтому неудивительно, что, например,  $KCl$  и  $KBr$  образуют почти тождественные решетки, поскольку радиусы ионов  $Cl^-$  (1,81 Å) и  $Br^-$  (1,96 Å) довольно близки друг к другу. При растворении  $KCl$  и  $KBr$  в воде кристаллы их, как мы об этом подробно будем говорить в одной из следующих глав, распадаются на отдельные ионы. Следовательно, смесь растворов обеих солей содержит ионы  $K^+$ ,  $Cl^-$  и  $Br^-$ . Если испарять из такого раствора воду, то в известный момент начинается кристаллизация: ионы снова связываются друг с другом, образуя кристаллы, причем оба отрицательных иона —  $Cl^-$  и  $Br^-$  одновременно участвуют в построении каждого кристалла. В результате получаются смешанные кристаллы, содержащие ионы  $Cl^-$  и  $Br^-$  (или, что то же самое,  $KCl$  и  $KBr$ ) в количествах, зависящих от их относительного содержания в растворе. Таким образом, изменяя относительные количества  $KCl$  и  $KBr$  в растворе, можно осуществить непрерывный переход от кристаллов, состоящих только из  $KCl$ , к кристаллам, состоящим только из  $KBr$ .

Если радиусы ионов сильно различаются по величине, то такие ионы уже не могут взаимно замещать друг друга в кристаллах. Например,  $KCl$  и  $NaCl$ , хотя имеют решетки одного и того же

типа и очень сходны в химическом отношении, однако не образуют смешанных кристаллов, так как радиус иона калия (1,33 Å) значительно больше, чем радиус иона натрия (0,98 Å), и константы их решеток совершенно различны. Поэтому NaCl и KCl не считаются изоморфными веществами.

Итак, изоморфизм заключается в том, что некоторые химически сходные вещества образуют кристаллы совершенно одинаковой формы. Противоположное явление, когда одно и то же вещество в зависимости от условий кристаллизуется в различных формах, называется полиморфизмом, а обладающие такими свойствами вещества называются полиморфными. Каждая кристаллическая форма полиморфного вещества устойчива лишь в определенных пределах температуры и давления.

Хорошим примером полиморфного вещества может служить сера. При медленном затвердевании расплавленной серы получают длинные игольчатые или призматические кристаллы моноклинической системы. Эти кристаллы, однако, могут длительно существовать только при температуре выше 96°; при более низких температурах они постепенно превращаются в кристаллы ромбической системы, из которых и состоит природная сера. В свою очередь ромбические кристаллы при медленном нагревании выше 96° переходят в кристаллы моноклинической системы (см. стр. 133).

Многие соли также могут кристаллизоваться в различных системах. Так, нитрат аммония при обыкновенной температуре кристаллизуется в ромбической системе; выше 85° эти кристаллы переходят с поглощением тепла в один из классов гексагональной системы, а выше 125° — в кристаллы правильной системы.

Явление полиморфизма широко распространено и в царстве минералов. Например двуокись титана  $TiO_2$  существует в природе в виде минералов рутила, брукита и анатаза, различающихся своим кристаллическим строением; карбонат кальция образует минералы: кальцит — гексагональной системы и арагонит — ромбической системы и т. д.

---

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химической кинетикой называется раздел химии, рассматривающий общие законы течения химических процессов. Краткое изложение основ химической кинетики и составляет содержание настоящей главы.

**55. Скорость химических реакций.** Изучение химических реакций показывает, что они могут протекать с весьма различными скоростями. Иногда реакция идет настолько быстро, что практически ее можно считать мгновенной; таковы, например, многие реакции, протекающие в водных растворах, или реакции, которые мы называем взрывами. В других случаях, наоборот, скорость реакции так мала, что для образования заметного количества продуктов реакции нужны были бы годы, а то и столетия.

*Скорость реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени.*

Концентрацией называется количество вещества в единице объема. При измерении скоростей реакций концентрации обычно выражаются числом молей вещества, содержащихся в 1 л. Положим, что в некоторый момент времени концентрация какого-либо из реагирующих веществ равнялась 2 молям на 1 л, а спустя минуту стала равной 1,8 моля на 1 л. Таким образом за минуту концентрация уменьшилась на 0,2 моля. Уменьшение концентрации свидетельствует о том, что из того количества данного вещества, которое содержалось в 1 л, в течение минуты прореагировало 0,2 моля. Следовательно, величина изменения концентрации может служить мерой количества вещества, подвергающегося превращению в единицу времени, т. е. мерой скорости реакции. На этом основании скорость реакции выражают числом молей, подвергающихся превращению в единицу времени, относя это число к 1 л. В данном случае скорость реакции будет равна 0,2 моля в минуту.

Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, то о скорости реакции можно судить по изменению концентрации любого из реагирующих веществ.

Скорость каждой реакции зависит как от природы реагирующих веществ, так и от условий, в которых она протекает. Важнейшими из этих условий являются: концентрация, температура и

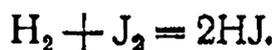
присутствие катализаторов. Остановимся прежде всего на влиянии концентрации.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ легко понять, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Рассмотрим в виде примера реакцию между двумя газообразными веществами, смешанными в известном объеме при определенной температуре.

Молекулы газов, двигаясь в различных направлениях с довольно большой скоростью, неизбежно должны встречаться, сталкиваться друг с другом. Взаимодействие между молекулами, очевидно, может происходить только при их столкновениях; следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы, тем быстрее будет идти превращение взятых веществ в новые, тем больше будет скорость реакции. Частота же столкновений молекул прежде всего зависит от числа их в единице объема, т. е. от концентраций реагирующих веществ.

Не следует думать, что каждое столкновение между молекулами обязательно приводит к образованию новых молекул. Мы имеем много доказательств, что это не так. Кинетическая теория позволяет вычислить, сколько столкновений должно произойти в единицу времени при данных концентрации и температуре реагирующих веществ. Экспериментальное определение скорости реакции показывает, сколько молекул в действительности подвергается превращению за тот же промежуток времени. Последнее число всегда оказывается меньше первого. Очевидно среди молекул имеется определенный процент более «активных», т. е. обладающих в момент столкновения большей энергией; только при столкновении таких активных молекул и происходит химическое взаимодействие, другие же молекулы расходятся после столкновения неизменными. Но каков бы ни был процент активных молекул в каждом отдельном случае, абсолютное число их в единице объема, а следовательно, и число эффективных столкновений будет расти с увеличением концентрации, поэтому будет расти и скорость реакции.

Попробуем теперь установить количественную зависимость между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ. Для этого обратимся к какой-нибудь конкретной реакции, например к реакции образования иодистого водорода из иода и водорода:



Предположим, что мы смешали в сосуде при некоторой температуре равные объемы водорода и паров иода и сжали смесь так, что концентрация каждого газа стала равна 1 моль/л. Начинается реакция. Пусть при этих условиях в 1 мин. подвергается превращению в HJ по 0,001 моля  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$ , т. е. скорость реакции равна 0,001 моля в 1 мин. Если увеличить концентрацию одного из газов, например водорода, в 2, 3, 4 раза (вводя соответствующее количество его в тот же сосуд), то, очевидно, и число столкновений между молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$  в единицу времени увеличится во

столько же раз, а следовательно, во столько же раз возрастет скорость реакции между ними. При одновременном увеличении концентраций обоих газов, одного, положим, в 2 раза, а другого в 4 раза, скорость реакции увеличится уже в 8 раз и станет равна:  $0,001 \cdot 2 \cdot 4 = 0,008$  моля в минуту.

Таким образом мы приходим к следующему выводу:

| *Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Это очень важное для химии положение было установлено в 1867 г. двумя норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге и получило название закона действующих масс,

Переходя к математическому выражению закона действующих масс, начнем с простейших реакций, при которых, как и при образовании  $H_2$ , 1 молекула одного вещества взаимодействует с 1 молекулой другого. Поскольку нас сейчас интересуют только вступающие в реакцию вещества, мы можем изобразить такие реакции общим уравнением:



Обозначая концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно через  $[A]$  и  $[B]$ , а скорость реакции при данных концентрациях через  $v$ , будем иметь:

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

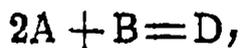
где  $K$  — коэффициент пропорциональности — постоянная для данной реакции величина, называемая константой скорости и характеризующая влияние природы реагирующих веществ, их склонности к взаимодействию друг с другом, на скорость реакции.

Если принять в уравнении (1), что  $[A] = 1$  и  $[B] = 1$ , то получим:

$$v = K.$$

Отсюда видно, что константа скорости  $K$  численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение) равны единице.

Несколько иной вид имеет выражение для скорости реакции, когда во взаимодействие вступает не одна, а несколько молекул какого-нибудь вещества, например:



или



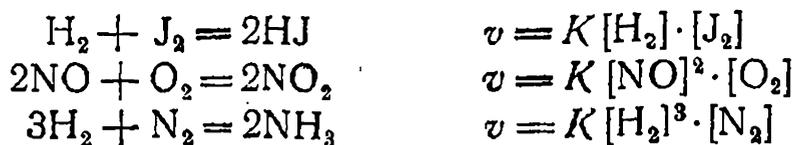
Чтобы это взаимодействие могло иметь место, должно произойти столкновение, в котором одновременно участвуют 2 молекулы  $A$  и 1 молекула  $B$ . Концентрация вещества  $A$  должна в таком случае дважды появиться в уравнении скорости реакции:

$$v = K \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] = K \cdot [A]^2 \cdot [B].$$

В общем случае, когда  $m$  молекул вещества А одновременно реагируют с  $n$  молекулами вещества В, уравнение скорости реакции имеет вид:

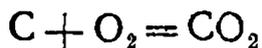
$$v = K \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

Следующие конкретные примеры иллюстрируют сказанное:



Скорость всякой реакции непрерывно уменьшается с течением времени, так как взаимодействующие вещества постепенно расходуются и концентрации их становятся все меньше и меньше. Поэтому, говоря о скорости реакции, мы всегда имеем в виду скорость в данный момент, т. е. то количество вещества, которое подверглось бы превращению, если бы существующие в данный момент концентрации поддерживались искусственно в течение указанного промежутка времени (минуты, часа).

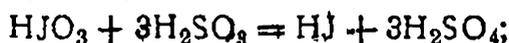
Все выводы относительно зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ не распространяются на участвующие в реакции твердые вещества. Так как твердые вещества реагируют только с поверхности, то концентрация твердого вещества в целом (количество вещества в единице объема) не оказывает влияния на скорость реакции. Поэтому в тех случаях, когда в реакции наряду с газами и растворенными веществами участвуют также и твердые вещества, скорость реакции изменяется только в зависимости от концентраций газообразных или растворенных веществ. Например, скорость реакции горения угля



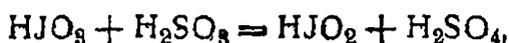
будет пропорциональна только концентрации кислорода:

$$v = K [\text{O}_2].$$

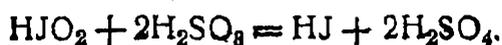
На практике при измерении скоростей реакций часто приходится встречаться с кажущимися отклонениями от закона действующих масс. Объяснение этого факта лежит, по видимому, в том, что многие реакции протекают в несколько стадий, т. е. распадаются на несколько последовательных более простых процессов. Закон действующих масс справедлив в этом случае для каждого отдельного элементарного процесса, но не для всей реакции в целом. Так, например, реакция между иодноватой кислотой  $\text{HJO}_3$  и сернистой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  выражается суммарным уравнением:



скорость же этой реакции согласно измерениям возрастает не пропорционально кубу концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , а почти точно пропорционально ее первой степени, что как бы противоречит закону действующих масс. Допустим, однако, что рассматриваемая реакция протекает в две стадии таким образом, что сперва  $\text{HJO}_3$  медленно превращается в (неизвестную пока) иодистую кислоту  $\text{HJO}_2$  по уравнению:



а затем  $\text{HJO}_2$  очень быстро взаимодействует с  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , образуя  $\text{HJ}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



В таком случае наблюдаемая скорость реакции, очевидно, будет определяться скоростью первого, медленного процесса, т. е. согласно закону действующих масс она должна возрасти пропорционально первой, а не третьей степени концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . (В действительности эта реакция протекает еще сложнее).

Исследованиями установлено, что большинство газовых реакций протекает очень сложно и не подчиняется закону действующих масс в простой форме. Поэтому на основании обычного химического уравнения без действительного изучения механизма реакции нельзя еще с уверенностью судить о том, как будет изменяться скорость данной реакции в зависимости от концентраций.

Кроме концентрации очень важным фактором, от которого зависит скорость реакции, является температура. Хорошо известно, что для ускорения реакций постоянно прибегают к нагреванию. Следовательно, повышение температуры увеличивает скорость реакции. Это и понятно, так как с повышением температуры возрастает скорость движения молекул, а вместе с тем и частота столкновений между ними.

Влияние температуры на скорость реакции огромно. Опыт показывает, что при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции увеличивается в 2—3 раза. Если принять, что скорость увеличивается в 2 раза, то зависимость между скоростью реакции и температурой в первом приближении может быть выражена формулой:

$$v_t = v_0 \cdot 2^{\frac{t}{10}},$$

где  $v$  и  $v_0$  соответственно означают скорость реакции при  $t^\circ$  и при  $0^\circ$ .

Пользуясь этой формулой, нетрудно рассчитать, что если, например, при  $0^\circ$  реакция заканчивается в 10 мин., то при  $100^\circ$  она закончится уже в 0,6 сек. Наоборот, реакция, заканчивающаяся при  $100^\circ$  в 10 мин., при  $0^\circ$  потребует для своего окончания около 7 дней. Отсюда понятно, что многие реакции, быстро протекающие при высоких температурах, при обыкновенной температуре идут настолько медленно, что нам кажется, будто они совсем не происходят (например, образование воды из водорода и кислорода).

Быстрое увеличение скорости реакции при повышении температуры нельзя объяснить одним только увеличением числа столкновений между молекулами. Согласно кинетической теории скорость движения молекул растет пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры; тогда как скорость реакций увеличивается гораздо быстрее. Мы должны поэтому принять, что повышение температуры не только вызывает более частые столкновения, но и увеличивает число эффективных столкновений, в результате которых происходит химическое взаимодействие, т. е. увеличивает процент активных молекул. Это может обуславливаться отчасти тем фактом, что, вообще говоря, по мере повышения температуры молекулы становятся менее устойчивыми и стали бы более склонными к химической реакции.

Наконец, третьим фактором, оказывающим огромное влияние на скорость реакции, является присутствие катализаторов — веществ, которые изменяют скорость реакции, но сами после реакции остаются в том же составе и количестве, что и до реакции. Обычно влияние катализаторов выражается в ускорении реакции.

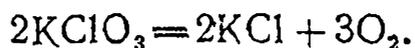
Иногда катализатор может увеличить скорость реакции в 1000 и более раз. Чаще всего катализаторами служат мелко раздробленные металлы, конденсирующие молекулы реагирующих веществ и таким образом увеличивающие их концентрацию. Хорошим примером может служить реакция образования серного ангидрида из сернистого ангидрида и кислорода, лежащая в основе контактного способа получения серной кислоты.

До сих пор, рассматривая влияние различных условий на скорость реакции, мы касались, главным образом, реакций, идущих в однородных или гомогенных системах (смесь газов, растворы). Значительно сложнее протекают реакции в гетерогенных системах.

Гетерогенной называется система, состоящая из отдельных частей, различающихся по своим физическим или химическим свойствам и отграниченных друг от друга определенными поверхностями раздела. Отдельные однородные части гетерогенной системы называются ее фазами. Например, лед, вода и находящийся над ними пар образуют гетерогенную систему из трех фаз: твердой — льда, жидкой — воды и газообразной — водяного пара; кислота и опущенный в нее кусок металла образуют систему из двух фаз и т. д.

В гетерогенной системе реакция всегда происходит на поверхности раздела двух фаз, так как только здесь молекулы той и другой фазы сталкиваются между собой. Поэтому скорость гетерогенной реакции, кроме рассмотренных нами раньше трех факторов, зависит еще от величины поверхности соприкосновения между реагирующими фазами. Всякое увеличение поверхности приводит и к увеличению скорости реакции. Так, например, измельченный уголь, обладающий большой поверхностью, сгорает гораздо быстрее, чем уголь в больших кусках; растворение металлов в кислотах значительно ускоряется, если взять их в виде порошков, и т. д. Другим важным фактором, обуславливающим скорость гетерогенной реакции, является диффузия, благодаря которой к поверхности раздела притекают новые порции реагирующих веществ. Искусственно ускоряя процесс диффузии встряхиванием или перемешиванием, можно значительно повысить скорость реакции.

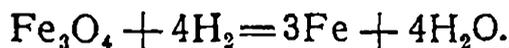
**56. Химическое равновесие.** Многие химические реакции протекают таким образом, что получается вполне законченный процесс: взятые вещества целиком превращаются в продукты реакции или как говорят, реакция идет до конца. Так, например бертолетова соль при нагревании вся без остатка превращается в хлористый калий и кислород:



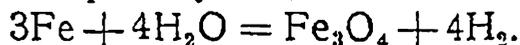
Обратное получение бертолетовой соли из хлористого калия и кислорода оказывается невозможным. Ни при каких известных нам условиях кислород и хлористый калий не взаимодействуют друг с другом.

Такого рода реакции называются **н е о б р а т и м ы м и**.

Совершенно иной характер имеет реакция взаимодействия водорода с железной окалиной. Если пропускать водород над накалиной железной окалиной, то последняя превращается в железо, а водород соединяется с кислородом окалины и дает воду:

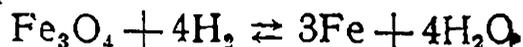


Но, с другой стороны, действуя при такой же высокой температуре водяным паром на порошкообразное железо, можно получить железную окалину и водород. Эта реакция выражается тем же уравнением, что и предыдущая, если читать его справа налево:



Таким образом при одной и той же температуре могут происходить две прямо противоположные реакции: образование железа и водяного пара из железной окалины и водорода и, наоборот, образование железной окалины и водорода из железа и водяного пара.

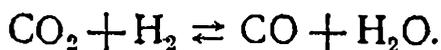
Такие реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти как в ту, так и в другую сторону, называются **о б р а т и м ы м и**. Чтобы показать, что реакция обратима, в уравнении реакции заменяют знак равенства двумя стрелками, направленными в противоположные стороны:



Реакцию, протекающую в направлении слева направо ( $\rightarrow$ ) принято называть **п р я м о й**, противоположную реакцию ( $\leftarrow$ ) **о б р а т н о й**.

Характерная особенность обратимых реакций заключается в том, что они не доходят до конца. Исходные вещества, хотя бы они были взяты в эквивалентных количествах, никогда не расходуются полностью на образование продуктов реакции. Реакция идет лишь до известного предела и затем как бы останавливается.

Иллюстрируем это явление конкретным примером. При высокой температуре углекислый газ и водород взаимодействуют друг с другом, образуя окись углерода и воду. Эта реакция обратима и выражается уравнением:



Опытным путем установлено, что если смешать 1 граммолекулу  $\text{CO}_2$  с 1 граммолекулой  $\text{H}_2$  и нагреть смесь до  $1200^\circ$ , то предел реакции наступает при образовании 0,6 граммолекул  $\text{CO}$  и такого же количества  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, из взятых веществ остаются непрореагировавшими 0,4 граммолекулы  $\text{CO}_2$  и 0,4 граммолекулы  $\text{H}_2$ :

	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
Первоначальные количества реагирующих веществ . . . . .	1 г-мол    1 г-мол		0            0
Количества веществ по достижении предела реакции . . . . .	0,4 г-мол    0,4 г-мол		0,6 г-мол    0,6 г-мол

Нетрудно понять, что причиной «остановки» разбираемой нами реакции является наличие обратной реакции. В самом деле, после

смешивания углекислого газа с водородом между ними начинается взаимодействие, в результате которого образуются молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . По мере течения этой реакции концентрации взятых веществ уменьшаются и скорость реакции становится все меньше и меньше. В то же время с момента появления в смеси молекул  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  возникает возможность обратной реакции. Молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , сталкиваясь между собой, могут снова превращаться в молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Вначале, пока первых молекул еще мало, столкновения происходят довольно редко. Но по мере накопления молекул  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  столкновения становятся все чаще и, в то время как скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Наконец, наступает момент, когда скорости обеих реакций сравниваются, т. е. в каждую единицу времени исчезает столько же молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , сколько их появляется вновь вследствие обратной реакции. С этого момента концентрации всех четырех газов перестают изменяться, несмотря на то что первоначально взятые вещества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  целиком не прореагировали.

Если бы мы исходили не из углекислого газа и водорода, а из окиси углерода и воды, то пришли бы к тому же конечному результату.

*Такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием.*

Нам представляется, что реакция остановилась и не идет дальше, так как концентрации участвующих в ней веществ перестали изменяться. Однако эта остановка только кажущаяся; обе реакции продолжают идти, но одна из них сводит на-нет результаты другой.

Так как химическое равновесие обуславливается не прекращением реакции, а равенством скоростей двух противоположных процессов, то оно является по существу равновесием динамическим. Его можно сравнить, например, с равновесием воды в баке при одновременном вливании и потреблении ее. Если поступление воды в бак равно ее расходу, то количество воды в баке перестает изменяться, совершенно так же, как перестает меняться количество каждого из веществ при наступлении химического равновесия.

Раз химическое равновесие между данными веществами установилось, оно может сохраняться при неизменных условиях как угодно долго. Но стоит только изменить концентрацию хотя бы одного из участвующих в равновесии веществ, как равновесие тотчас же нарушается и концентрации всех остальных веществ тоже начинают изменяться.

Введем, например, в сосуд, в котором находятся в равновесии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , еще некоторое количество углекислого газа. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$ , очевидно, ускорит реакцию, идущую вправо, сообщив ей временный перевес над обратной реакцией. Вследствие этого концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  начнут постепенно

уменьшаться, а концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  увеличиваться. Это изменение концентраций будет продолжаться до тех пор, пока накопление  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , с одной стороны, и убыль  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , с другой — не выровняют скорости обеих реакций. Тогда вновь установится равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях всех четырех веществ.

*Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия.* Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой половине уравнения (и, конечно, одновременное уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие смещается вправо или в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево. Например, в разобранный выше случае равновесие смещается вправо, так как увеличиваются концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (ср. уравнение реакции).

Итак, мы установили, что химическое равновесие наступает при равенстве скоростей прямой и обратной реакций. Выразим теперь условие наступления равновесия в математической форме.

Положим, что у нас имеется обратимая реакция, выражающаяся следующим общим уравнением:



где  $\text{A}$  и  $\text{B}$  — два вещества, из которых образуются два новых вещества  $\text{C}$  и  $\text{D}$ . Обозначим концентрации этих веществ соответственно через  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$ ,  $[\text{C}]$  и  $[\text{D}]$ . Скорость реакции, идущей в направлении верхней стрелки, обозначим через  $v_1$ , скорость обратной реакции через  $v_2$ . Так как скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, то для прямой реакции

$$v_1 = K_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}].$$

Точно так же для обратной реакции

$$v_2 = K_2 \cdot [\text{C}] \cdot [\text{D}].$$

При установившемся равновесии скорости обеих реакций равны, т. е.

$$K_1 \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = K_2 \cdot [\text{C}] \cdot [\text{D}].$$

Этому уравнению нетрудно придать такой вид:

$$\frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Так как  $K_1$  и  $K_2$  постоянные величины, то отношение их тоже постоянная величина. Обозначив ее буквой  $K$ , получаем:

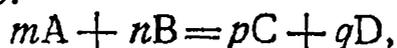
$$\frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} = K,$$

где  $[\text{C}]$ ,  $[\text{D}]$ ,  $[\text{A}]$  и  $[\text{B}]$  означают концентрации соответствующих веществ при равновесии.

Смысл этого уравнения можно формулировать так:

При обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда произведение концентраций образующихся веществ, деленное на произведение концентраций вступающих в реакцию веществ, станет равно некоторой постоянной для данной реакции величине.

Если вещества участвуют в реакции в количестве нескольких молекул по уравнению:

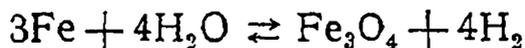


то предыдущее выражение принимает такой вид:

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K.$$

Постоянная  $K$  называется константой равновесия. Это характерная для каждой реакции величина, не зависящая от концентраций, но изменяющаяся с температурой. Физический смысл ее нетрудно понять, если принять во внимание, что она равна отношению  $K_1:K_2$  и, следовательно, показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных единице.

Если в реакции участвуют твердые вещества, то концентрации их не входят в выражение константы равновесия по той же причине, по какой не входят они в выражение скорости реакции (см. выше). Так, например, для реакции взаимодействия водяного пара с накалившимся железом:



константа равновесия будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}.$$

Равновесие указанной реакции может быть нарушено только путем изменения концентрации водорода или водяного пара. Но ни увеличение или уменьшение количества Fe, ни изменение количества  $Fe_3O_4$  не оказывают никакого влияния на состояние равновесия.

Пользуясь уравнением константы равновесия, очень легко и просто решать всевозможные вопросы относительно смещения равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ. Покажем это на примере уже знакомой нам реакции между углекислым газом и водородом.

Константа равновесия этой реакции выразится уравнением:

$$K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$

Положим, что после того как равновесие установилось, мы увеличили концентрацию  $H_2$  в смеси газов. Так как отношение

$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$

для данного процесса постоянно, то увеличение знаменателя дроби (концентрации  $H_2$ ) должно нарушить равновесие и ускорить ту реакцию, которая будет способствовать уменьшению знаменателя при одновременном увеличении числителя, т. е. реакцию превращения  $CO_2$  и  $H_2$  в  $CO$  и  $H_2O$ . Когда благодаря ускорению этой реакции восстановится прежняя величина вышеуказанного отношения, снова наступит равновесие, но при этом концентрация  $CO_2$  окажется меньше, чем она была до прибавления  $H_2$ , а концентрации  $H_2O$  и  $CO$  увеличатся. Такой же результат, очевидно, получится при увеличении концентрации  $CO_2$  (как мы установили еще раньше) или при уменьшении концентрации  $CO$  или  $H_2O$ . Во всех этих случаях равновесие будет смещаться в сторону образования  $CO$  и  $H_2O$ . Наоборот, увеличение концентраций  $CO$  и  $H_2O$  или уменьшение концентраций  $CO_2$  и  $H_2$  вызовет обратный эффект, т. е. смещение равновесия в сторону образования новых количеств  $CO_2$  и  $H_2$ .

Из всего сказанного можно сделать два очень важных в практическом отношении вывода.

1. Чтобы возможно полнее использовать одно из вступающих в обратимую реакцию веществ, надо действовать на него избытком другого вещества.

2. Если удалять один из продуктов реакции по мере его образования, то равновесие будет непрерывно смещаться в сторону его образования и, таким образом, обратимая реакция практически может быть доведена до конца.

Так, например, если непрерывно удалять из реакционной смеси образующуюся при взаимодействии  $CO_2$  и  $H_2$  воду, то можно полностью превратить эти газы в  $CO$  и  $H_2O$ .

Точно так же при пропускании водорода над накаливаемой железной окалиной (стр. 161) последняя целиком превращается в металлическое железо, так как образующийся водяной пар непрерывно удаляется из сферы реакции вместе с избытком водорода. Эта же реакция в закрытом сосуде не доходит до конца.

Постоянство соотношения между концентрациями реагирующих веществ при равновесии дает возможность производить целый ряд очень важных расчетов, касающихся обратимых реакций. Приведем несколько типичных примеров таких расчетов для простейших реакций.

**Пример 1.** Обратимая реакция выражается уравнением:



При установившемся равновесии концентрации всех трех веществ были:  $[A]=1$ ,  $[B]=3$  моль/л;  $[C]=4$  моль/л. Вычислить константу равновесия и начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

Для данной реакции константа равновесия выражается уравнением:

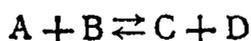
$$K = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]}.$$

Подставляя сюда величины концентраций, находим:

$$K = \frac{4^2}{1 \cdot 3} = \frac{16}{3} = 5,33.$$

Чтобы определить начальные концентрации веществ А и В, нужно учесть, что согласно уравнению реакции из 1 молекулы А и 1 молекулы В образуются 2 молекулы С. Отсюда следует, что на образование 4 молей С ушло 2 моля А и 2 моля В. Таким образом начальные концентрации А и В равнялись 5 молям на литр каждая.

**Пример 2.** Константа равновесия для реакции



равна 2. Вычислить концентрации всех четырех веществ при равновесии, если начальные концентрации вещества А и В были:  $[A] = 5$  моль/л;  $[B] = 1$  моль/л.

Из уравнения реакции видно, что из каждой граммолекулы А и В образуется по 1 граммолекуле С и D. Обозначим число прореагировавших молей А и В через  $x$ . Тогда концентрации всех четырех веществ при равновесии выразятся следующим образом:

$$[C] = [D] = x; [A] = 5 - x; [B] = 1 - x.$$

Подставляя эти величины в уравнение константы равновесия, получаем:

$$2 = \frac{x^2}{(5-x) \cdot (1-x)}; \quad x^2 - 12x + 10 = 0; \quad x_1 = 11,1; \quad x_2 = 0,9.$$

Отбрасывая первое решение как, очевидно, невозможное, находим концентрации при равновесии:

$$[C] = [D] = 0,9 \text{ моль/л}; [A] = 4,1 \text{ моль/л}; [B] = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Нетрудно убедиться, что при этих условиях

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = 2.$$

**57. Принцип Ле-Шателье.** Выше было указано, что при неизменных условиях химическое равновесие сохраняется как угодно долго. Такими условиями, определяющими состояние равновесия, в основном являются: концентрация, температура и давление. Изменение хотя бы одной из этих величин тотчас же нарушает равновесие, смещая его в ту или иную сторону.

О смещении равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ мы уже говорили в предыдущем параграфе. Рассмотрим теперь, как влияет на равновесие изменение температуры и давления.

Повышение температуры ускоряет все вообще химические реакции, но для разных реакций это ускорение различно. Поэтому скорости прямой и обратной реакций изменяются не в одинаковое число раз, и одна из них получает перевес. Однако перевес этот временный, так как накопление продуктов получившей преобладание реакции, с одной стороны, и убыль участвующих в ней веществ — с другой, постепенно выравнивают скорости обоих процессов. Таким образом снова наступает равновесие, но уже при иных, чем прежде, концентрациях каждого из веществ.

Из этого следует, что каждой температуре соответствует и свое состояние равновесия, подобно тому как, например, каждой температуре отвечает своя растворимость вещества.

Направление, в котором смещается равновесие при изменении

температуры, определяется законом Вант-Гоффа, относящимся к любым равновесным системам:

*Если температура системы, находящейся в равновесии, изменяется, то при повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением тепла, при понижении—в обратную сторону.*

По отношению к обратимым химическим процессам это значит, что повышение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону эндотермической реакции, понижение температуры смещает равновесие в обратную сторону. Приведем примеры.

Иодистый водород разлагается при нагревании на иод и водород. Реакция обратима и слева направо идет с поглощением тепла:



С повышением температуры равновесие сдвигается вправо, концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в смеси увеличиваются, а концентрация  $\text{HI}$  уменьшается.

Всякое обратимое разложение вещества в химии носит название диссоциации. Если этот процесс обуславливается нагреванием, то говорят о термической диссоциации.

Подобно иодистому водороду многие другие вещества диссоциируют при нагревании. Во всех таких случаях повышение температуры в соответствии с законом Вант-Гоффа увеличивает степень диссоциации (т. е. относительное количество разложившегося вещества), смещая равновесие в сторону образования продуктов диссоциации.

Примером реакции, идущей с выделением тепла, может служить реакция образования серного ангидрида из сернистого ангидрида и кислорода:



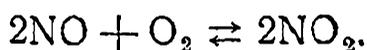
В этом случае повышение температуры сдвигает равновесие влево (так как обратная реакция, очевидно, идет с поглощением тепла). Чтобы сдвинуть равновесие вправо, т. е. увеличить содержание  $\text{SO}_3$  в реакционной смеси, нужно понизить температуру.

Закон Вант-Гоффа представляет собою лишь частный случай более общего закона, определяющего влияние различных факторов на равновесную систему и известного под названием принципа Ле-Шателье. В применении к химическому равновесию этот принцип можно формулировать следующим образом:

*Если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например температуру, давление или концентрацию, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению, т. е. стремится восстановить прежние условия (прежнюю температуру или прежнее давление или прежнюю концентрацию).*

Прилагая этот принцип к случаю изменения температуры, мы видим, что повышение температуры должно смещать равновесие в сторону реакции, понижающей температуру и, следовательно, идущей с поглощением тепла. Понижение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону реакции, идущей с выделением тепла.

Смещение равновесия при изменении давления путем сжатия смеси реагирующих веществ может иметь место, когда в реакции участвуют газообразные вещества. При этом принцип Ле-Шателье требует, чтобы равновесие смещалось в сторону той реакции, которая стремится ослабить произведенное изменение, т. е. уменьшить давление, если оно было увеличено, и увеличить, если оно было уменьшено. Но в замкнутом пространстве при постоянной температуре изменение давления в результате реакции может произойти только в том случае, если реакция сопровождается изменением общего числа молекул газообразных веществ. Возьмем, например, реакцию образования двуокиси азота из окиси азота и кислорода; эта реакция при высокой температуре обратима и не идет до конца:

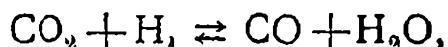


Так как из двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода образуются только две молекулы двуокиси азота, то очевидно, что превращение  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  в  $\text{NO}_2$  в закрытом сосуде вызовет понижение давления. Обратная реакция — разложение  $\text{NO}_2$  на  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  — будет сопровождаться увеличением давления. Поэтому, если при установившемся равновесии мы сожмем газовую смесь и таким образом увеличим в ней давление, то согласно принципу Ле-Шателье равновесие после сжатия начнет сдвигаться вправо, и давление снова понизится. Наоборот, если мы предоставим смеси возможность занять больший объем и тем самым понизим давление, то равновесие сдвинется влево, благодаря чему давление снова повысится.

Таким образом мы приходим к следующему выводу:

*При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, при уменьшении давления — в сторону образования большего числа молекул.*

Понятно, что если при реакции число молекул газообразных веществ не изменяется, как, например, при реакции:



то ни увеличение ни уменьшение давления не нарушает равновесия<sup>1</sup>.

Наконец, нетрудно убедиться, что смещение равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ также подчиняется принципу Ле-Шателье. Действительно, когда мы увеличиваем

<sup>1</sup> К такому же выводу можно прийти, исходя из закона действующих масс, так как по существу изменение давления сводится к изменению концентраций реагирующих веществ.

концентрацию одного из участвующих в равновесии веществ, то равновесие всегда смещается в сторону реакции, понижающей концентрацию того же вещества. Например, в случае вышеупомянутой реакции увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  смещает равновесие в сторону образования  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , причем концентрация  $\text{CO}_2$  снова понижается. Наоборот, уменьшение концентрации одного из веществ вызывает сдвиг равновесия в сторону образования этого вещества.

Введение катализатора в равновесную систему не изменяет ее состояние равновесия, так как катализатор в одинаковой степени ускоряет и прямую и обратную реакцию. Однако роль катализаторов при обратимых реакциях очень велика. При низких температурах ввиду малой скорости реакции равновесие между взаимодействующими веществами устанавливается обычно очень медленно. Чтобы дождаться образования значительного количества продуктов реакции, требуется много времени. Можно, конечно, ускорить наступление равновесия путем повышения температуры; но если интересующий нас продукт образуется с выделением тепла, то его получится при этом очень мало, так как при высокой температуре равновесие окажется сильно сдвинутым в обратную сторону. Применение же катализаторов дает возможность ускорить наступление равновесия, не повышая температуры, и, таким образом, получить то же количество вещества, но в более короткий срок.

---

## ГЛАВА IX

### ВОДОРОД (Hydrogenium) H = 1,008

**58. Водород в природе.** В свободном состоянии водород встречается в природе лишь в незначительных количествах, главным образом, в верхних слоях атмосферы. Иногда он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добычании нефти. Но в виде соединений водород весьма распространен в природе. Это видно уже из того, что он составляет девятую часть воды по весу. Затем водород находится во всех растительных и животных веществах, входит в состав нефти и многих минералов. В общем, на долю водорода из всей массы земной коры, считая воду и воздух, приходится около 1%.

Водород был открыт в первой половине XVI в. Парацельсом. В 1766 г. Кэвендиш установил его свойства и указал отличия от других газов. Лавуазье первый получил водород из воды и доказал, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом (1783 г.).

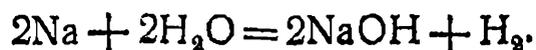
**59. Получение водорода.** Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. Такое строение атома неустойчиво. Соединяясь с атомами других элементов, атомы водорода обычно отдают им электроны и превращаются в положительно заряженные ионы H<sup>+</sup>. Чтобы выделить водород из соединений, нужно вернуть ионам водорода электроны. К этому и сводятся все способы получения водорода.

Главным источником получения водорода служит вода.

Для получения водорода из воды можно воспользоваться способностью многих металлов вытеснять из воды водород с одновременным образованием гидроокисей или окисей взятых металлов. Особенно легко уже при обыкновенной температуре взаимодействуют с водой щелочные металлы натрий и калий, а также кальций, барий и др.

Если кусочек натрия бросить в чашку с водой, то происходит энергичная реакция; натрий с шипением начинает двигаться по поверхности воды, выделяя из нее водород. При этом образуется так много тепла, что натрий плавится и превращается в шарик, который быстро уменьшается в размерах и вскоре исчезает (рис. 56). Иногда разогревание настолько сильно, что выделяющийся водород загорается.

Взаимодействие натрия с водой выражается уравнением:



Сущность этой реакции заключается в отдаче электрона атомом натрия одному иону водорода из молекулы воды. Атомы натрия превращаются при этом в положительно заряженные ионы, в виде которых и входят в состав NaOH, а ионы водорода превращаются в атомы, связывающиеся затем попарно с образованием молекул H<sub>2</sub>. Аналогично протекает реакция с калием и кальцием.

Кроме указанных металлов могут взаимодействовать с водой и другие, но уже при более высоких температурах. Так, магний вытесняет водород из воды при температуре ее кипения, цинк и железо только при накаливании их в струе водяного пара. Во всех этих случаях ионы водорода получают электроны от атомов металла и превращаются в нейтральные атомы.



Рис. 56. Выделение водорода из воды натрием.

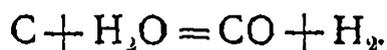
В промышленности применяются главным образом следующие методы получения водорода:

1. *Железо-паровой метод.* Основан на взаимодействии железа с водяным паром при пропускании последнего над накаленными железными стружками:

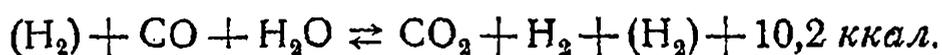


Реакция обратима и в направлении слева направо идет с выделением тепла. Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье, чем ниже температура, тем сильнее равновесие должно быть сдвинуто в сторону образования водорода. Однако при низких температурах вследствие малой скорости реакции равновесие устанавливается слишком медленно. Поэтому на практике реакцию ведут при температурах не ниже 700°. При 700° равновесная смесь содержит приблизительно равные объемы водорода и водяного пара, т. е. половина пропускаемого пара остается неиспользованной. Так как образующийся водород сейчас же удаляется вместе с избытком водяного пара из сферы реакции, то процесс его образования идет непрерывно до тех пор, пока все железо не превратится в окалину.

2. *Конверсионный метод.* Заключается в пропускании водяного пара сквозь слой раскаленного угля:



Образующаяся смесь окиси углерода с водородом носит название водяного газа и может применяться как газообразное топливо. Если процесс ведется с целью получения водорода, то для удаления из полученной смеси окиси углерода водяной газ пропускают вместе с водяным паром над раскаленной окисью железа, служащей катализатором. Окись углерода взаимодействует с водяным паром, образуя водород и углекислый газ. Эта реакция, называемая конверсией окиси углерода, выражается уравнением:



При низких температурах равновесие сдвинуто вправо, с повышением температуры смещается в сторону исходных веществ.

Так как реакция протекает с достаточной скоростью только при температурах не ниже  $450^{\circ}$ , то для повышения степени конверсии окиси углерода водяной пар добавляется к водяному газу в количестве значительно большем, чем это следует из уравнения реакции, благодаря чему равновесие, несмотря на высокую температуру, остается сильно сдвинутым вправо.

Образовавшийся в результате конверсии углекислый газ отделяется от водорода путем промывания газовой смеси водой под давлением 20 ат. Для окончательной очистки водород пропускают еще через ряд растворов, поглощающих все примеси.

В настоящее время по этому способу готовятся огромные количества водорода, идущего для получения синтетического аммиака.

**3. Метод глубокого охлаждения коксового газа.** При нагревании каменного угля без доступа воздуха до  $900\text{--}1200^{\circ}$  получается так называемый коксовый газ — смесь, содержащая около 50—60% водорода, а твердый остаток представляет собой кокс. Для выделения водорода из коксового газа последний подвергают глубокому охлаждению, причем все газы кроме водорода переходят в жидкое состояние и таким путем отделяются от водорода.

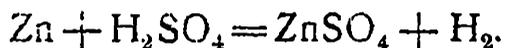
**4. Электрохимический метод.** При наличии дешевой электрической энергии экономически целесообразно получать водород из воды, разлагая ее электрическим током. Важным преимуществом этого метода является высокая степень чистоты полученного водорода. Таким путем получается около 18% мировой продукции водорода.



Рис. 57.  
Баллон  
для сжа-  
того газа.

Для транспортирования водород накачивается под большим давлением в стальные баллоны, так называемые «бомбы» (рис. 57), и в таком сжатом виде поступает в продажу.

В лабораториях водород обычно получают действием разведенной серной или соляной кислоты на цинк:



Вместо цинка можно взять железо, но с ним реакция идет гораздо медленнее.

Водород, получающийся при действии кислот на цинк и другие металлы, всегда содержит пары воды, а также некоторые газообразные примеси. Если нужен сухой водород, то его освобождают от водяных паров, пропуская сквозь концентрированную серную кислоту, жадно поглощающую влагу. Для удаления других примесей пользуются растворами различных солей.

**60. Свойства и применение водорода.** При обыкновенной температуре водород — бесцветный газ, не имеющий никакого запаха. При температуре ниже  $-240^{\circ}$  водород под давлением может быть превращен в бесцветную жидкость. Если быстро испарят

эту жидкость, то получится твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при  $-259^{\circ}$ .

Водород самый легкий из всех газов, он почти в  $14\frac{1}{2}$  раз легче воздуха и в 16 (точнее в 15,88) раз легче кислорода, 1 л водорода при нормальных условиях весит только 0,09 г.

В воде водород растворим очень мало, но растворяется в значительном количестве в некоторых металлах, как, например, в палладии, платине и др. Один объем палладия может растворить до 900 объемов водорода.

Молекула водорода состоит из двух атомов, связь между которыми осуществляется за счет пары электронов, вращающихся вокруг ядер обоих атомов. Строение молекулы водорода аналогично строению атома гелия (рис. 58), вследствие чего при обыкновенной температуре водород инертен. Но при более высоких температурах связь между атомами ослабляется и водород становится активным.

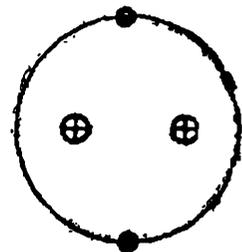


Рис. 58. Схема строения молекулы водорода.

Из физических свойств водорода особенный интерес представляет его теплоемкость, которая при низких температурах значительно меньше, чем следовало бы ожидать на основании кинетической теории газов. Это явление объясняется существованием двух модификаций водорода, получивших названия ортоводорода и параводорода. Обе модификации состоят из одних и тех же молекул  $H_2$  и имеют одинаковые химические свойства, но их физические свойства, как, например, удельная теплоемкость, точки плавления и кипения и др., несколько различны. Причина различия заключается в том, что водородные ядра (протоны), входящие в состав молекулы  $H_2$ , обладают собственным вращением вокруг своих осей, причем у ортоводорода оба ядра вращаются в одинаковых направлениях, а у параводорода — во взаимно противоположных.

При обыкновенной температуре водород состоит из 3 частей ортоводорода и 1 части параводорода, находящихся в равновесии друг с другом. Понижение температуры смещает равновесие в сторону образования параводорода; а так как его теплоемкость меньше теплоемкости ортоводорода, то с увеличением содержания параводорода в смеси общая теплоемкость смеси уменьшается.

Химические свойства водорода определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженные ионы. Поэтому водород довольно легко соединяется со всеми элементами, атомы которых способны присоединять электроны, т. е. с металлоидами. Но иногда атомы водорода сами присоединяют электроны, переходя в отрицательно заряженные ионы  $H^-$  с оболочкой инертного газа гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми наиболее активными металлами (K, Na, Ca и др.). Однако эти соединения, называемые гидридами металлов, менее характерны для водорода, чем его соединения с металлоидами; о гидридах подробнее будет сказано при описании соответствующих металлов. Со многими элементами водород образует также соединения неполярного или малополярного типа.

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем. Продуктом горения является вода:



При поджигании смеси двух объемов водорода с одним объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такая смесь называется гремучим газом.

Ввиду выделения большого количества тепла при горении водорода температура его пламени довольно высока ( $\sim 1000^\circ$ ). Но особенно высокая температура, достигающая  $2500\text{--}3000^\circ$ , получается при введении в водородное пламя избытка кислорода. Для получения такого пламени пользуются специальной горелкой, носящей название крана Даниэля.

Кран Даниэля состоит из двух трубок разного диаметра,

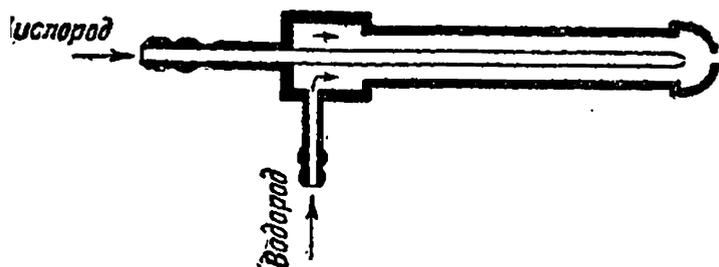


Рис. 59. Кран Даниэля.

вставленных одна в другую (рис. 59). В пространство между стенками трубок впускается водород и зажигается у выходного отверстия. После этого по внутренней трубке начинают осторожно вводить в водородное пламя струю кислорода. Оба газа смешиваются у от-

верстия горелки и дают очень горячее пламя, в котором легко расплавляются почти все металлы, даже самые тугоплавкие. Железная или стальная проволока, внесенная в такое пламя, сгорает в нем, как в кислороде, разбрасывая во все стороны блестящие искорки. Если направить пламя на кусок извести, то он накаливается добела и испускает ослепительно яркий свет, известный под названием друммондова света.

Ввиду высокой температуры водородно-кислородного пламени им часто пользуются для плавления тугоплавких металлов, для так называемой автогенной сварки, т. е. спаивания металлов без употребления припоя, для резания и сверления металлов пламенем.

Если смешать водород с кислородом в стеклянном сосуде и оставить их стоять при обыкновенной температуре, то практически между ними не происходит никакого взаимодействия: в такой смеси даже через несколько лет нельзя обнаружить признаков образования воды. Если ту же смесь поместить в запаянный сосуд и держать ее в нем при  $300^\circ$ , то уже через несколько дней образуется немного воды. При  $500^\circ$  полное соединение водорода с кислородом происходит через несколько часов, а при  $700^\circ$  газы соединяются почти мгновенно. Поэтому, чтобы вызвать взрыв смеси, нужно нагреть ее, хотя бы в одном месте, до  $700^\circ$ .

Отсутствие заметной реакции между водородом и кислородом при обыкновенной температуре объясняется тем, что в этих условиях скорость реакции чрезвычайно мала. Напомним, что с понижением температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции уменьшается в 2—3 раза. Принимая даже, что в данном случае скорость уменьшается в два раза, нетрудно рассчитать, что если при

300° заметное количество воды образуется лишь через 3 дня, то при обыкновенной температуре (20°) для этого потребовалось бы около миллиарда лет.

Применение катализатора может сильно увеличить скорость взаимодействия водорода с кислородом. Внесем, например, кусочек платинированного (т. е. покрытого мелко раздробленной платиной) асбеста в смесь водорода с кислородом. Взаимодействие между газами настолько ускоряется, что через короткое время происходит взрыв.

Характеризуя водород, часто говорят, что это газ горючий, но горения не поддерживающий. Например, зажженная свеча, внесенная в сосуд с водородом, тотчас же гаснет. Однако кислород в атмосфере водорода горит.

Укрепим в штативе отверстием книзу высокий цилиндр и будем впускать в него по трубке водород. Когда цилиндр наполнится, зажжем водород у отверстия цилиндра, не переставая впускать его по трубке. Теперь введем в цилиндр трубку, по которой идет из газометра кислород. Кислород зажигается о пламя водорода у отверстия цилиндра и продолжает гореть внутри цилиндра в водороде, причем на стенках цилиндра появляются капельки воды (рис. 60).

Таким образом нетрудно убедиться, что такие выражения, как «горючесть» и «способность поддерживать горение», весьма относительны и едва ли пригодны для характеристики газа.

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства металлических окислов, освобождая металл. Например, если пропускать водород над накаленной окисью меди, то происходит реакция:



Так как процесс присоединения кислорода к металлу называется окислением, то обратный процесс, при котором от окисла отнимается кислород и таким образом снова освобождается металл, получил название восстановления.

Присоединение водорода к какому-нибудь веществу также называется восстановлением или гидрированием.

Не только водород, но и некоторые другие вещества, как, например, уголь, могут отнимать кислород от различных соединений. Все такие вещества называются восстановителями. Водород является одним из энергичнейших восстановителей.

Применения водорода довольно разнообразны.

Как самый легкий из газов водород применяется для наполнения аэростатов и дирижаблей.

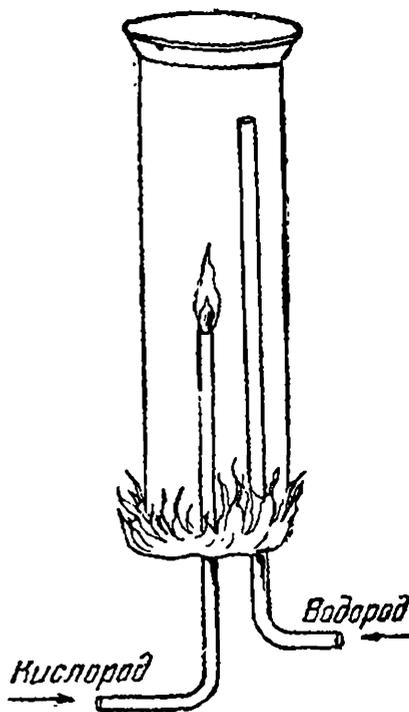


Рис. 60 Горение кислорода в водороде.

Жидким водородом ввиду его очень низкой точки кипения ( $-252,8^{\circ}$ ) пользуются для получения низких температур.

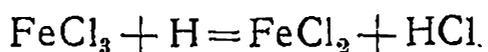
Жировая промышленность потребляет водород для так называемой гидрогенизации жиров, т. е. для превращения жидких растительных жиров в твердые.

В топливной промышленности водород применяется для гидрирования угля — получения из него более ценного жидкого топлива и горючего для моторов.

Водородом пользуются для восстановления некоторых редких металлов из их окислов.

Наибольшее количество водорода потребляет основная химическая промышленность при получении синтетического аммиака, идущего на производство азотной кислоты и искусственных удобрений.

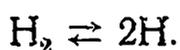
**61. Атомарный водород.** Если к раствору трихлорида железа  $\text{FeCl}_3$  прибавить соляной кислоты и бросить в раствор кусочек цинка, то выделяющийся водород быстро превращает трихлорид железа в дихлорид  $\text{FeCl}_2$ , о чем можно судить по переходу желтой окраски раствора в зеленую, свойственную дихлориду железа:



При пропускании через тот же раствор газообразного водорода, например из прибора Киппа, этой реакции не происходит. Можно предположить, что специфическая активность, проявляемая водородом в данном случае, обусловлена тем, что водород реагирует с  $\text{FeCl}_3$  «в момент выделения» из химического соединения, когда его атомы еще не успели соединиться в молекулы.

Это предположение, высказанное еще в прошлом столетии, косвенно подтвердилось, когда удалось получить в свободном состоянии так называемый атомарный водород, т. е. водород, состоящий не из молекул  $\text{H}_2$ , а из отдельных атомов, и изучить его реакционную способность.

При высокой температуре, как показал Лангмюр, молекулы водорода диссоциируют на атомы:



Осуществить эту реакцию можно, например, накаливая током вольфрамовую проволочку в атмосфере сильно разреженного водорода. Реакция обратима, и чем выше температура, тем сильнее равновесие сдвинуто вправо. При  $2000^{\circ}$  количество диссоциировавших молекул составляет еще только 0,1%, при  $3000^{\circ}$  9%, при  $4000^{\circ}$  62,5%, при  $5000^{\circ}$  94,7%, т. е. диссоциация является почти полной.

Атомарный водород получается также при действии тихого электрического разряда на обыкновенный водород, находящийся под давлением около 0,5 мм. Образующиеся в этих условиях атомы водорода не сразу соединяются обратно в молекулы, что

дает возможность изучить их химические свойства. Атомарный водород уже при обыкновенной температуре восстанавливает многие окислы металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом, фосфором, с кислородом образует перекись водорода.

При разложении водорода на атомы поглощается большое количество тепла, составляющее 105 ккал на 1 граммоллекулу:



Отсюда понятно, что атомы водорода должны быть гораздо активнее, чем его молекулы. Когда обыкновенный водород вступает во взаимодействие, то молекулы его должны сперва распаться на атомы, для чего требуется затрата большого количества энергии. При реакциях же с атомарным водородом такой затраты энергии не происходит.

Тепло, затрачиваемое при разложении молекул водорода на атомы, выделяется обратно, когда эти атомы соединяются в молекулы.

На этом принципе основано устройство горелок, работающих на атомарном водороде (рис. 61).

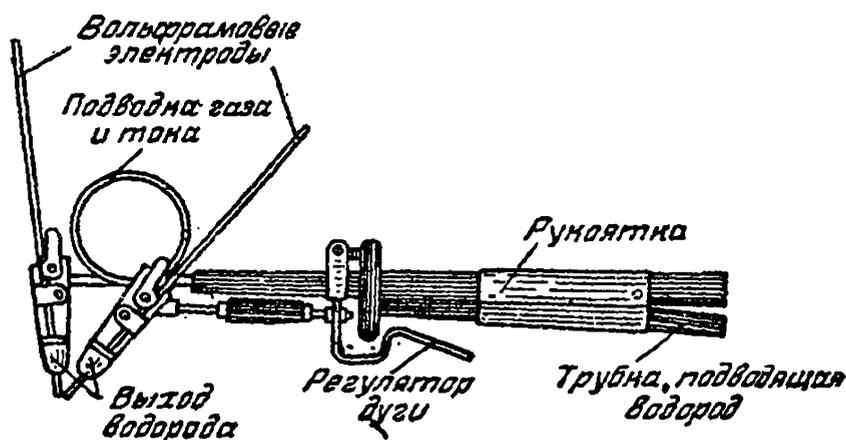


Рис. 61. Горелка для атомарного водорода.

Струя водорода из стального цилиндра проходит через вольфовую дугу, образованную между двумя вольфрамовыми электродами. В ней молекулы водорода распадаются на атомы, которые снова соединяются в молекулы на небольшом расстоянии от дуги, образуя очень горячее пламя. Высокая температура пламени обуславливается в данном случае не горением водорода, а образованием его молекул из атомов. Этот процесс особенно быстро протекает на поверхностях различных металлов, которые таким путем могут быть нагреты до температуры свыше 4000°. В пламени атомарного водорода легко плавятся все металлы, даже самый тугоплавкий из них — вольфрам (темп. пл. 3370°). Так как атомарный водород, кроме того, обладает сильной восстановительной способностью, то пламя его особенно пригодно для сварки металлов, подверженных окислению.

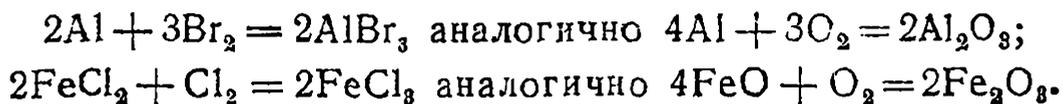
**62. Ряд активности металлов.** Рассматривая способы получения водорода, мы уже отмечали, что одни металлы легко вытесняют из воды водород, другие — с трудом, третьи (Fe, Zn) требуют для этого высокой температуры, наконец некоторые, как, например, Cu, Hg, не вытесняют водород и при высоких температурах. В помещенном сбоку вертикальном ряду наиболее активные металлы находятся сверху, это — щелочные металлы калий и натрий, бурно реагирующие с водой с выделением водорода. К ним примыкают так называемые щелочноземельные металлы — барий, стронций и кальций, из которых в ряд включен только кальций как наиболее важный. Щелочноземельные металлы менее активны, чем щелочные; хотя они тоже вытесняют водород из воды, но реагируют с нею более спокойно, чем щелочные металлы. Магний уже очень медленно разлагает воду при обыкновенной температуре, а цинк и железо взаимодействуют только с перегретым паром.

В список включен и водород, хотя и не металл, но в химическом отношении сходный с металлами.

Все металлы, стоящие выше водорода в ряду активности, вытесняют водород из разведенных кислот; скорость этой реакции возрастает при перемещении вверх от свинца к калию. Металлы, стоящие ниже водорода (начиная с меди), не вытесняют водород из кислот.

**63. Реакции окисления-восстановления.** Рассматривая в параграфе 60 свойства водорода, мы отметили, что он может восстанавливать многие окислы, отнимая от них кислород, и противопоставили этот процесс окислению, т. е. присоединению кислорода. Первоначально эти два понятия — окисление и восстановление — ничего другого и не выражали, как только присоединение и отнятие кислорода. Вскоре, однако, они получили более широкое значение. Окислением стали называть не только присоединение кислорода, но и отнятие водорода от вещества, на том основании, что отнятие водорода происходит большей частью под действием кислорода (например  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Точно так же восстановлением стали называть не только отнятие кислорода, но и присоединение водорода.

Впоследствии эти понятия были еще более расширены и к процессам окисления и восстановления были отнесены многие реакции, в которых ни кислород, ни водород участия не принимают, но которые по существу сходны с типичными реакциями окисления и восстановления. Например, горение металлов в хлоре, броме, парах серы, а также вообще всякое присоединение металлоидов к веществу по аналогии с присоединением кислорода стали называть окислением:

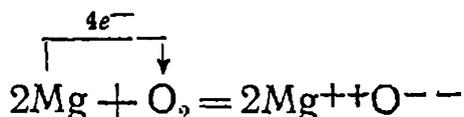


Понятно, что обратное превращение  $AlBr_3$  в  $Al$  или  $FeCl_3$  в  $FeCl_2$  получило название восстановления.

Таким образом понятия «окисление» и «восстановление» стали несколько расплывчатыми и только электронная теория строения вещества придала им, наконец, совершенно точный и определенный смысл.

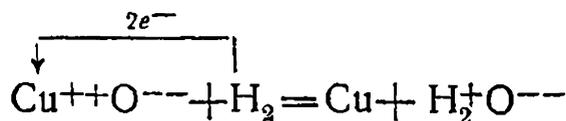
Рассматривая типичные процессы окисления и восстановления с электронной точки зрения, нетрудно убедиться, что они всегда сопровождаются перемещением электронов от одних атомов или ионов к другим, причем окисляющееся вещество теряет электроны, а восстанавливающееся присоединяет их. Приведем несколько примеров.

1. Горение магния в кислороде:



Атом магния имеет в наружном слое 2 электрона. При взаимодействии с кислородом два атома магния отдают 4 электрона молекуле (двум атомам) кислорода и превращаются в положительные двухзарядные ионы  $Mg^{++}$ . Последние связываются с образовавшимися ионами кислорода в молекулы  $MgO$ . Таким образом горение (окисление) магния сопровождается переходом электронов от магния к кислороду.

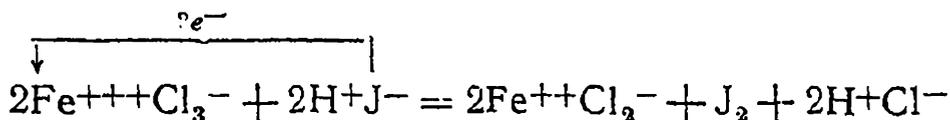
2. Восстановление окиси меди водородом:



В окиси меди ион меди несет два положительных заряда. В процессе реакции электроны переходят от атомов (молекул) водорода к ионам меди; медь становится нейтральной, а образовавшиеся ионы водорода связываются с ионами кислорода в молекулы воды. Отсюда видно, что восстановление окиси меди сопровождается присоединением к ней (точнее к ионам  $Cu^{++}$ ) электронов.

3. Взаимодействие между трихлоридом железа и иодистым водородом в растворе.

При смешивании растворов трихлорида железа и иодистого водорода выделяется свободный иод, а трихлорид железа превращается в дихлорид:



Обычно говорят, что при этой реакции трихлорид железа восстанавливается в дихлорид, а иодистый водород окисляется до свободного иода. Но из приведенного уравнения видно, что электроны переходят только от ионов  $J^-$  к ионам  $Fe^{+++}$  причем последние превращаются в ионы  $Fe^{++}$ , а ионы  $J^-$  — в нейтраль-

ные атомы иода, образующие затем молекулы  $J_2$ ; ионы же  $Cl^-$  и  $H^+$  не изменяются в результате реакции. Таким образом в действительности восстанавливается не трихлорид железа в ди-хлорид, а ионы  $Fe^{+++}$  в ионы  $Fe^{++}$ , и окисляется не иодистый водород, а ионы  $J^-$  в атомы иода.

Из разобранных примеров можно сделать следующие выводы:

1. Сущность окисления заключается в потере электронов окисляющимся веществом, а сущность восстановления — в присоединении электронов к восстанавливаемому веществу. Поэтому в настоящее время всякий процесс, при котором вещество теряет электроны, называется окислением; наоборот, присоединение электронов рассматривается как восстановление.

2. Окислению и восстановлению подвергаются только нейтральные атомы (или молекулы простых веществ) и элементарные ионы, входящие в состав сложных веществ, но не сами сложные вещества как таковые (ср. пример 3-й, а также пример 2-й, где, строго говоря, восстанавливается не окись меди, а ион  $Cu^{++}$ )<sup>1</sup>.

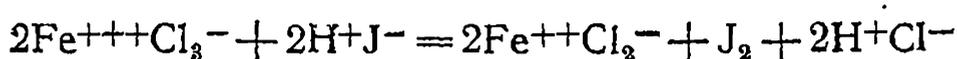
3. Окисление какого-либо вещества не может произойти без одновременного восстановления другого вещества, так как потеря электронов одними атомами или ионами связана с присоединением электронов к другим атомам или ионам.

Например, при горении магния в кислороде или воздухе происходит окисление магния и одновременно восстановление кислорода; при взаимодействии водорода с окисью меди последняя (точнее ион  $Cu^{++}$ ) восстанавливается, а водород окисляется и т. д.

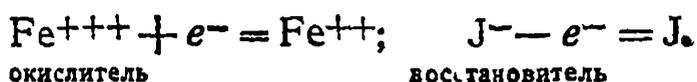
Таким образом каждая реакция, сопровождающаяся перемещением электронов, является единством двух противоположных процессов — окисления и восстановления. Вот почему в настоящее время все такие реакции принято называть окислительно-восстановительными.

Вещества (атомы или ионы), присоединяющие в процессе реакции электроны, называются окислителями, а вещества, отдающие электроны, восстановителями.

Окислитель во время реакции отнимает электроны от окисляющегося вещества и сам при этом восстанавливается. Наоборот, восстановитель, теряя электроны, окисляется. Так, например, при реакции

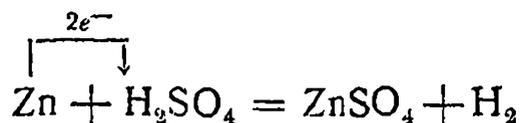


окислителем является ион  $Fe^{+++}$ , который, присоединяя один электрон, восстанавливается в ион  $Fe^{++}$ , а восстановителем — ион  $J^-$ , отдающий один электрон и окисляющийся в атом иода. Все происходящее можно наглядно изобразить, если выразить процесс окисления и процесс восстановления отдельными «электронными» уравнениями (см. § 47):



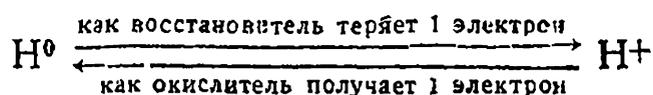
<sup>1</sup> Это положение не распространяется на органические соединения, в которых связи между атомами носят ярко выраженный атомный характер.

Описанные выше в § 59 реакции получения водорода из воды и из кислот действием на них некоторыми металлами тоже являются реакциями окисления-восстановления. При всех этих реакциях атомы металлов, отдавая электроны, служат восстановителями, а ионы водорода, приобретая электроны, — окислителями. Например, при реакции



Zn — восстановитель, ионы H<sup>+</sup> — окислители.

Следовательно, водород, который мы рассматривали раньше (§ 60) как восстановитель, может действовать в качестве окислителя, когда он заряжен положительно:



Переход электронов от одних атомов или ионов к другим при окислительно-восстановительных реакциях, естественно, сопровождается изменением валентности участвующих в окислении-восстановлении элементов. Напомним, что согласно теории Косселя валентность элемента в каком-либо соединении определяется числом положительных или отрицательных зарядов его иона. Валентность элемента в простом веществе принимается равной нулю. Так как окисление заключается в потере электронов атомами или ионами, а восстановление — в присоединении их, то при окислении алгебраическая величина валентности повышается (т. е. увеличивается положительная валентность или уменьшается отрицательная), при восстановлении — понижается. В этом легко убедиться, рассмотрев в приведенных выше примерах изменение валентности окисляющихся и восстанавливающихся атомов или ионов. Например, при восстановлении окиси меди водородом валентность меди (заряд иона Cu<sup>++</sup>) понижается с +2 до 0 у металлической меди, а валентность водорода повышается от 0 до +1 у ионов водорода; при взаимодействии между трихлоридом железа и иодистым водородом валентность железа (заряд ионов Fe<sup>+++</sup>) понижается с +3 до +2, а валентность иода (заряд ионов J<sup>-</sup>) повышается от -1 до 0 у свободного иода и т. д.

Наконец, необходимо указать, что молекулы с атомной связью ведут себя при реакциях окисления-восстановления как типичные ионные молекулы. А так как между теми и другими нельзя провести резкой границы, то в дальнейшем при разборе реакций окисления-восстановления мы будем условно рассматривать все молекулы (кроме, конечно, молекул простых веществ) и сложные ионы как построенные из элементарных ионов. Это вносит ясность и определенность в понимание окислительно-восстановительных процессов.

## ГЛАВА X

### ВОДА. РАСТВОРЫ

#### ВОДА H<sub>2</sub>O

**64. Вода в природе.** Вода — самое распространенное на земле вещество. Почти  $\frac{3}{4}$  поверхности земного шара покрыты водой, заполняющей все природные водоемы и образующей океаны, моря, реки и озёра. Много воды находится в газообразном состоянии в виде паров в атмосфере; огромными массами снега и льда лежит вода круглый год на вершинах высоких гор и в полярных странах. И не только на поверхности земли, но и в земной коре находится вода, пропитывающая почву и различные горные породы и дающая начало подземным источникам и ключам.

Для всех живых существ — человека, животных и растений — вода столь же необходима, как и воздух. Достаточно вспомнить, какие бесплодные пустыни представляют местности, лишённые воды, чтобы убедиться, что без воды невозможна жизнь.

Тела животных содержат в среднем около 70% воды, и уже небольшой недостаток ее в организме животного вызывает сильную жажду и состояние слабости; при значительных потерях воды наступает смерть. В растениях содержание воды еще больше, некоторые овощи (например арбуз, огурец) содержат более 90% воды.

*Природная вода* никогда не бывает совершенно чистой. Наиболее чистой является дождевая или снеговая вода, образующаяся сгущением водяных паров, находящихся в воздухе. Но и она содержит различные примеси, которые захватывает из воздуха, например растворенные газы, пыль, микроорганизмы. Попадая на землю, дождевая вода отчасти стекает в ручьи и реки, отчасти впитывается почвой и различными породами, образуя так называемые грунтовые воды.

Просачиваясь сквозь верхние слои земли, вода растворяет по пути различные вещества. Поэтому колодезная, ключевая, речная и озёрная вода всегда содержит растворенные вещества. Количество этих веществ в различных пресных водах очень изменчиво, но, в общем, колеблется около 0,01—0,05%.

Воды некоторых источников, заключающие в растворах много твердых и газообразных веществ, применяются с лечебной целью. Такие источники называются **минеральными**.

Большие количества растворенных веществ, а именно около 3,5%, содержит морская вода. Главную массу их составляет поваренная соль.

Вода, содержащая в растворе много солей кальция и магния, называется жесткой в отличие от мягкой воды, например дождевой, в которой растворенных веществ мало. Жесткая вода дает мало пены с мылом, в ней плохо развариваются мясо и овощи, а на стенках котлов и самоваров она образует много накипи.

Кроме растворимых примесей природная вода всегда содержит взвешенные твердые частицы песка, глины, остатки растений и животных, а также различные микроорганизмы. Среди последних могут быть и болезнетворные, которые, попадая в организм человека и животных, являются причиной различных заболеваний.

Чтобы освободить природную воду от взвешенных в ней частиц, ее подвергают фильтрованию сквозь слой какого-нибудь пористого вещества, например песка, угля, обожженной глины и т. п. При фильтровании воды в больших размерах пользуются исключительно фильтрами из песка и гравия. Фильтры задерживают также большую часть бактерий. Кроме того, для освобождения питьевой воды от бактерий в последнее время широко применяется хлорирование воды. Для полной стерилизации воды требуется не более 0,7 г хлора на 1 т воды.

Путем фильтрования можно удалить из воды только нерастворимые примеси. Чтобы получить совершенно чистую воду, не содержащую также и растворенных веществ, ее подвергают перегонке.

Полученная таким путем вода называется перегнанной или дистиллированной.

**65. Физические свойства воды.** Чистая вода представляет собою бесцветную прозрачную жидкость, не имеющую ни запаха, ни вкуса.

Вес 1 см<sup>3</sup> чистой воды при 4° принимается за единицу веса и называется граммом.

В отличие от большинства других веществ, у которых плотность при охлаждении непрерывно увеличивается, вода обладает при 4° наибольшей плотностью. Как выше, так и ниже 4° плотность воды меньше. Эта аномалия воды имеет очень большое значение для жизни природы, так как благодаря ей глубокие водоемы не промерзают зимой до дна и в них сохраняется возможность жизни.

Не меньшее значение имеет другая аномалия воды: из всех твердых и жидких веществ вода имеет наибольшую теплоемкость. Поэтому в зимнее время она медленно остывает, а летом медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

Температура замерзания чистой воды принимается за начальную точку термометрической шкалы Цельсия и обозначается цифрой 0°, а температура кипения при нормальном давлении отмечается на шкале цифрой 100°.

Весовой состав воды выражается следую-  
 11,11% водорода и 88,89% кислорода. Отсюда  
 мула воды будет  $H_2O$ . Определение молекуляр-  
 ного пара по его плотности при высоких темпера-  
 чину, равную 18, что как раз отвечает простейш-  
 нако с приближением к точке кипения воды плот-  
 ка увеличивается и молекулярный вес получаетс-  
 ше 18. Молекулярный вес жидкой воды, опре-  
 растворения ее в подходящих растворителях по  
 ному далее (§ 75), тоже оказывается более выс-  
 было бы ожидать на основании простейшей фор-

Все эти факты привели к заключению, что в  
 ряду с простыми молекулами  $H_2O$  и в равновесии  
 жит более сложные молекулы, состав которых вы-  
 формулой  $(H_2O)_x$ . Образование их обусловлено  
 ностью молекул воды. Повидимому, молекулы во-

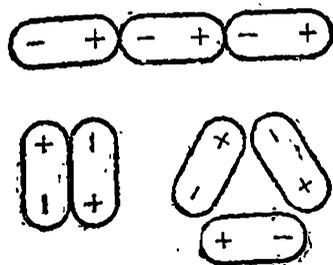


Рис. 62. Ассоциация  
 полярных молекул  
 воды.

друг к другу своими разноименными, могут соединяться в удвоенные, утроенные и

$(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_3$ ,  $(H_2O)_4$  (рис. 62). Такое соединение простых молекул в более сложные, не вызывающее химической природы вещества, называется ассоциацией молекул.

Ассоциацией молекул воды объяснены и те ее аномалии, о которых мы говорили выше. Предполагается, что вода в значительной мере состоит из молекул  $(H_2O)_x$ . В зависимости от температуры от 0° до 4° преобладают утроенные молекулы, которые диссоциируют с образованием молекул  $(H_2O)_2$ , которые сообщают воде вязкость. Дальнейшее нагревание ведет к распаду на простые и плотность воды постепенно уменьшается. При 100° вода и водяной пар еще содержат в себе двойные молекулы, вследствие чего плотность при 100° не вполне отвечает простейшей формуле.

Большая теплоемкость воды тоже вероятно объясняется диссоциацией сложных молекул при нагревании. Диссоциация сопровождается поглощением тепла, и в воде тепло расходуется не только на повышение температуры, но и на разложение ассоциированных молекул.

**Водяной пар.** Как и всякая жидкость, находящаяся в том сосуде, вода более или менее быстро испаряется. Если поместить жидкость в замкнутое пространство, занятое каким-либо газом, то она будет испаряться, пока между нею и образующимся из нее паром не установится динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько же молекул испаряется, сколько и конденсируется в жидкость. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром. Давление его при данной температуре у различных

лична. Например при  $20^\circ$  упругость насыщенного пара воды равна 17,4 мм, спирта — 43,9 мм, эфира — 442 мм и т. д.

Испарение — эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры в соответствии с принципом Ле-Шателье смещает равновесие между жидкостью и ее паром в сторону парообразования, и упругость пара увеличивается.

В следующей табличке приведены данные относительно упругости водяного пара при различных температурах.

Температура . . . . .	$0^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$
Упругость в мм рт. ст. . . . .	4,6	17,4	55,0	149,2	355,5	760

Когда упругость пара какой-либо жидкости достигает величины внешнего давления, жидкость закипает. Температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении равна  $100^\circ$  потому, что при этой температуре упругость водяного пара равна 760 мм.

Превращение воды в пар сопровождается поглощением большого количества тепла. Так, чтобы превратить 1 моль воды, имеющей температуру  $100^\circ$ , в пар при той же температуре, надо затратить 9,7 ккал. При обратном превращении пара в воду это же количество тепла выделяется.

*Лед.* Если отнимать тепло от воды, имеющей температуру  $0^\circ$  и находящейся под обыкновенным давлением, то вода переходит в твердое состояние — лед. Наоборот, если нагревать лед, имеющий температуру  $0^\circ$ , то он тает, превращаясь в воду. Смесь воды и льда остается при  $0^\circ$  без изменения, если она не получает тепла и не отдает его во внешнее пространство. На этом основании температуру замерзания, или что то же, температуру плавления можно определить как такую температуру, при которой жидкость находится в равновесии с твердой фазой того же вещества.

Выделение тепла при замерзании воды (равно как и поглощение тепла при таянии льда) составляет 1,42 ккал на каждый моль воды.

Переход воды в лед сопровождается значительным увеличением объема, вследствие чего удельный вес льда равен только 0,92, т. е. лед легче воды. С увеличением давления точка перехода воды в лед сперва понижается (например, под давлением 615 ат вода замерзает только при  $-5^\circ$ ), но затем после 2000 ат начинает повышаться и при очень больших давлениях становится выше  $0^\circ$ .

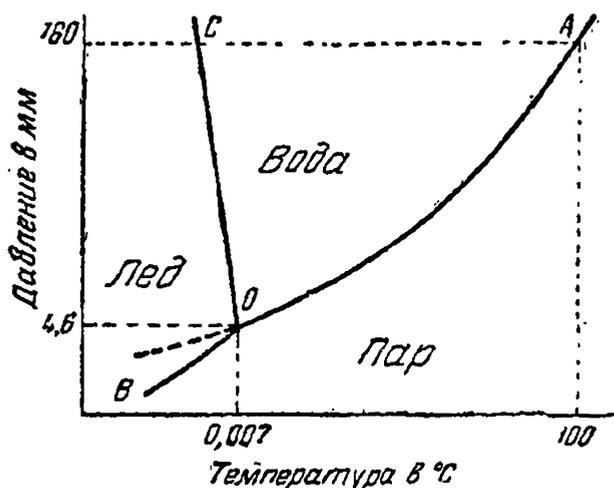
Исследования Таммана и Бриджмена показали, что выше 2000 ат кроме обыкновенного льда могут существовать еще 5 различных форм льда с удельным весом выше единицы, которые обозначаются римскими цифрами II, III, IV, V и VI. Лед VI, образующийся под давлением 20 760 ат, может быть назван горячим льдом, так как он плавится при  $+76^\circ$ .

Лед, как и вода, может испаряться. В замкнутом пространстве испарение льда продолжается до тех пор, пока упругость образующегося из него пара не достигнет некоторой определенной для данной температуры величины. Упругость пара льда при  $0^\circ$  такая

же, как у водяного пара при  $0^\circ$ , т. е. равна 4,6 мм. С понижением температуры упругость пара льда быстро уменьшается: при  $-20^\circ$  она уже равняется только 0,8 мм, а при  $50^\circ$  составляет всего 0,3 мм. Поэтому испарение льда идет гораздо медленнее, чем испарение воды.

Вышеизложенная зависимость между упругостью водяного пара и температурой, а также условия одновременного существования воды в различных фазах могут быть наглядно представлены с помощью так называемой диаграммы состояния воды.

На рис. 63 линия  $OA$  представляет кривую давления паров воды, а линия  $OB$  — кривую



давления паров льда. Точки кривой  $OA$  показывают, при каких температурах и давлениях могут одновременно существовать в равновесии вода и пар; точки кривой  $OB$  определяют условия равновесия между льдом и паром. Обе кривые пересекаются в точке  $O$ , указывающей температуру и давление, при которых могут находиться в равновесии все три фазы. Поэтому точка  $O$  называется трой-

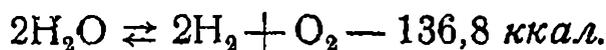
Рис. 63. Диаграмма состояния воды.

ной точкой, ей отвечает давление 4,6 мм и температура  $+0,0007^\circ$ .

Кривая  $OC$  показывает влияние давления на точку плавления льда. Каждой ее точке соответствуют определенное давление и определенная температура, при которых лед и вода находятся в равновесии.

Кривые  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$  делят всю площадь диаграммы на три области, из которых каждая соответствует устойчивости только одного из трех агрегатных состояний воды. При температурах и давлениях, отвечающих точкам, лежащим в области  $AOC$ , вода может существовать только в жидком состоянии. Точно так же точки областей, отмеченных на диаграмме словами «лед» и «пар», определяют те температуры и давления, при которых возможно существование только твердой или только газообразной фазы.

**66. Химические свойства воды.** Из химических свойств воды прежде всего следует отметить большую устойчивость ее молекул по отношению к нагреванию. Однако при температурах выше  $1000^\circ$  водяной пар начинает заметно диссоциировать на водород и кислород:



Так как образование воды из водорода и кислорода сопровождается выделением тепла, то обратный процесс разложения воды на водород и кислород, конечно, идет с поглощением тепла. Поэтому согласно принципу Ле-Шателье чем выше температура,

тем сильнее равновесие сдвигается вправо. Но даже при  $2000^{\circ}$  степень диссоциации составляет еще только 1,8%. При охлаждении ниже  $1000^{\circ}$  равновесие практически полностью сдвигается в сторону образования воды, и нам кажется, что при обыкновенной температуре свободных молекул водорода и кислорода совершенно не остается. В действительности они все же имеются, но в таком ничтожном количестве, что мы не можем их обнаружить.

Чтобы определить степень диссоциации при какой-нибудь высокой температуре, применяют различные методы. Один из них основан на так называемом «замораживании равновесия». Если образовавшиеся при высокой температуре продукты диссоциации быстро охладить, то равновесие не успевает сразу смениться, а затем уже не смещается ввиду крайне малой скорости реакции при низкой температуре. Таким образом сохраняется соотношение между веществами, существовавшее при высокой температуре; это соотношение теперь может быть определено путем анализа.

Диссоциацию воды при высокой температуре наглядно показывает следующий опыт. В колбу *A* (рис. 64) наливают немного воды и закрывают ее резиновой пробкой, сквозь которую пропущена газоотводная трубка *B* и две толстых медных проволоки, соединенных между собой тонкой платиновой спиралькой *C*. Воду в колбе доводят до кипения и, когда весь воздух из колбы будет вытеснен водяным паром, подводят конец газоотводной трубки под наполненный водой цилиндр. После этого сильно накаливают платиновую спиральку, пропуская сквозь нее электрический ток. Тотчас же из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, постепенно заполняющие цилиндр. Когда цилиндр наполнится газом, вынимают его из воды и подносят к пламени. Происходит взрыв, свидетельствующий о том, что в ци-

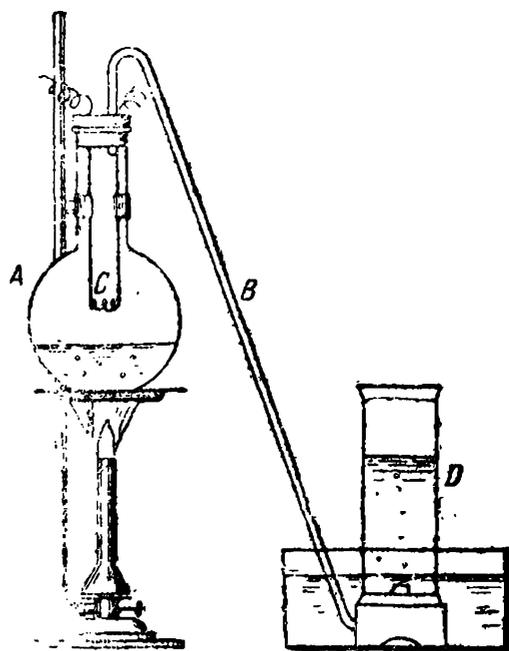


Рис. 64. Диссоциация водяного пара.

линдре был гремучий газ. Несмотря на устойчивость при нагревании вода является весьма реакционноспособным веществом. Окислы многих металлов и металлоидов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; многие соли образуют с водой кристаллогидраты; наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода и т. д. С другими реакциями, в которых участвует вода, мы еще встретимся в дальнейшем.

## РАСТВОРЫ

Одним из важнейших физико-химических свойств воды является ее способность образовывать растворы.

**67. Характеристика растворов.** Раствором называется всякая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов. В зависимости от агрегатного состояния системы растворы могут быть твердыми (например, многие сплавы), жидкими (обыкновенные растворы) и газообразными (смеси газов). Наиболее важный вид растворов — это жидкие растворы, рассмотрению которых и посвящается настоящая глава.

Всякий раствор состоит из растворенного вещества и растворителя, т. е. среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде отдельных молекул или еще более мелких частиц — ионов. Однако не всегда легко определить, какое вещество растворитель и какое — растворенное вещество. Обычно растворителем бывает тот компонент, который в чистом виде существует в таком же состоянии, в каком и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в избытке.

Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Выделение тепла при растворении некоторых веществ тоже указывает на известного рода химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав последних постоянен, а состав раствора, приготовленного из данных компонентов, может иногда изменяться в довольно широких пределах. Кроме того, в свойствах раствора можно обнаружить многие свойства его отдельных компонентов, что не имеет места в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, однако от последних они резко отличаются своею однородностью. Таким образом растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

**68. Процесс растворения.** Чтобы приготовить раствор какого-либо вещества, достаточно оставить это вещество в соприкосновении с растворителем в течение некоторого времени. При этом большинство твердых веществ, а также все газы растворяются лишь до известного предела. Так, например, если в 100 г воды, имеющей комнатную температуру, всыпать более 36 г поваренной соли, то сколько бы времени мы ни взбалтывали воду с солью, вся соль не растворится. Такой раствор, в котором взятое вещество даже при продолжительном взбалтывании с ним больше не растворяется, называется насыщенным раствором при данной температуре.

Самый процесс растворения твердого вещества в жидкости протекает, повидимому, следующим образом.

Как известно, молекулы всякого вещества находятся в движении, причем в твердых веществах это движение носит характер колебаний около некоторого среднего положения. Когда мы внесем твердое вещество в жидкость, в которой оно может растворяться, от поверхности его постепенно отрываются отдельные мо-

лекулы и благодаря диффузии равномерно распределены по всему объему растворителя. Отделение молекул от твердого вещества вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, с другой — притяжением со стороны молекул растворителя. Этот процесс должен был бы продолжаться до полного растворения любого количества твердого вещества, если бы одновременно не имел места обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще нерастворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Понятно, что концентрация молекул из раствора будет идти тем быстрее, чем больше концентрация раствора. А так как последняя по мере растворения вещества все увеличивается, то, наконец, наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Тогда устанавливается динамическое равновесие:

*вещество нерастворенное  $\rightleftharpoons$  вещество в растворе,*

при котором в единицу времени столько же молекул растворяется, сколько и выделяется обратно из раствора. При таких условиях концентрация раствора перестает увеличиваться, раствор становится насыщенным. Отсюда следует, что *насыщенный раствор — это такой раствор, который может неопределенно оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества*.

**69. Концентрация растворов.** Для получения насыщенного раствора прибавляют к растворителю растворяемое вещество до тех пор, пока оно не перестает растворяться. В большинстве случаев используют растворы ненасыщенные, т. е. с меньшей концентрацией растворенного вещества, чем в насыщенном растворе.

*Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном весовом количестве определенного объема раствора.* Растворы с большой концентрацией растворенного вещества называются концентрированными, с малой — разбавленными или разведенными. Не следует смешивать понятия «концентрированный» и «насыщенный». Концентрированный раствор отнюдь не обязательно является насыщенным. Например, раствор, содержащий 20 г селитры на 100 г воды, является довольно концентрированным раствором, но если температура его 20°, то он еще далеко не насыщен. Для получения насыщенного раствора при этой температуре нужно было бы растворить 31,5 г селитры на 100 г воды. Насыщенный раствор может быть очень разбавленным, если данное вещество плохо растворяется. В качестве примера можно привести насыщенный раствор гипса, который при 20° содержит 0,21 г гипса в 100 г раствора.

Количественно концентрацию растворов можно выражать различными способами. В химической практике наиболее употребительны три способа выражения концентраций.

1. Концентрация выражается в процентах растворенного вещества по отношению ко всему количеству раствора. Например, 15%-ный раствор поваренной соли — это такой раствор, в 100 г которого содержится 15 г соли и 85 г воды.

2. Концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Растворы с выраженной таким способом концентрацией называются молярными. Они обозначаются буквой *M*, впереди которой ставится коэффициент, показывающий «молярность» раствора, т. е. число молей, приходящихся на 1 л раствора. Например, 2 *M* раствор содержит в 1 л 2 моля, 0,3 *M* раствор содержит в 1 л 0,3 моля растворенного вещества и т. д.

Чтобы приготовить раствор какого-нибудь вещества определенной молярности, например 0,5 *M* раствор едкого натра, поступают следующим образом. Отвесив 0,5 моля  $\text{NaOH}$ , т. е. 20 г (молекулярный вес  $\text{NaOH} = 40$ ), вносят их в литровую мерную колбу, на шейке которой чертой отмечен объем, точно равный одному литру (рис. 65). Затем в колбу наливают столько воды, чтобы весь едкий натр растворился, и, наконец, доливают раствор водой до метки.

Пользование молярными растворами удобно в том отношении, что при одинаковой молярности равные объемы растворов содержат одинаковое число молекул растворенного вещества.

3. Концентрация раствора выражается числом граммэквивалентов<sup>1</sup> растворенного вещества, содержащимся в 1 л раствора. Такие растворы носят общее название нормальных растворов.

Раствор, содержащий в 1 л 1 граммэквивалент растворенного вещества, называется однонормальным или просто нормальным раствором и обозначается буквой *N*. Если раствор содержит 0,5 граммэквивалента в 1 л, то он называется полунормальным (0,5 *N*), если содержит 0,1 граммэквивалента — децинормальным (0,1 *N*) и т. д.

Рис. 65. Мерная колба.

При приготовлении нормальных растворов сложных веществ — кислот, оснований и солей — следует иметь в виду, что эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на основность, т. е. на число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться металлами. Эквивалент основания равен его молекулярному весу, деленному на валентность соответствующего металла. Что же касается солей, то для нахождения эквивалента делят молекулярный вес соли на число атомов металла в ее молекуле и на валентность этого металла.

<sup>1</sup> Граммэквивалентом называется число граммов вещества, равное его

Например:

Эквивалент $\text{HNO}_3$ (мол. вес 63) равен . . . . .	$63:1 = 63$
• $\text{H}_2\text{SO}_4$ (мол. вес 98) . . . . .	$98:2 = 49$
• $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (мол. вес 74) . . . . .	$74:2 = 37$
• $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (мол. вес 342) . . . . .	$342:2 \cdot 3 = 57$

Нормальные растворы имеют широкое применение в химии. Преимущество их заключается в том, что, отмеривая равные объемы растворов одинаковой нормальности, мы всегда берем как раз требуемые для реакции количества веществ, которые взаимодействуют между собой без остатка. Например, смешав  $10 \text{ см}^3$  нормального раствора щелочи с  $10 \text{ см}^3$  нормального раствора кислоты, мы получим нейтральный раствор, в котором не останется ни свободных молекул кислоты, ни свободных молекул щелочи.

**70. Растворимость.** Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора.* Поэтому численно растворимость может быть выражена теми же способами, что и концентрация, например в процентах растворенного вещества или в молях на 1 л раствора. Очень часто растворимость выражают также числом граммов вещества, растворяющихся в 100 г растворителя.

Растворимость различных веществ в воде колеблется в широких пределах. Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть легко растворимым; если растворяется менее 1 г вещества — трудно растворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества. Абсолютно нерастворимых веществ, повидимому, не существует.

С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается.

Так, например, в 100 г воды могут растворяться следующие количества калийной селитры (в г):

Температура . . . . .	$0^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$
Растворимость . . . . .	13,5	31,5	64	110	169	247

Изменение растворимости с повышением температуры обыкновенно происходит неравномерно и у каждого вещества различно. Зависимость между растворимостью и температурой очень удобно изображать графически.

На рис. 66 приведено несколько характерных кривых растворимости. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости селитры, квасцов и ляписа показывают, что с повышением температуры растворимость этих веществ быстро увеличивается. Наоборот, растворимость поваренной соли лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, о чем свидетельствует почти горизонтальная кривая растворимости.

Более сложный вид имеет кривая растворимости сульфата натрия (рис. 67). До  $32^\circ$  эта кривая круто поднимается вверх, указывая на быстрое увеличение растворимости. При  $32^\circ$  происходит резкий излом кривой, после чего она идет несколько вниз. Следовательно, сульфат натрия обладает наибольшей растворимостью при  $32^\circ$ .

Жидкости также могут растворяться в других жидкостях. Некоторые жидкости неограниченно растворимы одна в другой, т. е.

смешиваются друг с другом в любых пропорциях, как, например, спирт и вода, другие — взаимно растворяются лишь до известного предела. Так, если взболтать эфир с водой, то образуются два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний — насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве подобных

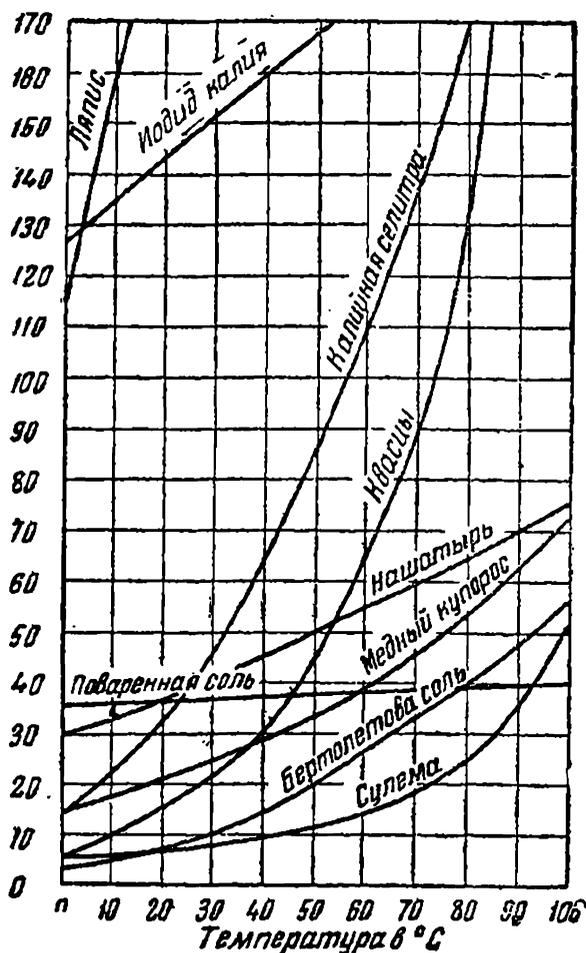


Рис. 66. Кривые растворимости различных солей.

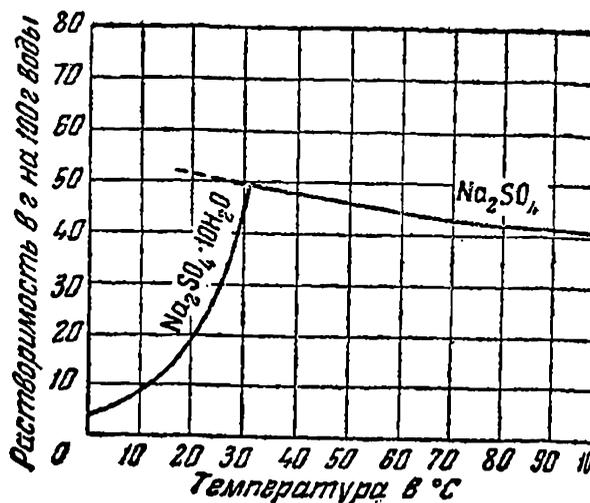


Рис. 67. Кривая растворимости сульфата натрия.

случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

В отличие от твердых веществ и жидкостей растворимость всех газов с повышением температуры уменьшается.

Если оставить в теплой комнате стакан с холодной водой, то стенки его покрываются пузырьками газа; это воздух, который был растворен в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух, почему кипяченая вода и имеет другой вкус, чем сырая.

Кроме температуры на растворимость газов большое влияние оказывает давление, под которым находится газ. Молекулы газа,

находящегося над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в ней со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы, в свою очередь, ударяются от времени до времени о поверхность жидкости изнутри и вылетают обратно наружу. По мере того как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения. Тогда установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной газом:

*газ над жидкостью  $\rightleftharpoons$  газ растворенный.*

Если теперь увеличить давление газа, например, в 2 раза, то во столько же раз увеличится концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиться вдвое. Таким образом мы приходим к выводу, который известен под названием закона Генри:

| *Весовое количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа<sup>1</sup>.*

Например, в 100 см<sup>3</sup> воды при 0° и нормальном давлении растворяется 0,335 г углекислого газа, а при увеличении давления вдвое — 0,670 г. Но так как пропорционально давлению увеличивается и плотность газа, то эти 0,670 г будут занимать при удвоенном давлении такой же объем, как 0,335 г при нормальном давлении. Следовательно:

| *Объем газа, растворяющийся в данном объеме жидкости, не зависит от давления.*

Поэтому растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в кубических сантиметрах, указывая объем газа, растворяющийся при данной температуре в 100 см<sup>3</sup> растворителя.

Приводим растворимость (в см<sup>3</sup>) некоторых газов в воде при 0° и при 20°.

Таблица 14

Темпер. в °С	Водород	Кислород	Азот	Углекис- лый газ	Хлор	Метан
0	2,15	4,89	2,35	171	461	5,56
20	1,82	3,1	1,54	87,8	226	3,3 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Закону Генри строго подчиняются лишь такие газы, растворимость которых сравнительно невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем.

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то каждый из них растворяется не под влиянием общего давления смеси, а под влиянием своего парциального давления (см. § 17). Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете растворимости газов, находящихся в смеси.

Положим, например, что требуется рассчитать состав растворенного в воде воздуха. Если принять круглым числом, что атмосферный воздух содержит по объему  $\frac{1}{5}$  ч. кислорода и  $\frac{4}{5}$  ч. азота, то при общем давлении в 1 ат парциальное давление кислорода будет равно 0,2 ат, а азота 0,8 ат. При нормальном давлении и температуре  $20^\circ$  в  $100 \text{ см}^3$  воды растворяется  $3,1 \text{ см}^3$  кислорода и  $1,54 \text{ см}^3$  азота. Следовательно, при давлении 0,2 ат должно раствориться  $3,1 \cdot 0,2 = 0,62 \text{ см}^3$  кислорода, измеренных при давлении в 1 ат; азота же при давлении 0,8 ат должно раствориться  $1,54 \cdot 0,8 = 1,232 \text{ см}^3$ . Таким образом растворенный в воде воздух будет содержать приблизительно 33% кислорода, т. е. значительно больше, чем атмосферный воздух.

Растворы газов в жидкостях следует хранить в герметически закупоренных склянках, так как иначе нельзя будет поддерживать то давление, при котором происходило насыщение жидкости: из открытой склянки газ диффундирует в воздух, давление его падает и растворенные молекулы газа постепенно выделяются из раствора.

**71. Тепловой эффект растворения. Образование сольватов и гидратов.** Растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, вследствие чего только что приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения жидкость. Некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде едкого натра, поташа, безводного сульфата меди происходит заметное повышение температуры. Точно так же выделяется тепло при растворении некоторых жидкостей и всех газов.

*Количество тепла, поглощающееся (или выделяющееся) при растворении 1 моля вещества, называется тепловой растворения этого вещества.*

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении поглощается тепло, и положительное — в случае выделения тепла. Например, теплота растворения нитрата аммония равна — 6,32 ккал, глауберовой соли — 18,76 ккал, едкого кали + 13,3 ккал и т. д. <sup>1</sup>

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всей массе растворителя, требующие затраты энергии. Поэтому само по себе растворение, естественно, должно было бы

---

Теплоты растворения несколько изменяются в зависимости от количества взятого растворителя и температуры, при которой происходит растворение. Приведенные цифры относятся к комнатной температуре и большому количеству воды (1 моль растворяемого вещества на 200—400 молей воды).

сопровождаться поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, применяя различные методы исследования, удалось доказать, что при растворении многих веществ молекулы их связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения, так называемые сольваты (от латинского *solvere* — растворять). В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются гидратами, а самый процесс их образования называется гидратацией.

Образование сольватов обуславливается полярностью молекул растворяемого вещества, благодаря которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя подобно тому, как магнит притягивает железные опилки. Понятно, что сольваты будут тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. А так как из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то практически приходится иметь дело главным образом с гидратами.

Гидраты — довольно неустойчивые соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название кристаллогидратов, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной воды. Особенно легко образуют кристаллогидраты различные соли.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, сколько молекул кристаллизационной воды приходится на 1 молекулу вещества. Например, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), содержащий на 1 молекулу  $\text{CuSO}_4$  5 молекул воды, изображается формулой  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) — формулой  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и т. д.<sup>1</sup>

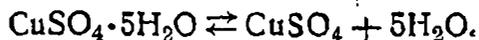
Прочность связи кристаллизационной воды в отдельных кристаллогидратах весьма различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, например, прозрачные кристаллы обыкновенной «бельевой» соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), если оставить их лежать на воздухе, очень

<sup>1</sup> Согласно русской химической номенклатуре гидратами называются также продукты соединения окислов с водой. Однако по своему строению гидраты окислов существенно отличаются от вышеописанных гидратов. В то время как в состав последних вода входит в виде целых молекул, при образовании гидратов окислов молекулы окисла и молекулы воды разрушаются и уже из их атомов строятся новые молекулы. Например, гидрат окиси кальция не содержит в себе молекул воды и рассматривается как соединение кальция с гидроксильными группами. Поэтому состав его изображается формулой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а не  $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

легко «выветриваются», т. е., теряя воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Чтобы выяснить, от чего зависит потеря воды кристаллогидратами, произведем следующий опыт: введем кристаллик медного купороса в торичеллиеву пустоту барометрической трубки. Кристалл тотчас начинает терять воду и ртуть в трубке опускается до тех пор, пока упругость образующегося водяного пара не достигнет определенной величины. Если повысить температуру, то кристалл теряет еще некоторое количество воды, упругость пара увеличивается и ртуть опускается ниже. Наоборот, при понижении температуры часть воды снова вступает в соединение с солью, упругость пара уменьшается и ртуть поднимается.

Таким образом разложение медного купороса на безводную соль и воду представляет собой обратимый процесс, ведущий в замкнутом пространстве к состоянию равновесия:



При каждой температуре этому состоянию равновесия отвечает определенная упругость образовавшегося водяного пара, которая называется упругостью пара кристаллогидрата. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной соли, как и следует ожидать согласно принципу Ле-Шателье, так как разложение кристаллогидрата сопровождается поглощением тепла; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

У различных кристаллогидратов упругость пара далеко не одинакова. Например, при 30° у глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  она равна 27 мм, у медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  12,5 мм, а у хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  всего 4 мм.

Атмосферный воздух всегда содержит водяные пары, обыкновенно около 60% того количества, которое необходимо для его насыщения. Те кристаллогидраты, у которых упругость пара больше упругости пара, находящегося в воздухе, постепенно теряют свою воду при обыкновенной температуре, т. е. выветриваются; таковы глауберова соль, сода и др. Но кристаллогидраты с меньшей упругостью пара не обнаруживают разложения, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха. Например, зерненный хлорид кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  употребляется для осушения газов именно потому, что у него упругость пара очень мала, и он соединяется с водяным паром, переходя в более богатый водой гидрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Процесс образования гидратов протекает с выделением тепла. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Так как первый из этих процессов эндотермический, а второй экзотермический, то общий тепловой эффект процесса растворения должен равняться алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов и может быть как положительным, так и отрицательным. Отсюда следует, что, определив отдельно теплоту растворения и общий тепловой эффект процесса растворения, можно рассчитать и теплоту гидратации.

**Пример.** При растворении 1 моля безводного хлорида кальция выделяется 17,4 ккал, а при растворении 1 моля кристаллогидрата хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  поглощается 4,3 ккал. Последняя величина, очевидно, представляет собой теплоту растворения, так как в этом случае гидратация не имеет места, поскольку растворяемое вещество уже гидратировано. Обозначив теплоту гидратации через  $Q$ , можем на основании сказанного выше написать:

$$Q - 4,3 \text{ ккал} = 17,4 \text{ ккал},$$

$$Q = 21,7 \text{ ккал}.$$

Теплота гидратации  $\text{CaCl}_2$  равна 21,7 ккал.

**72. Пересыщенные растворы.** Так как растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, то при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обыкновенно выделяется в виде кристаллов.

Однако если производить охлаждение осторожно и медленно, избегая при этом раствор от возможности попадания в него твердых частиц растворенного вещества, то выделения кристаллов не произойдут, и получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщенения при данной температуре. Такие растворы называются пересыщенными. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы, и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается.

Иногда кристаллизация начинается уже от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При этом выделяется значительное количество тепла, так что сосуд с раствором заметно нагревается. Интересно, это выделяется то тепло, которое было поглощено при растворении.

Очень легко образуют пересыщенные растворы глауберова сода, бура, гипосульфит и др.

---

## ГЛАВА XI

### СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

**73. Осмотическое давление.** Изучение свойств разведенных растворов показало, что между газообразным состоянием вещества и состоянием его в растворах существует большое сходство.

Как молекулы газа вследствие своего движения занимают наибольший объем, оказывая при этом давление на стенки сосуда, в котором газ заключен, так и молекулы растворенного вещества стремятся занять наибольший объем. Объем газа определяется размерами сосуда, а объём, в котором могут распределяться молекулы растворенного вещества, — объемом, занимаемым раствором. Если налить в цилиндр концентрированный раствор какого-нибудь вещества, например раствор сахара, а поверх него осторожно налить слой чистой воды, то постепенно молекулы сахара равномерно распределяются по всему объему жидкости. Это явление, как известно, называется *д и ф ф у з и е й*; диффузия продолжается до тех пор, пока концентрация молекул сахара не станет одинаковой во всех слоях жидкости.

Равномерное распределение молекул сахара и воды во всем объёме жидкости может происходить двумя путями — или молекулы сахара, оставляя нижний слой воды, проникают в верхний, пока их концентрация не станет всюду одинаковой, или молекулы воды проникают из верхнего слоя в нижний, пока не перемешаются равномерно с молекулами сахара. Окончательный результат, очевидно, в обоих случаях один и тот же. В действительности выравнивание концентраций идет обоими путями, т. е. происходит как движение молекул сахара в воду, так и движение молекул воды в раствор сахара.

Представим себе теперь, что вода и раствор сахара разделены пористой перегородкой, через которую могут свободно диффундировать молекулы воды, но не могут диффундировать молекулы сахара. Подобного рода «полупроницаемая» перегородка может быть получена, например, следующим образом: пористый глиняный цилиндр пропитывается сначала раствором медного купороса, а затем опускается в раствор ферроцианида калия, от этого в порах цилиндра образуется осадок ферроцианида меди и стенки цилиндра становятся полупроницаемыми.

Если в приготовленный таким образом цилиндр налить раствор сахара и погрузить цилиндр в чистую воду, то выравнивание кон-

центраций (или вернее уменьшение концентрации раствора сахара) будет осуществляться только за счет перемещения молекул воды. Последние быстрее диффундируют в раствор, чем обратно; поэтому объем раствора будет постепенно увеличиваться, а концентрация сахара в нем уменьшаться. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется осмосом.

При достаточном количестве воды переход её в раствор через полупроницаемую перегородку, строго говоря, должен продолжаться бесконечно, если этому не воспрепятствует какая-нибудь сила, действующая в противоположном направлении.

Возьмем сосуд, закрытый снизу полупроницаемой перегородкой и переходящий вверху в длинную узкую вертикальную трубку (рис. 68). Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд с чистым растворителем. Вследствие осмоса объем раствора будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное гидростатическое давление, измеряемое разностью уровней раствора и растворителя и действующее против стремления молекул растворителя проникнуть в раствор. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится.

*Сила, обуславливающая осмос, называется осмотическим давлением раствора.*

Величина осмотического давления определяется тем внешним давлением на раствор, при котором осмос прекращается<sup>1</sup>.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и особенно растительных организмов. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных в клеточном соке. Проникая в клетки, вода создает в них довольно большое давление, которое растягивает слегка оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают известной упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды сквозь оболочки клеток объем клеточного сока уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми, и растение вянет. Но стоит только начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид.

Осмос является также одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблю растений, рост клеток и многие другие явления.



Рис. 68. Осмотическое давление раствора.

<sup>1</sup> В описанном опыте мерой осмотического давления служит давление столба жидкости в вертикальной трубке.

Первые точные измерения величины осмотического давления были произведены ботаником Пфеффером и привели к установлению следующих двух законов, известных под названием законов Пфеффера.

- 1) Осмотическое давление раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.
- 2) Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре раствора.

Несколько позже (в 1886 г.) знаменитый голландский химик Вант-Гофф впервые обратил внимание на полную аналогию между этими законами и газовыми законами Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. На этой аналогии Вант-Гофф построил очень изящную теорию растворов. В основе его теории лежит идея, что растворенное вещество ведет себя так же, как и газ. Используя данные, полученные Пфеффером при его измерениях, Вант-Гофф показал, что величина осмотического давления для разведенных растворов может быть выражена уравнением, совершенно сходным с уравнением газового состояния:

$$PV = RT,$$

где  $P$  — осмотическое давление, а  $V$  — объем раствора, содержащего 1 граммолекулу растворенного вещества. При этом оказывается, что постоянная  $R$  имеет то же самое числовое значение, что и в газовом уравнении ( $0,082 \frac{\text{л. ат}}{\text{град}}$ ). Отсюда следует, что закон Авогадро также применим к разведенным растворам. И действительно, опыт показывает, что эквимолекулярные (т. е. содержащие одно и то же число молекул

в 1 л) растворы различных веществ при одинаковой температуре обладают и одинаковым осмотическим давлением. В частности, растворы, содержащие одну граммолекулу растворенного вещества в 22,4 л, обладают при  $0^\circ$  осмотическим давлением, равным 1 ат.

Таким образом осмотическое давление, подобно давлению газа, при неизменном объеме и постоянной температуре зависит только от числа растворенных молекул, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя.

Если заменить в предыдущем уравнении молекулярный объем концентрацией  $C$ , выраженной в молях на 1 л ( $V = 1/C$ ), то по-



Яков Генрих Вант-Гофф  
(1852—1911).

лучим следующее, более удобное для вычисления осмотического давления выражение:

$$F = CRT.$$

Глубокую аналогию между газами и растворами Вант-Гофф выразил в следующей наглядной форме:

*Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора (закон Вант-Гоффа).*

В этом законе и заключается сущность теории растворов Вант-Гоффа. Необходимо, однако, подчеркнуть, что несмотря на полную аналогию числовых зависимостей, механизмы газового и осмотического давлений совершенно различны.

Закон Вант-Гоффа справедлив только для разведенных растворов. В концентрированных растворах наблюдаются значительные отклонения от этого закона. Кроме того, ему не подчиняются водные растворы электролитов — веществ, проводящих в водном растворе ток, о чем подробно будет сказано в следующей главе.

Вышеуказанная зависимость между молярной концентрацией раствора и его осмотическим давлением дает возможность воспользоваться измерением последнего для определения молекулярного веса многих веществ, которые не превращаются в газообразное состояние, но легко растворяются в том или ином растворителе.

При расчетах молекулярного веса по величине осмотического давления полезно иметь в виду, что осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 1 моль растворенного вещества, может быть принято равным 22,4 ат (хотя фактически при такой концентрации раствора оно несколько больше).

**Пример 1.** Определить молекулярный вес перекиси водорода, если осмотическое давление раствора, содержащего в 200 см<sup>3</sup> 0,4 г перекиси водорода, равно 1,32 ат при 0°.

Обозначим искомый молекулярный вес через  $M$ . В 1 л нашего раствора содержится очевидно 2 г перекиси водорода. Принимая во внимание, что осмотическое давление пропорционально количеству растворенного вещества, составляем пропорцию:

$$M:2 = 22,4:1,32,$$

откуда

$$M = \frac{2 \cdot 22,4}{1,32} = 34.$$

**Пример 2.** Раствор, содержащий 3 г мочевины в 250 см<sup>3</sup>, обладает осмотическим давлением 4,84 ат при 22°. Определить молекулярный вес мочевины.

Отличие этой задачи от предыдущей заключается в том, что температура не равна 0°. Поэтому сперва приводим осмотическое давление к 0°:

$$P_0 = \frac{4,84 \cdot 273}{295} = 4,48 \text{ ат.}$$

Дальнейшее решение аналогично решению предыдущей задачи.

Обе задачи могут быть решены также и другим способом, с применением уравнения Клапейрона:  $PV = RT$ . Если отнести это уравнение не к одной грам-

молекуле, а к произвольному количеству граммов  $m$ , то, как известно (см. стр. 48), оно принимает следующий вид:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T.$$

Здесь  $V$  — объем раствора в литрах,  $m$  — количество граммов растворенного вещества и  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества. Подставляя в это уравнение данные второй задачи, получаем:

$$4,84 \cdot 0,25 = \frac{3}{M} \cdot 0,082 \cdot 295,$$

$$M = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 295}{4,84 \cdot 0,25} = 60.$$

Непосредственное измерение осмотического давления представляет довольно большие трудности, но в этом и нет настоящей необходимости. Как показал Вант-Гофф, осмотическое давление тесно связано с некоторыми другими свойствами разведенных растворов, сравнительно легко поддающимся измерению, а именно с понижением упругости пара, понижением температуры замерзания, повышением температуры кипения растворителей. Определив любую из этих величин, можно по ней рассчитать и осмотическое давление раствора. Так как все эти величины подобно осмотическому давлению изменяются пропорционально числу растворенных частиц, то они тоже могут быть использованы для определения молекулярного веса растворенных веществ.

**74. Упругость пара растворов.** При рассмотрении физических свойств воды (§ 65) мы уже говорили о том, что упругость насыщенного пара каждой жидкости является величиной постоянной для данной температуры.

Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо твердого вещества упругость пара жидкости понижается. Таким образом упругость пара раствора всегда ниже упругости пара чистого растворителя при той же температуре.

Разница между упругостью пара чистого растворителя и упругостью пара раствора называется обычно понижением упругости пара раствора.

В 1887 г. французский физик Рауль на основании многочисленных опытов с растворами различных твердых веществ и нелетучих жидкостей установил следующий закон:

*В разведенных растворах неэлектролитов при постоянной температуре понижение упругости пара пропорционально количеству вещества, растворенного в данном весовом количестве растворителя.*

Объяснение этому закону дает молекулярно-кинетическая теория. Выше мы видели, что упругость находящегося над жидкостью насыщенного пара зависит от числа молекул, испаряющихся с поверхности жидкости в единицу времени. Но в растворе часть его

свободной поверхности занята молекулами нелетучего растворенного вещества. Поэтому число молекул, покидающих поверхность раствора в единицу времени, становится меньше, чем у чистого растворителя при той же температуре, и упругость пара понижается. Например, в растворе, где число молекул растворенного вещества составляет  $\frac{1}{20}$  часть всего числа молекул, упругость пара раствора на  $\frac{1}{20}$  часть меньше упругости пара чистого растворителя.

Зависимость между понижением упругости пара и количеством растворенного вещества может быть выражена в математической форме. Обозначим упругость пара чистого растворителя через  $p$ , понижение упругости пара через  $\Delta p$ , число молей растворенного вещества через  $n$  и число молей растворителя через  $N$ . Тогда закон Рауля выразится следующим уравнением:

$$\Delta p = \frac{p \cdot n}{N}.$$

Закон Рауля может быть выведен также и теоретически из закона осмотического давления Вант-Гоффа. Не приводя здесь этого вывода полностью, покажем лишь, что упругость пара раствора должна быть ниже упругости пара чистого растворителя и что понижение упругости пара пропорционально осмотическому давлению раствора.

Представим себе замкнутый сосуд (рис. 69), разделенный в нижней его части полупроницаемой перегородкой  $ab$ . В левое колено сосуда налит чистый растворитель, в правое — раствор. Воздух из сосуда удален. Вследствие осмоса растворитель диффундирует из левого колена в правое до тех пор, пока осмотическое давление не уравновесится гидростатическим давлением столба раствора высотой  $h$ .

Обозначим упругость пара над поверхностью растворителя  $A$  через  $p$ , упругость пара над раствором у его поверхности  $B$  через  $p_1$  и, наконец, упругость пара над растворителем в точке  $C$  на уровне раствора через  $p_2$ . При всех условиях  $p_2 < p$ , так как упругость пара понижается по мере поднятия вверх, подобно тому как атмосферное давление понижается на горных высотах.

Посмотрим теперь, каково должно быть соотношение между упругостью пара у поверхности чистого растворителя ( $p$ ) и упругостью пара у поверхности раствора ( $p_1$ ) при равновесии. Если бы  $p_1$  равнялось  $p$ , то  $p_2$  было бы меньше  $p_1$ . В таком случае пар стал бы переходить от  $B$  к  $C$  и здесь стал бы конденсироваться (так как на всех уровнях пар насыщен). При этом уровень жидкости в левом колене стал бы подниматься, а в правом опускаться. В то же время вследствие увеличения концентрации раствора растворитель непрерывно диффундировал бы через полупроницаемую перегородку, так что система не была бы в равновесии. Очевидно, что то же самое и по-прежнему имело бы место, если бы  $p_1$  было больше  $p$ .

Итак, равновесие нашей системы возможно только при условии, что  $p_1 < p$ , т. е. упругость пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем.

На том же примере легко установить связь между упругостью пара и осмотическим давлением раствора. Действительно, при равновесии упругость пара в точках  $C$  и  $B$ , так же как и во всех точках, лежащих на одном уровне, должна быть одинакова, иначе пар непрерывно переходил бы из  $C$  в  $B$  или обратно. Но  $p_2$ , а следовательно и  $p_1$  меньше  $p$  на вес столба пара высотой  $h$ , производящего давление на  $1 \text{ см}^2$ . Таким образом понижение упругости пара пропорционально высоте  $h$ , измеряющей величину осмотического давления, а стало быть пропорционально осмотическому давлению раствора.

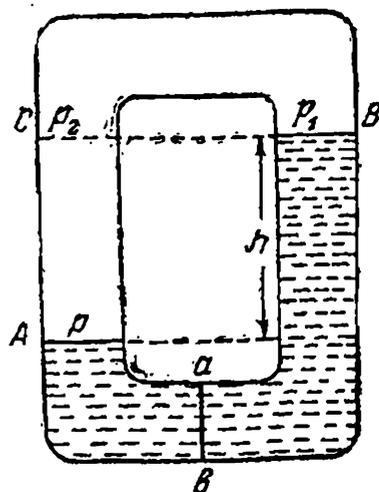


Рис. 69. Соотношение между упругостью пара и осмотическим давлением раствора.

понижения упругости пара раствора можно пользоваться для определения молекулярного веса веществ. Однако на практике обычно применяется (обный метод, основанный на измерении понижения или повышения точки кипения раствора. е и кипение растворов. Все чистые вещества характеро определенными температурами или точками пения. Так, чистая вода при нормальном атмоси замерзает при  $0^{\circ}$  и кипит при  $100^{\circ}$ ; бензол за, а кипит при  $80^{\circ}$  и т. д. Указанные температуры зменными до тех пор, пока вся жидкость не за- превратится в пар.

т дело с растворами. Присутствие растворенного ает точку кипения и понижает точку замерзания ем сильнее, чем концентрированное раствор. Пээ- замерзают при более низких, а кипят при более турах, чем чистые растворители<sup>1</sup>.

азать, что этот факт является прямым следствием ости пара растворов.

всякая жидкость начинает кипеть при такой тем- горой упругость ее пара достигает величины внеш- (например, вода под давлением 1 ат кипит при  $100^{\circ}$  той температуре упругость водяного пара как раз ;если же растворить в воде какое-нибудь вещество, пара понизится. Чтобы довести упругость пара по- ра до 760 мм, очевидно нужно нагреть раствор ода следует, что точка кипения раствора всегда ки кипения чистого растворителя.

ания раствора должна лежать ниже, чем у чисто-

Дело в том, что точка замерзания есть та темпе- рой одновременно могут существовать твердая и ного вещества (стр. 175). Однако для этого необ- пругости пара твердой и жидкой фазы были оди- иначе пар будет переходить от одной фазы к дру- исчезновения той из них, над которой упругость Эд и вода могут неограниченно долго существовать а при  $0^{\circ}$  именно потому, что при  $0^{\circ}$  упругость мм) равна упругости пара воды. Эта темпера- точкой замерзания чистой воды.

возьмем не чистую воду, а какой-нибудь раствор, пара при  $0^{\circ}$  будет меньше 4,6 мм; поэтому лед, кой раствор, быстро тает. Одновременное суще- и раствора будет возможно только при темпера- менно при такой, при которой упругости их паров ругими словами, раствор будет замерзать при бо- температуре, чем чистый растворитель.

ношения становятся особенно ясными, если изо-

льнейшем имеются в виду растворы твердых веществ : жидкостей.

бразить их графически, начертив кривые изменения упругости паров с температурой. На рис. 70 линия  $aa_1$  изображает кривую упругости пара чистой воды, а линия  $bb_1$  — кривую упругости пара раствора. Так как при любой температуре упругость пара раствора меньше упругости пара чистой воды, то линия  $bb_1$  лежит ниже линии  $aa_1$ . Чтобы определить по этому графику температуры кипения воды и раствора при каком-нибудь давлении, например при 760 мм, проведем из соответствующей точки оси ординат прямую, параллельную оси абсцисс. Из точек  $a_1$  и  $b_1$  пересечения этой прямой с кривыми упругости пара опустим перпендикуляры на ось абсцисс. Температуры  $T$  и  $T_1$  будут отвечать точкам кипения воды и раствора, так как при этих температурах упругости их паров одинаковы. Мы видим, что точка кипения раствора  $T_1$  лежит выше точки кипения чистой воды  $T$ .

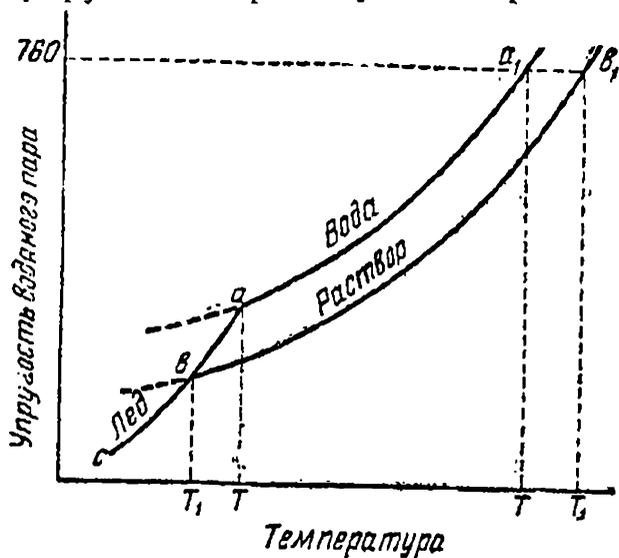


Рис. 70. Кривые упругости паров воды, льда и раствора.

На том же рисунке линия  $ac$  изображает кривую упругости пара льда. Мы уже говорили, что при температуре замерзания упругости паров твердой и жидкой фазы растворителя или твердого растворителя и раствора должны быть одинаковы. Этому условию отвечают точки  $a$  и  $b$  пересечения кривых  $aa_1$  и  $bb_1$  с кривой  $ac$ .

Температуры замерзания воды и раствора определяются как проекции точек  $a$  и  $b$  на ось абсцисс. В этом случае, как видно из рисунка, температуры  $T$  и  $T_1$  расположены в обратном порядке, т. е. температура замерзания раствора ниже температуры замерзания воды.

При замерзании разведенных растворов сперва выделяется в твердом виде чистый растворитель, например в случае водного раствора чистый лед. Так как по мере выделения льда концентрация остающегося раствора увеличивается, то температура замерзания не остается постоянной, а постепенно понижается<sup>1</sup>. Однако выделение льда и понижение температуры замерзания происходят лишь до тех пор, пока концентрация раствора не достигнет некоторой определенной для данного вещества величины. Тогда весь раствор застывает в сплошную массу, которая под микроскопом оказывается состоящей из тонких прослоек льда и растворенного вещества в твердом виде. Такая масса получила название эвтектики. Температура, при которой происходит ее образование, называется эвтектической температурой, а соответствующая концентрация раствора — эвтектической концентрацией.

<sup>1</sup> Поэтому точкой замерзания раствора считается та температура, при которой начинается выделение твердой фазы.

Возьмем, например, 10%-ный раствор поваренной соли и будем его охлаждать. Первое появление кристаллов льда наблюдается около  $-7^{\circ}$ . По мере выделения льда концентрация падает все ниже и ниже. Наконец, когда концентрация NaCl достигнет 24,42%, весь раствор застывает в сплошную белую массу — эвтектику. Это происходит при температурѣ  $-21,2^{\circ}$ , которая и является таким образом эвтектической температурой для раствора поваренной соли.

Аналогичная картина наблюдается при охлаждении насыщенных растворов, т. е. таких, концентрация которых выше эвтектической. Разница только в том, что при охлаждении сперва выделяется растворенное вещество в

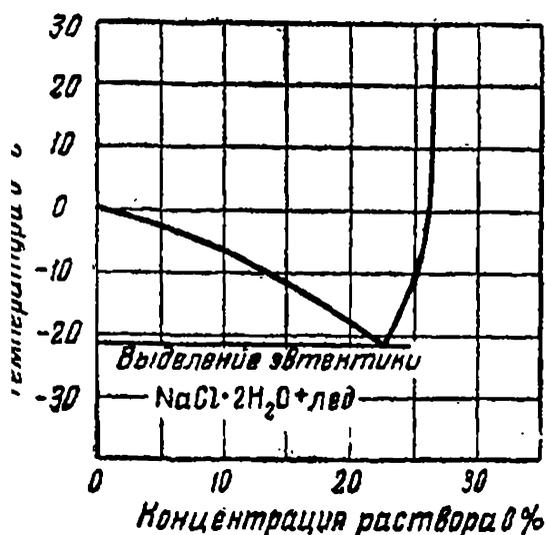


Рис. 71. Кривая замерзания раствора поваренной соли.

твердом виде. Например, из насыщенного при  $+20^{\circ}$  раствора поваренной соли, содержащего 26,4% NaCl, при охлаждении выделяется соль. По мере выделения соли концентрация раствора уменьшается, и, когда она становится равной 24,42%, происходит образование эвтектики (при температуре  $-21,2^{\circ}$ ). Таким образом при охлаждении всякого насыщенного раствора после выделения некоторого количества кристаллов в конце концов образуется эвтектика.

На рис. 71 изображена кривая замерзания растворов поваренной соли различной концентрации. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации температура замерзания понижается.

Самой низкой точкой кривой отвечает эвтектическая температура  $-21,2^{\circ}$  и эвтектическая концентрация 24,42% NaCl. При дальнейшем увеличении концентрации температура замерзания (т. е. температура, при которой начинается выделение твердой фазы) снова повышается, но теперь из раствора выделяется в твердом виде уже не вода, а поваренная соль.

Эвтектическая температура является самой низкой из всех возможных температур замерзания растворов данного вещества. Для различных веществ она весьма различна. Так, например, для калийной селитры эвтектическая температура всего  $-2,9^{\circ}$  (при эвтектической концентрации 10,9%  $\text{KNO}_3$ ), для поваренной соли  $-21,2^{\circ}$ , для хлорида кальция  $-55^{\circ}$ , для серной кислоты  $-75^{\circ}$  и т. д.

Низкой эвтектической температурой поваренной соли объясняется таяние льда, посыпанного солью. Лед и соль не могут существовать вместе при температуре выше  $-21,2^{\circ}$ ; поэтому при смешивании с солью лед сейчас же начинает плавиться. Так как при плавлении льда поглощается большое количество тепла, то этим обстоятельством пользуются для получения низких температур (охлаждающие смеси). Еще более низкая температура полу-

чается при смешивании льда с хлоридом кальция. Понятно, что таким путем нельзя получить температуру ниже эвтектической.

Подобно тому как при замерзании разведенных растворов выделяющаяся твердая фаза состоит из чистого растворителя, так и при кипении растворов твердых веществ в жидкостях образующиеся пары тоже состоят из чистого растворителя. Поэтому по мере выкипания жидкости концентрация раствора увеличивается и точка кипения повышается до тех пор, пока раствор не делается насыщенным и не начнется кристаллизация. Раз только началась кристаллизация, концентрация раствора перестает изменяться и точка кипения остается постоянной.

С количественной стороны явления замерзания и кипения растворов были изучены Раулем, который экспериментальным путем установил следующие положения, известные под названием законов Рауля:

1. *Понижение точки замерзания пропорционально количеству вещества, растворенного в данном весовом количестве растворителя.*

Так, например, раствор, содержащий в 100 г воды 5 г сахара, замерзает при  $-0,27^\circ$ , содержащий 10 г — при  $-0,54^\circ$  и т. д.

2. *Эквимолекулярные количества различных веществ, будучи растворены в одном и том же весовом количестве данного растворителя, понижают его точку замерзания на одно и то же число градусов.*

Например, при растворении одной граммолекулы сахара (342 г) в 1000 г воды температура понижается на  $1,86^\circ$ . Такое же понижение дает граммолекула глюкозы (180 г), граммолекула перекиси водорода (34 г) и т. д.

Таким образом понижение температуры, вызываемое растворением 1 граммолекулы вещества в 1000 г растворителя (молекулярное понижение), есть величина постоянная для данного растворителя. Она называется криоскопической<sup>1</sup> константой растворителя. У различных растворителей криоскопические константы различны. Ниже приводим некоторые из них.

#### Криоскопические константы

Вода . . . . .	$1,86^\circ$	Бензол . . . . .	$5^\circ$
Уксусная кислота .	$3,9^\circ$	Нафталин . . . . .	$6,9^\circ$

Совершенно аналогичные законы были установлены Раулем и в отношении повышения точек кипения. Молекулярное повышение точки кипения, т. е. повышение, вызываемое растворением 1 грам-

<sup>1</sup> От греч. *krios*—холод, *skopeo*—смотрю.

молекулы вещества в 1000 г растворителя, называется эбулиоскопической<sup>1</sup> константой растворителя.

### Эбулиоскопические константы

Вода . . . . .	0,52°	Бензол . . . . .	2,57°
Эфир . . . . .	2,12°	Хлороформ . . . . .	3,88°

Законы Рауля применимы с теми же ограничениями, о которых мы говорили в связи с законом Вант-Гоффа: концентрированные растворы и растворы электролитов обнаруживают большие отклонения от этих законов.

Теоретическое обоснование законов Рауля было дано Вант-Гоффом, который указал их связь с законом осмотического давления и вывел уравнения, позволяющие вычислять осмотическое давление по понижению точки замерзания или по повышению точки кипения.

На законах Рауля основаны очень удобные методы определения молекулярных весов растворенных веществ. Для определения берут навеску исследуемого вещества, растворяют ее в некотором количестве растворителя и устанавливают вызванное ею понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения. По этим данным легко рассчитать молекулярный вес растворенного вещества, если известна криоскопическая или эбулиоскопическая константа растворителя. Обратное, зная молекулярный вес растворяемого вещества, таким же путем можно определить криоскопическую или эбулиоскопическую константу. При расчетах удобно пользоваться следующими формулами, непосредственно вытекающими из законов Рауля:

$$\Delta t = \frac{K \cdot g}{M} \text{ и } M = \frac{K \cdot g}{\Delta t},$$

где  $\Delta t$  — понижение точки замерзания (или повышение точки кипения) растворителя,  $K$  — криоскопическая (или эбулиоскопическая) константа,  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества, и  $g$  — число граммов растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

Метод определения молекулярного веса по понижению точки замерзания растворителя называется криоскопическим, а по повышению точки кипения — эбулиоскопическим.

Оба метода имеют обширное приложение к химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные веса самых разнообразных веществ. Пользуясь в качестве растворителей металлами и растворяя в них металлы же, удалось, между прочим, определить по понижению точки затвердевания молекулярные веса многих металлов.

<sup>1</sup> От лат. *ebullire* — выкипать.

Ниже приведены примеры расчетов, основанных на законе Рауля.

**Пример 1.** При растворении 5 г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на  $0,506^\circ$ . Криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$ . Определить молекулярный вес глицерина.

Находим, сколько граммов глицерина приходится на 1000 г воды в нашем растворе:

$$g = \frac{5 \cdot 1000}{200} = 25 \text{ г.}$$

Подставляя имеющиеся данные в приведенную выше формулу, находим молекулярный вес глицерина:

$$M = \frac{1,86 \cdot 25}{0,506} = 92.$$

**Пример 2.** Раствор, содержащий 8 г нафталина  $C_{10}H_8$  в 50 г эфира, кипит при  $37,65^\circ$ , тогда как температура кипения чистого эфира равна  $35^\circ$ . Определить эбулиоскопическую константу эфира.

Молекулярный вес нафталина  $C_{10}H_8$  равен 128. В растворе на 1000 г эфира приходится  $\frac{8 \cdot 1000}{50} = 160$  г нафталина. Температура кипения эфира повысилась на  $37,65^\circ - 35^\circ = 2,65^\circ$ .

Подставляя эти данные в расчетную формулу, находим:

$$K = \frac{2,65 \cdot 128}{160} = 2,12^\circ.$$

---

## ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

76. Неподчинение растворов кислот, оснований и солей законам Вант-Гоффа и Рауля. В предыдущей главе мы познакомились с теорией растворов Вант-Гоффа, объясняющей важнейшие свойства разведенных растворов, исходя из аналогии между растворами и газами. Все выводы этой теории блестяще подтверждались результатами экспериментальных исследований, производившихся с растворами очень многих веществ. Лишь одна категория растворов не подчинялась установленным закономерностям. Это были растворы обыкновенных солей, а также растворы большинства кислот и растворимых оснований. Свойства этих растворов во всех отношениях противоречили теории Вант-Гоффа. Их осмотическое давление, вычислявшееся по понижению упругости пара или понижению точек замерзания и повышению точек кипения, неизменно оказывалось значительно бóльшим, чем требовала теория. Наоборот, молекулярные веса, определенные на основании измерения тех же величин, всегда получались меньше истинных.

Приведем примёр. При растворении 1 г поваренной соли в 100 г воды температура замерзания понижается на  $0,617^\circ$ . Так как криоскопическая константа для воды равна  $1,86^\circ$ , то, вычисляя отсюда молекулярный вес поваренной соли, находим:

$$M = \frac{1,86 \cdot 10}{0,617} = 30,1.$$

В действительности молекулярный вес поваренной соли 58,5, т. е. почти вдвое больше. Наоборот, если по правильному молекулярному весу рассчитать, насколько должна понизиться температура замерзания в данном случае, то получим:

$$\Delta t = \frac{1,86 \cdot 10}{58,5} = 0,318^\circ.$$

Таким образом наблюдаемое понижение температуры почти вдвое больше теоретического. А так как понижение температуры замерзания пропорционально осмотическому давлению, то, следовательно, и осмотическое давление указанного раствора больше «нормального», предусматриваемого теорией Вант-Гоффа. Такое же отклонение от теории обнаруживают и растворы других солей, а также растворы большинства кислот и оснований.

Как мы уже знаем (стр. 191), величина осмотического давления выражается согласно теории Вант-Гоффа следующим уравнением:

$$P = CRT.$$

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент  $i$ , показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше нормального:

$$P = iCRT.$$

Коэффициент  $i$  определялся для каждого раствора экспериментальным путем или по понижению упругости пара или по понижению точки замерзания и повышению точки кипения. Так как все эти величины пропорциональны осмотическому давлению, то, установив, во сколько раз та или иная из них больше вычисленной теоретически, тем самым узнавали, во сколько раз осмотическое давление раствора больше нормального.

Обозначим через  $P'$  осмотическое давление раствора,  $\Delta t'_{кип}$  — повышение точки кипения,  $\Delta t'_{зам}$  — понижение точки замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через  $P$ ,  $\Delta t_{кип}$  и  $\Delta t_{зам}$  — значения тех же величин, вычисленные теоретически по молярной концентрации раствора. Тогда коэффициент  $i$  выразится следующими отношениями:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{кип}}{\Delta t_{кип}} = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}}.$$

Ниже приведены значения коэффициента  $i$ , найденные Вант-Гоффом для 0,25  $N$  растворов некоторых солей по понижению их точек замерзания (табл. 15).

Таблица 15

Соль	Понижение точки замерзания		$i = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}}$
	вычисленное по формулам Рауля $\Delta t_{зам}$	наблюдаемое $\Delta t'_{зам}$	
KCl	0,372	0,673	1,81
KNO <sub>3</sub>	0,372	0,664	1,78
MgCl <sub>2</sub>	0,186	0,519	2,79
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,186	0,461	2,48

Из табл. 15 видно, что величина  $i$  различна для различных солей. Кроме того, оказалось, что она растет с разведением, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Напримёр, у всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосновными кислотами, при до-

статочном разведении их растворов  $i$  становится равным 2, у солей, образованных двухвалентными металлами и теми же кислотами,— равным 3 и т. д.

Итак кислоты, основания и соли, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ.

Как же объяснить это явление, не впадая в противоречие с теорией Вант-Гоффа?

Укажем прежде всего, что аналогичное явление приходится наблюдать у некоторых газов или веществ, находящихся в газообразном состоянии. Например, пары хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , пентахлорида фосфора  $\text{PCl}_5$ , иода и других веществ при нагревании в закрытом сосуде обнаруживают более высокое давление, чем следует по закону Гей-Люссака. Наоборот, молекулярный вес их, вычисленный на основании определения плотности пара, оказывается ниже теоретического.

У газообразных веществ это явление легко объясняется диссоциацией (стр. 157). Если, положим, каждая молекула  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разложится на две молекулы —  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , то понятно, что при неизменном объеме давление, зависящее от числа частиц, должно увеличиться вдвое. При неизменном же давлении объем газа должен возрасти вдвое, а следовательно, плотность должна вдвое уменьшиться. При неполной диссоциации, когда только часть молекул подверглась разложению, давление будет иметь некоторую среднюю величину.

Естественно предположить, что и в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества распадаются на какие-то более мелкие частицы. А так как осмотическое давление зависит не от весового количества растворенного вещества, но лишь от числа частиц, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением числа частиц оно тоже увеличивается.

Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. молодым шведским ученым Аррениусом и легло в основу его знаменитой теории объясняющей поведение кислот, оснований и солей в водных растворах.

К этой теории Аррениус пришел путем изучения электропроводности растворов.

**77. Электропроводность растворов.** Все вещества по отношению к электрическому току могут быть разбиты на 2 класса — проводники и непроводники, или изоляторы. Хорошими проводниками тока являются прежде всего металлы, затем уголь, графит, мышьяк и некоторые другие простые вещества. Но кроме



Сванте Аррениус  
(1859—1927)

них способностью проводить ток обладают водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавленные кислоты, основания и соли. Растворы тех же веществ в других жидкостях в большинстве случаев тока не проводят, зато и осмотическое давление их оказывается нормальным. Точно так же не проводят тока водные растворы сахара, спирта, глицерина и другие растворы с нормальным осмотическим давлением.

Различное отношение веществ к электрическому току легко иллюстрировать следующими простыми опытами.

Соединим провода, идущие от осветительной сети, с двумя угольными или металлическими электродами. В один из проводов включим электрическую лампочку, позволяющую грубо судить о наличии тока в цепи. Погрузим теперь свободные концы электродов в сухую поваренную соль или безводную сернистую кислоту (рис. 72). Лампа не загорается, так как эти вещества не проводят тока, и цепь остается незамкнутой. То же самое происходит, если погрузить электроды в стакан с чистой дистиллированной водой. Но стоит только растворить в воде немного соли или прибавить к ней какой-нибудь кислоты или основания, как лампа тотчас же начинает ярко светиться. Свечение снова прекращается, если опустить электроды в раствор сахара, глицерина и т. п.

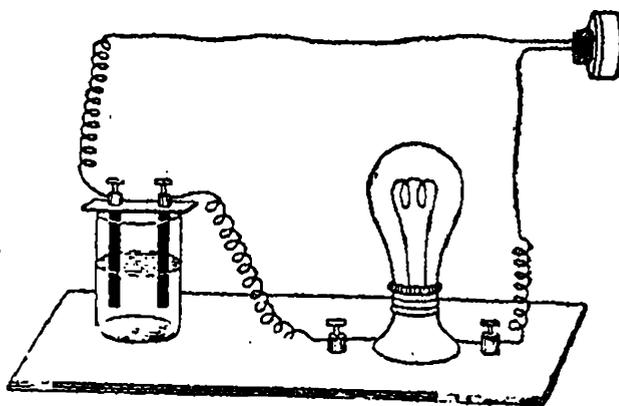


Рис. 72. Сравнение электропроводности растворов.

Таким образом среди растворов способностью проводить ток обладают преимущественно водные растворы кислот, оснований и солей. Сухие соли, безводные кислоты и основания тока не проводят; почти не проводит тока и чистая вода. Очевидно, что при растворении в воде кислоты, основания и соли подвергаются каким-то глубоким изменениям, которые и обуславливают электропроводность полученных растворов.

Проведение тока растворами существенно отличается от проведения тока металлическими проводниками. В то время как металлические проводники только нагреваются током, но вещество их никаким химическим изменениям не подвергается, в растворах ток вызывает химические изменения. Эти изменения происходят у электродов, через которые ток входит и выходит из раствора, и состоят в том, что из раствора выделяются составные части растворенного вещества.

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, получили название электролитов. Электролитами являются кислоты, основания и соли.

Химический процесс, происходящий при пропускании тока сквозь раствор электролита, называется электролизом. Исследуя продукты, выделяющиеся у электродов при электролизе

кислот, оснований и солей, установили, что у катода всегда выделяются металлы или водород, а у анода—кислотные остатки или гидроксильные группы, которые затем подвергаются дальнейшим изменениям. Таким образом непосредственными продуктами электролиза оказываются те же составные части кислот, оснований и солей, которые при реакциях обмена, не изменяясь, переходят из одной молекулы в другую.

Все эти факты имели немаловажное значение при разработке теории, объясняющей состояние электролитов в водных растворах.

**78. Теория электролитической диссоциации.** В 1887 г. появилась статья Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ».

В этой статье Аррениус, приводя результаты своих исследований по электропроводности растворов, обращает внимание на тесную связь между способностью растворов проводить ток и неподчинением тех же растворов законам Рауля и Вант-Гоффа.

Как мы уже видели, далеко не все растворы проводят электрический ток. Этой способностью обладают почти исключительно водные растворы кислот, оснований и солей. С другой стороны, эти же растворы отличаются чрезмерно высоким осмотическим давлением, которое тем больше отклоняется от нормального, чем лучше раствор проводит ток.

Аррениус показал, что, измерив электропроводность раствора, можно рассчитать величину его осмотического давления, а следовательно, и поправочный коэффициент  $i$  для данного раствора. И действительно, величины  $i$ , выведенные им из электропроводности, очень близко совпали с величинами, найденными Вант-Гоффом для тех же растворов иными методами.

Сопоставляя эти факты, Аррениус приходит к заключению, что они вызываются одной и той же причиной. Таковой по мнению Аррениуса является диссоциация молекул электролитов на заряженные электричеством части, которые он назвал ионами<sup>1</sup>. От этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, и осмотическое давление, с другой стороны, образовавшиеся ионы сообщают раствору способность проводить ток.

Предположения, высказанные Аррениусом в упомянутой статье, были им развиты в дальнейшем в стройную теорию, получившую название теории электролитической диссоциации или ионной теории.

Эта теория оказалась одной из самых плодотворных в химии. Подобно атомно-молекулярной теории она оказала огромное влияние на развитие химии и смежных с нею дисциплин, объединив целый ряд далеко отстоящих друг от друга явлений и осветив их с одной общей точки зрения.

Содержание теории Аррениуса сводится к следующим основным положениям:

<sup>1</sup> Термин этот впервые был применен Фарадеем, но имел несколько иное значение.

1. Молекулы электролитов при растворении в воде в большей или меньшей степени распадаются на ионы, т. е. атомы или группы атомов, заряженные электричеством. Каждое вещество образует два рода ионов — одни заряженные положительно, другие отрицательно. У кислот, оснований и солей положительно заряженными ионами являются атомы водорода и металлов, а отрицательно заряженными — кислотные и водные остатки. Например, молекула поваренной соли  $\text{NaCl}$  распадается на положительно заряженный ион натрия и отрицательно заряженный ион хлора; молекула азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  — на положительно заряженный ион водорода и отрицательно заряженный ион  $\text{NO}_3^-$  и т. д.

Сумма положительных зарядов, получаемых ионами одного рода, равна сумме отрицательных зарядов ионов другого рода, вследствие чего весь раствор в целом остается электрически нейтральным.

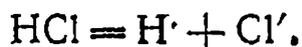
2. Ионы, отличаясь от нейтральных атомов или молекул наличием электрического заряда, обладают и совершенно иными свойствами. Так, например, ионы водорода совсем не похожи на обыкновенный газообразный водород: последний почти не растворим в воде, а ионы водорода могут содержаться в растворе в очень большом количестве; ионы натрия не действуют на воду, тогда как металлический натрий бурно реагирует с водой с образованием едкого натра; ионы хлора не имеют ни запаха, ни цвета, ни других свойств газообразного хлора; ионы  $(\text{SO}_4)^{-}$  могут существовать только в растворах, пока они заряжены отрицательно, нейтральные молекулы такого состава неизвестны; то же можно сказать о гидроксильных ионах и многих других.

3. При пропускании через раствор электрического тока ионы начинают перемещаться в нем по двум противоположным направлениям: положительно заряженные ионы направляются к отрицательно заряженному катоду, отрицательные ионы, наоборот, двигаются к положительному электроду — аноду. Ионы, перемещающиеся к катоду, получили название катионов, а перемещающиеся к аноду — анионов. Достигнув электродов, ионы отдают им свои заряды, а вместе с тем и теряют свои характерные свойства, обусловленные присутствием этих зарядов, превращаясь в нейтральные атомы или группы атомов. Последние или выделяются из раствора как таковые или подвергаются дальнейшим изменениям, образуя новые вещества.

Таковы основные положения теории Аррениуса. Существенно важным в этой теории является утверждение, что разложение молекул на ионы происходит не под влиянием тока, как думали раньше, но уже при растворении электролита в воде. Свободные ионы имеются во всяком растворе, способном проводить ток, независимо от того, производится ли электролиз такого раствора или нет; действие же тока на раствор заключается лишь в перемещении ионов к электродам, где они разряжаются.

Распад молекул электролитов на ионы получил название электролитической диссоциации или ионизации

и изображается обычными химическими уравнениями, в которых слева пишут формулы распадающихся молекул, а справа — образующиеся из них ионы. Заряды этих находящихся в растворе свободных ионов мы будем обозначать знаками  $\cdot$  и  $\prime$ , сохранив обозначения  $+$  и  $-$  для ионов, связанных в молекулах различных веществ, кристаллах солей, радикалах и т. д. Например, диссоциация молекул  $\text{HCl}$  на ионы выразится следующим уравнением:



Что в растворах электролитов действительно существуют положительно и отрицательно заряженные ионы, может быть непосредственно доказано опытом.

Запаянная трубка с раствором иодида калия  $\text{KI}$  закрепляется на вращающемся диске (рис. 73). В концы трубки впаяны платиновые проволочки, к которым прикреплены платиновые электроды. Наружные концы проволок при помощи особого приспособления соединяются с чувствительным вольтметром. При быстром вращении диска стрелка вольтметра заметно отклоняется, указывая на появление разноименных зарядов у электродов  $a$  и  $b$ . При этом оказывается, что внешний конец трубки заряжается отрицательно, внутренний же положительно.

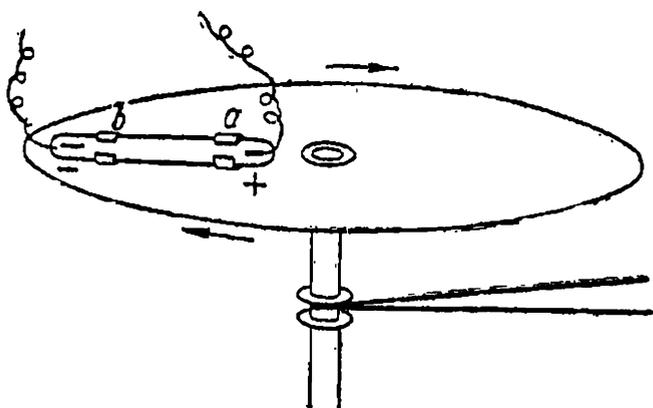


Рис. 73. Доказательство присутствия ионов в растворе электролита.

При этом оказывается, что внешний конец трубки заряжается отрицательно, внутренний же положительно.

Очевидно, что отрицательно заряженные ионы иода как более тяжелые отбрасываются с большей силой и потому на большее расстояние от оси вращения, чем более легкие ионы калия, заряженные положительно. Поэтому на внешнем конце трубки оказывается больше ионов иода, чем калия, и этот конец заряжается отрицательно. Наоборот, на внутреннем конце, где больше ионов калия, появляется положительный заряд.

При таком же опыте с раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  внешний конец трубки, где скопляются более тяжелые ионы серебра, заряжается положительно, а внутренний — отрицательно.

Эти опыты являются лучшим доказательством действительного существования в растворах электролитов противоположно заряженных ионов.

Присутствием ионов в растворах электролитов легко объясняются те ненормальные осмотические явления, о которых мы говорили в начале этой главы. В качестве примера мы привели осмотическое давление разведенного раствора поваренной соли, которое оказывается почти вдвое больше вычисленного по теории. Теперь нам нетрудно будет понять, почему это происходит. Молекула поваренной соли распадается в растворе на два иона

( $\text{NaCl} = \text{Na}^{\cdot} + \text{Cl}^{\cdot}$ ). Если все находящиеся в растворе молекулы диссоциируют на ионы, то число образовавшихся ионов будет вдвое больше числа взятых молекул, а так как осмотическое давление зависит не от природы находящихся в растворе частиц, а только от числа их, то оно тоже должно увеличиться вдвое.

Точно так же в очень разведенных растворах хлорида бария, молекулы которого распадаются на три иона ( $\text{BaCl}_2 = \text{Ba}^{\cdot} + 2\text{Cl}^{\cdot}$ ), осмотическое давление оказывается втрое больше нормального, так как число частиц при полной диссоциации всех молекул возрастает втрое.

Таким образом теория Аррениуса дала возможность объяснить особенность водных растворов электролитов, противоречащую с первого взгляда закону Вант-Гоффа, как раз с точки зрения этого закона.

**79. Механизм прохождения тока через растворы.** По современным воззрениям электрический ток в металлических проводниках — это поток электронов, передвигающихся от катода источника тока к аноду.

Источник тока, например гальванический элемент, представляет собой прибор, в котором на отрицательном полюсе накапливается больше электронов, чем на положительном, отчего на катоде создается как бы некоторое давление электронов. Если соединить полюсы элемента металлической проволокой, то под влиянием этого давления электроны начинают передвигаться по проволоке от катода к аноду так же, как газ переходит от места, где давление больше, туда, где давление меньше. Убыль электронов у катода сейчас же пополняется за счет источника тока, вследствие чего происходит непрерывная циркуляция электронов в проводнике. Источник тока действует подобно насосу, который засасывает электроны через анод и снова выталкивает их в проводник через катод.

Если разрезать проволоку, то один конец ее зарядится отрицательно, так как на нем накопится некоторый избыток электронов, а другой, вследствие недостатка электронов, зарядится положительно; на этом движение электронов от катода к аноду прекратится.

Положим теперь, что в раствор электролита, например в раствор  $\text{HCl}$ , опущены два электрода, соединенные с полюсами источника тока и, следовательно, заряженные — один положительно, другой отрицательно. Вода сама по себе не проводник, и электроны не могут перемещаться в ней, как в проволоке, от катода к аноду; но находящиеся в растворе ионы, притягиваясь к электродам, тотчас же начинают передвигаться по двум противоположным направлениям: положительные ионы двигаются к катоду, отрицательные к аноду (рис. 74). Достигая катода, положительные ионы получают от него недостающие им электроны и становятся нейтральными атомами. Одновременно с этим отрицательные ионы отдают аноду свои «лишние» электроны, тоже пере-

ходя в нейтральные атомы или остатки молекул. равному удалению электронов с катода и поступ поддерживается движение электронов в провод: полюсы элёмента с электродами. В самом же ра не электроны, а положительно и отрицательно з: Последние как бы переносят электроны через ра к аноду, хотя в действительности анионы отда

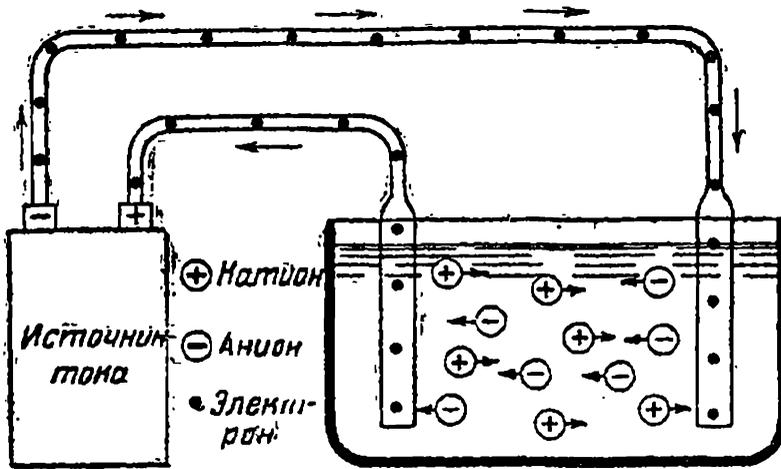


Рис. 74. Механизм прохождения тока через раствор.

Движение ионов при прохождении тока сквоз быть обнаружено на опыте. Для этой цели ос соли, ионы которых окрашены. Возьмем, наприме медного купороса. Окраска этого раствора не писана наличием в нем ионов  $SO_4^{2-}$ , так как мно держащие эти ионы, бесцветны (например,  $Na_2SO_4$ ,  $ZnSO_4$  и др.). Разведенные же растворы медных солей имеют синий цвет, из чего приходится заключить, что синяя окраска зависит от присутствия ионов меди (точнее их гидратов — см. следующий параграф).

Чтобы наблюдать движение этих ионов, в U-образную трубку (рис. 75) наливают раствор медного купороса в теплой воде, содержащий немного агарагара (органическое вещество, получаемое из морских водорослей). Повтор превращается в студень, не препятствующий заметно движению ионов. Поверх этого студня вки наливают бесцветный раствор какой-нибудь  $KNO_3$ , к которому тоже прибавлен агар-агар.

При пропускании тока синие ионы меди напр

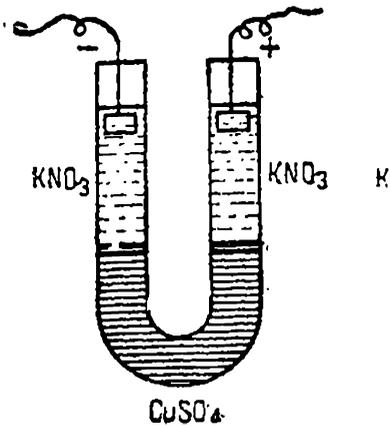


Рис. 75. Движение ионов при прохождении тока через раствор.

пательному электроду и постепенно окрашивают бесцветный слой агар-агара в левом колене трубки снизу вверх в синий цвет. В то же время в правом колене трубки граница между синим и бесцветным растворами опускается (рис. 76).

Перемещение ионов происходит с различной скоростью, зависящей кроме природы ионов также от температуры и от напряжения тока. Чем выше температура и чем больше напряжение тока, тем быстрее движутся ионы. Наибольшей скоростью движения обладают ионы водорода, но все же и они перемещаются очень медленно, всего лишь на 0,2 см в минуту при температуре 18° и падении напряжения в 1 V на 1 см. Скорости некоторых других ионов при тех же условиях выражаются следующими цифрами:  $\text{OH}'$ —0,11 см/мин,  $\text{Na}'$ —0,027 см/мин,  $\text{Cl}'$ —0,0415 см/мин,  $\text{NO}_3'$ —0,039 см/мин.

**80. Процесс диссоциации.** Когда Аррениус создавал свою теорию электролитической диссоциации, атомы еще считались простейшими неделимыми частицами материи. Представление о сложной структуре атомов возникло значительно позже. Поэтому в то время трудно было понять, откуда появляются электрические заряды у частиц, образующихся при диссоциации электронейтральных молекул, и почему такой диссоциации подвергаются только молекулы кислот, оснований и солей. Но с развитием учения о строении атомов и молекул оказалось возможным объяснить все эти явления.

В настоящее время мы знаем, что многие электролиты даже в твердом виде состоят из ионов. В гл. VII при рассмотрении внутреннего строения кристаллов было указано, что кристаллы большинства солей построены не из молекул, а из отдельных положительно и отрицательно заряженных ионов, закономерно расположенных в узлах кристаллической решетки и удерживаемых в таком положении силами электростатического притяжения. Аналогичное строение имеют, повидимому, и твердые основания, а также может быть и некоторые кислоты в твердом состоянии. Естественно, что при растворении этих электролитов в воде ионы должны переходить в раствор один за другим как самостоятельные единицы, а не в виде нейтральных молекул, диссоциирующих только в растворе. И если мы в таких случаях все-таки говорим о диссоциации молекул на ионы, то лишь условно, рассматривая весь кристалл как одну гигантскую молекулу.

Самый процесс распада кристаллов на отдельные ионы протекает, повидимому, следующим образом.

Молекулы воды обладают полярностью, т. е. представляют собой, так называемые диполи. Когда кристалл какой-нибудь соли, например хлорида калия, попадает в воду, то расположенные у его поверхности ионы начинают притягивать к себе диполи воды (рис. 77). К ионам калия диполи воды будут притягиваться своими отрицательными полюсами, к ионам хлора — положительными. Но если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы.

Эти силы будут стремиться оторвать ионы от кристалла. Поэтому голчков, испытываемых притянутыми молекулами воды со стороны других молекул, находящихся в движении, оказывается достаточно для отделения ионов и их перехода в раствор. Вслед за первым слоем ионов переходит в раствор следующий слой и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Перешедшие в раствор ионы могут остаться связанными с молекулами воды и тогда они образуют так называемые гидраты ионов. Существование таких гидратированных ионов во многих случаях доказано с несомненностью. Например, ион водорода всегда связан в растворе с одной молекулой воды, образуя

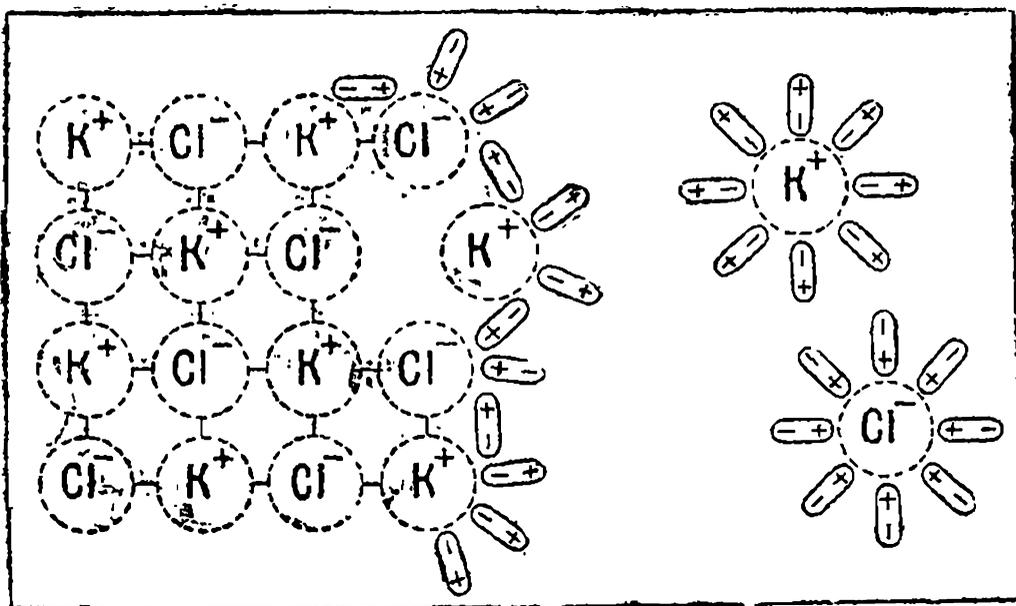


Рис. 77. Механизм растворения соли.

гидроксониевый ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Точно так же гидратированы ионы многих металлов. Таким образом в результате диссоциации образуются собственно не ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. Однако в уравнениях диссоциации ради упрощения пишут формулы ионов, а не их гидратов (или сольватов), тем более что степень гидратации ионов, т. е. число связанных с ними молекул воды, далеко не всегда известна и она может изменяться в зависимости от концентрации раствора и других условий.

В растворе ионы или их гидраты находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. Сталкиваясь друг с другом, они могут соединяться, образуя молекулы, которые тоже гидратированы и которые могут снова распадаться на ионы. Чем больше концентрация раствора, тем чаще происходят столкновения ионов. Поэтому в концентрированных растворах наряду с ионами могут находиться и недиссоциированные молекулы.

Распаду на ионы в водных растворах подвергаются не только вещества с ионными кристаллическими решетками, но и многие вещества с молекулярными решетками, если молекулы их полярны, а также свободные полярные молекулы. Примером могут служить молекулы галогеноводородов, диссоциация которых схе-

матически изображена на рис. 78. Притянувшиеся к концам полярной молекулы диполи воды как бы растягивают молекулу, вызывая расхождение ее полюсов, вследствие чего молекула из полярной превращается в ионную и затем распадается на отдельные ионы.

До сих пор мы рассматривали только диссоциацию в водных растворах. Однако кроме воды имеются и другие растворители, в которых также происходит диссоциация электролитов, хотя и в значительно меньшей степени, например муравьиная кислота,

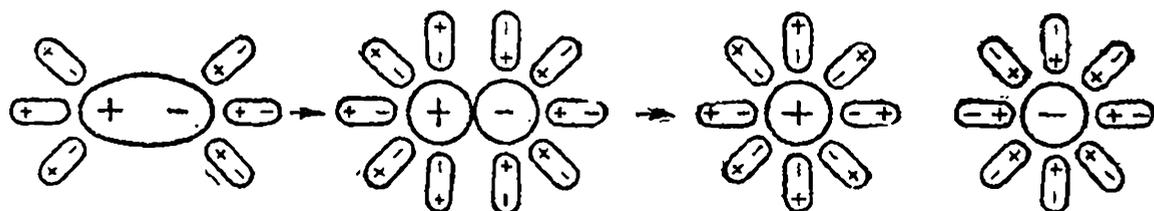


Рис. 78. Диссоциация полярных молекул в растворе.

винный спирт, ацетон. Такие растворители получили название ионизирующих. Молекулы их, как и молекулы воды, отличаются ясно выраженной полярностью. Наоборот, в неполярных или малополярных растворителях, как, например, в бензоле, эфире, сероуглероде, диссоциация на ионы не наблюдается.

Об ионизирующей способности различных растворителей легче всего судить по их диэлектрическим постоянным. Как известно, диэлектрической постоянной называется величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в пустоте. Диэлектрическая постоянная растворителя находится в тесной связи с полярностью его молекул. Высокие значения диэлектрических постоянных у некоторых жидкостей обуславливаются именно наличием больших дипольных моментов у их молекул.

В табл. 16 приведены диэлектрические постоянные некоторых важнейших растворителей при 18°.

Таблица 16

Диэлектрические постоянные

Вода . . . . .	81	Хлороформ . . . . .	5,1
Муравьиная кислота . . . . .	58	Эфир . . . . .	4,3
Винный спирт . . . . .	27	Сероуглерод . . . . .	2,6
Ацетон . . . . .	21	Бензол . . . . .	2,3

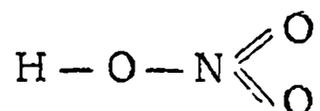
Из всех обычных растворителей наивысшей диэлектрической постоянной обладает вода, являющаяся в то же время и наилучшим ионизирующим растворителем<sup>1</sup>. Диэлектрическая постоянная

<sup>1</sup> Еще больше диэлектрическая постоянная жидкой синильной кислоты (95), которая, как и вода, обладает хорошей ионизирующей способностью, но почти не применяется в качестве растворителя вследствие ее ядовитости.

воды равна 81. Это значит, что в водных растворах силы взаимодействия между заряженными ионами в 81 раз меньше, чем силы, действующие в кристаллах. Диэлектрические постоянные таких растворителей, как эфир, бензол, сероуглерод, в которых не происходит диссоциация, очень малы. Промежуточные положения занимают диэлектрические постоянные спирта, ацетона и других слабо ионизирующих растворителей.

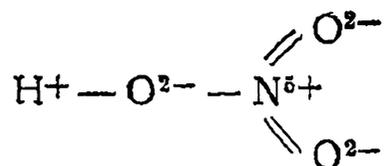
В заключение рассмотрим еще процесс диссоциации таких веществ, при растворении которых в воде образуются сложные ионы. Как мы уже знаем, различают два основных вида связи между отдельными составными частями молекулы: ионную связь и атомную связь. Последняя может в большей или меньшей степени приближаться к ионной связи вследствие смещения общей электронной пары в сторону одного из атомов (см. § 48). Понятно, что распад на ионы легче всего должен происходить по месту ионных связей. Наоборот, по месту типичных атомных связей вообще нельзя ожидать распада на ионы.

Возьмем, например, азотную кислоту, диссоциирующую в растворе на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Строение ее молекулы можно изобразить следующей формулой:



Здесь связь между водородом и кислородом или ионная, или во всяком случае приближается к ионной, так как кислород и водород — совершенно различные по своему химическому характеру элементы; связи же азота с кислородом являются атомными. Поэтому при растворении азотной кислоты в воде от молекул ее легко отщепляются ионы водорода, свободные же ионы кислорода и азота совсем не образуются, а получаются сложные ионы  $\text{NO}_3^-$ . По той же причине и молекулы других кислородных кислот отщепляют в растворе только ионы водорода, причем одновременно образуются сложные ионы кислотных остатков. У солей кислородных кислот, а также вероятно и у щелочей, сложные ионы находятся уже в самих кристаллах и только освобождаются при разрушении кристаллической решетки, не подвергаясь дальнейшей диссоциации.

К объяснению образования сложных ионов можно подойти и с другой точки зрения, принимая, как это делает Коссель, все связи в молекуле за ионные, т. е. считая, например, молекулу азотной кислоты построенной из элементарных ионов водорода, азота и кислорода:



Так как ион азота имеет 5 положительных зарядов, то он сильно притягивает к себе двухзарядные ионы кислорода; ион же

водорода сравнительно слабо притягивается к одному из ионов кислорода и в то же время испытывает сильное отталкивание со стороны иона азота. Поэтому связь иона водорода с остальной частью молекулы является очень непрочной и при растворении молекулы в воде легко разрывается, тогда как ионы кислорода остаются связанными с ионами азота, образуя сложный ион  $\text{NO}_3'$ .

При определении зарядов сложных ионов удобнее всего рассматривать их по Косселю как построенные из элементарных ионов. При таком представлении заряд сложного иона должен равняться алгебраической сумме зарядов составляющих его элементарных ионов. Например, заряд иона  $\text{SO}_4''$  должен равняться  $-2$ , так как входящие в его состав ионы кислорода всегда отрицательно двухзарядны, а ион серы в серной кислоте положительно шестизаряден ( $-8 + 6 = -2$ ).

Можно также определить заряд сложного иона, исходя из того, что алгебраическая сумма зарядов всех ионов, на которые диссоциирует данная молекула, должна равняться нулю. Так как при диссоциации молекулы серной кислоты получаются два положительных однозарядных иона водорода и ион  $\text{SO}_4''$ , то заряд последнего очевидно равен  $-2$ .

**81. Степень диссоциации.** Согласно теории Аррениуса чрезмерно высокое осмотическое давление в растворах электролитов объясняется диссоциацией их молекул на ионы. Если бы все растворенные молекулы распадались на ионы, то следовало бы ожидать, что осмотическое давление в растворах электролитов всегда будет в целое число раз больше нормального, наблюдаемого в эквивалентных растворах неэлектролитов. Между тем еще Вант-Гофф, определяя коэффициент  $i$  для растворов различных солей, нашел, что коэффициент этот выражается дробными числами, приближающимися, однако, к целым числам 2, 3, 4... с увеличением разведения раствора.

Для объяснения этих фактов Аррениус выдвинул положение, что в обычных растворах только часть молекул диссоциирована на ионы, и тем меньшая, чем концентрированнее раствор.

Причина неполной диссоциации по мнению Аррениуса заключается в том, что наряду с распадом молекул на ионы в растворе происходит и обратное соединение ионов в молекулы. В то время как скорость диссоциации по мере распада молекул уменьшается, скорость обратного процесса увеличивается. В результате устанавливается состояние равновесия, при котором относительные количества недиссоциированных молекул и ионов остаются постоянными и таким образом диссоциация не доходит до конца.

Следовательно, электролитическая диссоциация, как и всякая диссоциация, представляет собой обратимый процесс, что и выражается в уравнениях диссоциации двумя стрелками, заменяющими знак равенства; например:



Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул назы-

ваается степенью диссоциации электролита. Например, если из каждых 100 молекул  $\text{HCl}$ , которые были растворены в воде, 78 диссоциировало на ионы, то степень диссоциации равна 0,78%, или 78%. Следовательно, степень диссоциации показывает, какая часть растворенных молекул распалась на ионы.

Степень диссоциации зависит как от природы растворенного электролита, так и от концентрации раствора: при разведении раствора степень диссоциации каждого электролита увеличивается. Это значит, что существующее в растворе равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами смещается в сторону образования ионов. Нетрудно убедиться, что такое смещение равновесия находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Действительно, разбавляя раствор водой, мы уменьшаем концентрацию находящихся в растворе частиц — молекул и ионов, а следовательно, уменьшаем и осмотическое давление раствора. Уменьшение же давления по правилу Ле-Шателье должно вызвать сдвиг равновесия в сторону той реакции, которая стремится снова увеличить давление, т. е. в сторону образования большего количества ионов. Таким образом степень диссоциации должна увеличиться.

Из сказанного следует, что говоря о степени диссоциации электролита, необходимо указывать и концентрацию соответствующего раствора.

Численные значения степеней диссоциации электролитов могут быть определены различными методами. Познакомимся с методом, основанным на определении коэффициента Вант-Гоффа для данного раствора.

Согласно сказанному на стр. 201 коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз осмотическое давление, повышение точки кипения и понижение точки замерзания, фактически наблюдаемые в растворе электролита, больше тех же величин, вычисленных теоретически в предположении, что растворенное вещество не диссоциирует:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{зам}}}{\Delta t_{\text{зам}}}.$$

Так как все эти величины пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то очевидно, что коэффициент Вант-Гоффа должен равняться отношению общего числа находящихся в растворе молекул и ионов к числу взятых для растворения молекул. Исходя из этого, не трудно выразить зависимость между коэффициентом Вант-Гоффа и степенью диссоциации в математической форме.

Положим, что в воде растворено  $N$  молекул электролита, диссоциирующих каждая на  $n$  ионов.

Если обозначить степень диссоциации через  $\alpha$ , то число распавшихся на ионы молекул будет равно  $N\alpha$ , число образовавшихся ионов  $Nn\alpha$  и число оставшихся недиссоциированными молекул  $N(1 - \alpha)$ . Следовательно, общее число находящихся в растворе

частиц (молекул и ионов) будет равно:

$$N(1 - \alpha) + N\alpha n = N[(n - 1)\alpha + 1],$$

а так как число растворенных молекул мы обозначили через  $N$ , то для коэффициента Вант-Гоффа получаем следующее выражение:

$$i = \frac{N[(n - 1)\alpha + 1]}{N} = (n - 1)\alpha + 1,$$

откуда степень диссоциации

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Таким образом для определения степени диссоциации электролита нужно только найти значение коэффициента  $i$  для данного раствора, что проще всего осуществить путем измерения понижения точки замерзания (криоскопическим методом). Обратно, зная концентрацию раствора и степень диссоциации растворенного электролита, легко рассчитать (по той же формуле) коэффициент  $i$ , а следовательно, и осмотическое давление, точки замерзания и кипения раствора.

**Пример 1.** Раствор, содержащий 8 г NaOH в 1000 г воды, замерзает при  $-0,677^\circ$ . Определить степень диссоциации NaOH в этом растворе.

**Решение.** Находим теоретическое понижение точки замерзания по формуле  $\Delta t = \frac{K \cdot g}{M}$ . Так как молекулярный вес NaOH равняется 40,  $g = 8$  и  $K = 1,86$ , то

$$\Delta t = \frac{1,86 \cdot 8}{40} = 0,372^\circ.$$

Наблюдаемое в действительности понижение точки замерзания  $\Delta t' = 0,677^\circ$  откуда

$$i = \frac{0,677}{0,372} = 1,82.$$

Подставляя значение  $i$  в формулу для определения  $\alpha$  и принимая во внимание, что NaOH диссоциирует на 2 иона, получаем:

$$\alpha = \frac{1,82 - 1}{2 - 1} = 0,82, \text{ или } 82\%.$$

**Пример 2.** В децинормальном растворе  $K_2SO_4$  диссоциирован на 71%. Каково осмотическое давление раствора при  $0^\circ$ ?

**Решение.** Вычисляем теоретическую величину осмотического давления. Децинормальный раствор  $K_2SO_4$  содержит в литре  $\frac{1}{20}$  моля. Его осмотическое давление при отсутствии диссоциации должно было бы быть в 20 раз меньше, чем осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль в литре. Следовательно

$$P = \frac{22,4}{20} = 1,12 \text{ ат.}$$

По условию задачи  $\alpha = 0,71$ . Молекула  $K_2SO_4$  диссоциирует на 3 иона отсюда:

$$0,71 = \frac{i - 1}{3 - 2}; \quad i = 2,42.$$

Определив  $i$ , находим  $P'$ :

$$2,42 = \frac{P'}{1,12}; \quad P' = 2,71 \text{ ат.}$$

**Пример 3.** При какой температуре будет кипеть раствор, содержащий 4 моля  $\text{CaCl}_2$  на 500 г воды, если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  в этом растворе равна 30%?

Решение. На 1000 г воды приходится 4 моля  $\text{CaCl}_2$ . Следовательно, теоретическое повышение температуры кипения

$$\Delta t = 4K = 4 \cdot 0,52 = 2,08^\circ.$$

По условию задачи  $\alpha = 0,3$ . Молекула  $\text{CaCl}_2$  диссоциирует на 3 иона, отсюда:

$$0,3 = \frac{i-1}{2}; \quad i = 1,6;$$

$$\frac{\Delta t'}{2,08} = 1,6; \quad \Delta t' = 1,6 \cdot 2,08 = 3,33^\circ.$$

Раствор будет кипеть при температуре  $103,33^\circ$ .

**82. Определение степени диссоциации по электропроводности растворов.** На практике степень диссоциации электролитов обычно определяют не криоскопическим методом, а путем измерения электропроводностей растворов.

Как известно, электропроводностью раствора называется его способность проводить ток. Мерой электропроводности условились считать силу тока, проходящего через поперечное сечение проводника при разности потенциалов 1 В. По закону Ома сила тока обратно пропорциональна сопротивлению проводника ( $R$ ). Поэтому числовая величина электропроводности равна единице деленной на сопротивление проводника ( $1/R$ ); она выражается в так называемых обратных омах. Например, если сопротивление проводника равно 25 омам, то электропроводность его будет равняться 0,04 обратных ома.

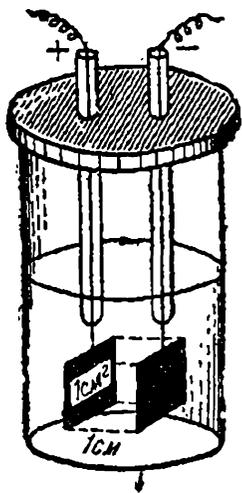


Рис. 79. Прибор для измерения удельной электропроводности.

Удельным сопротивлением раствора называется сопротивление столбика этого раствора длиной в 1 см и с поперечным сечением в  $1 \text{ см}^2$ . Соответственно и удельной электропроводностью раствора называется электропроводность такого же столбика. Если обозначить удельное сопротивление через  $\rho$ , то удельная электропроводность будет равна  $\frac{1}{\rho}$ .

Чтобы получить ясное представление об удельной электропроводности, представим себе, что раствор электролита погружены 2 электрода в виде платиновых пластинок с площадью  $1 \text{ см}^2$  каждая. Electrodes соединены с источником тока и расположены так, что расстояние между ними равно 1 см (рис. 79). Измеренная при этих условиях электропроводность раствора и будет его удельной электропроводностью.

Из сказанного видно, что электропроводность есть величина обратная сопротивлению проводника. Поэтому измерения электропроводностей растворов практически сводится к измерениям их удельных сопротивлений.

Так как перенос электричества через раствор осуществляется только ионами, то электропроводность раствора прежде всего

зависит от концентрации находящихся в нем ионов. Чем больше ионов будет содержаться в единице объема раствора, тем большее количество электричества они перенесут в единицу времени. тем лучше раствор будет проводить ток.

Вторым фактором, влияющим на величину электропроводности, является скорость движения ионов. Понятно, что при одинаковом числе ионов те из них, которые движутся с наибольшей скоростью, перенесут и большее количество электричества через раствор.

Наконец, третий фактор — это валентность или заряд ионов. Если скорость движения ионов одинакова, то ионы многозарядные перенесут больше электричества, чем такое же число однозарядных ионов.

При сравнительном изучении электропроводностей различных растворов влияние последнего фактора устраняется тем, что берут растворы одинаковой нормальности. В этом случае больший заряд ионов компенсируется их меньшим содержанием в растворе.

Разберем теперь, каким образом по величине электропроводности раствора можно определить степень диссоциации находящегося в нем электролита.

При разведении раствора степень диссоциации электролита растет, следовательно, количество ионов в растворе увеличивается. Но наряду с этим увеличивается и объем раствора. Нетрудно понять, что в разведенном растворе, где степень диссоциации больше, концентрация ионов, т. е. число их в  $1 \text{ см}^3$ , все же может быть меньше, чем в концентрированном. Так как электропроводность раствора зависит не от общего числа ионов, а только от концентрации их, то и величина удельной электропроводности в разведенном растворе может быть меньше, чем в концентрированном (хотя последний и содержит больший процент нераспавшихся на ионы молекул). И действительно, опыт показывает, что с разведением раствора удельная электропроводность уменьшается. Исключение составляют только очень концентрированные кислоты, у которых при прибавлении воды удельная электропроводность сперва растет, а затем тоже начинает уменьшаться.

Таким образом электропроводность различных растворов одного и того же электролита зависит от двух переменных: от общего количества растворенного электролита и от степени его диссоциации.

Мы можем, однако, сделать первый фактор постоянным и изучить зависимость электропроводности только от степени диссоциации, устранив влияние увеличения объема при разведении на электропроводность. Для этого возьмем раствор, содержащий 1 граммэквивалент растворенного вещества, и поместим между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на  $1 \text{ см}$ , как показано на рис. 80. В этом случае, как бы мы ни разбавляли раствор, все образующиеся ионы будут участвовать в переносе электричества и электропроводность раствора будет зависеть только от степени диссоциации электролита.

Определяемая таким образом электропроводность называется эквивалентной электропроводностью. Для непосредственного измерения ее потребовались бы большие сосуды с широкими электродами. Но в таком измерении нет никакой необходимости, так как эквивалентная электропроводность легко вычисляется по удельной на основании простого соотношения между ними. Если вспомнить, что электропроводность проводника прямо пропорциональна площади его поперечного сечения, то из рис. 80 будет совершенно ясно, что эквивалентная электропроводность равняется удельной электропроводности (электропроводности кубика с ребрами, равными 1 см), умноженной на объем раствора в  $см^3$ , содержащий 1 граммэквивалент растворенного вещества.

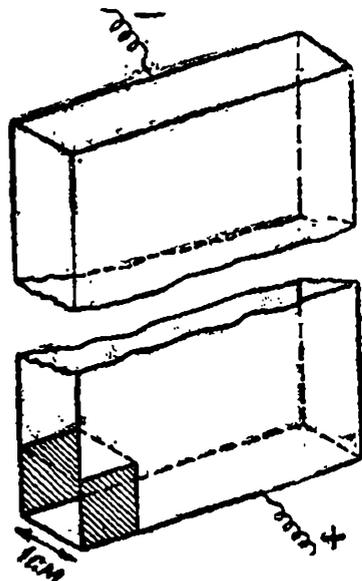


Рис. 80. Соотношение между удельной и эквивалентной электропроводностью.

Обозначив эквивалентную электропроводность греческой буквой  $\lambda$ , удельную — буквой  $k$  и объем раствора в  $см^3$  — буквой  $v$ , имеем:

$$\lambda = kv.$$

Отсюда следует, что достаточно определить из опыта удельную электропроводность раствора, чтобы по ней рассчитать и эквивалентную электропроводность.

В то время как удельная электропроводность с разведением раствора уменьшается, эквивалентная электропроводность непрерывно растет, пока не достигнет некоторой предельной величины. Очевидно, что наибольшая величина эквивалентной электропроводности будет достигнута тогда, когда все молекулы распадутся на ионы, после чего дальнейшее разведение раствора уже не будет изменять ее величину.

Предельная величина эквивалентной электропроводности обозначается символом  $\lambda_{\infty}$  и называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении. Это не значит, что разведение действительно бесконечно; это показывает только, что количество воды, содержащее 1 граммэквивалент растворенного вещества, настолько велико, что дальнейшее разведение уже не изменяет величины электропроводности.

В табл. 17 приведены удельные и эквивалентные электропроводности растворов хлористого калия различной концентрации при  $18^{\circ}$ .

Зависимость между эквивалентной электропроводностью и степенью диссоциации электролита может быть выведена следующим образом. Обозначим число молекул, содержащихся в 1 граммэквиваленте электролита, через  $N$ . Пусть каждая молекула распадается на  $n$  ионов. Если степень диссоциации равна  $\alpha$ , то общее число ионов, образующихся из одного граммэквива

## Электропроводность растворов хлорида калия при 18°

Концентрация	Объем раствора, содержащий 1 грамм-эквивалент KCl $v$	Удельная электропроводность $k$	Эквивалентная электропроводность $\lambda = kv$
1 N	1 000	0,09824	98,2
0,5 N	2 000	0,05100	102,0
0,1 N	10 000	0,01120	112,0
0,01 N	100 000	0,00122	122,0
0,0001 N	10 000 000	0,00001291	129,1
Бесконечное разведение			130,1

лента при данном разведении, будет  $Nan$ , а число ионов при бесконечном разведении, когда все молекулы диссоциированы, —  $Nn$ . Так как для одного и того же электролита заряд и скорость движения ионов величины постоянные, то увеличение электропроводности при разведении раствора происходит только вследствие увеличения числа ионов в растворе. Поэтому отношение электропроводности при данном разведении  $\lambda_v$  к электропроводности при бесконечном разведении  $\lambda_\infty$  должно равняться отношению числа ионов, содержащихся в этих двух растворах:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{Nan}{Nn}.$$

Отсюда, производя сокращение, находим:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

Эта формула дает возможность вычислять степень диссоциации электролита при различных разведениях, если известна его эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.

**Пример.** Определить степень диссоциации хлорида калия в 0,5 N растворе.

Из приведенной выше таблицы находим, что электропроводность раствора KCl при указанном разведении  $\lambda_v = 102$ , а  $\lambda_\infty = 130,1$ , следовательно

$$\alpha = \frac{102}{130,1} = 0,784.$$

Табл. 18 показывает влияние разведения на эквивалентные электропроводности различных электролитов.

Для хорошо диссоциирующих электролитов значение  $\lambda_\infty$  находят путем экстраполяции опытных данных для больших разведений. Если же электролит диссоциирует плохо, то  $\lambda_\infty$  вычисляется косвенным путем.

Степени диссоциации различных электролитов, вычисленные по электропроводности растворов, довольно хорошо совпадают с величинами, полученными криоскопическим методом. Это обстоятельство в свое время сильно помогло всеобщему признанию теории Аррениуса.

## Эквивалентная электропроводность различных электролитов при 18°

Концентрация	NaCl	HCl	NaOH	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
1 N	73,4	301	160	41,2	1,32
0,1 N	92	351	183	61,1	4,60
0,01 N	102	370	200	70,2	14,30
0,001 N	106,5	377	208	75,2	41,0
Бесконечное разведение	109	380,5	217,5	78,5	350

Пользуясь зависимостью между электропроводностью и степенью диссоциации, легко показать на опыте, что последняя увеличивается с разведением раствора.

В прямоугольный сосуд (рис. 81) опустим до дна две длинные медные пластинки, отстоящих одна от другой на несколько сантиметров, и соединим их с полюсами батареи из двух сухих эле-

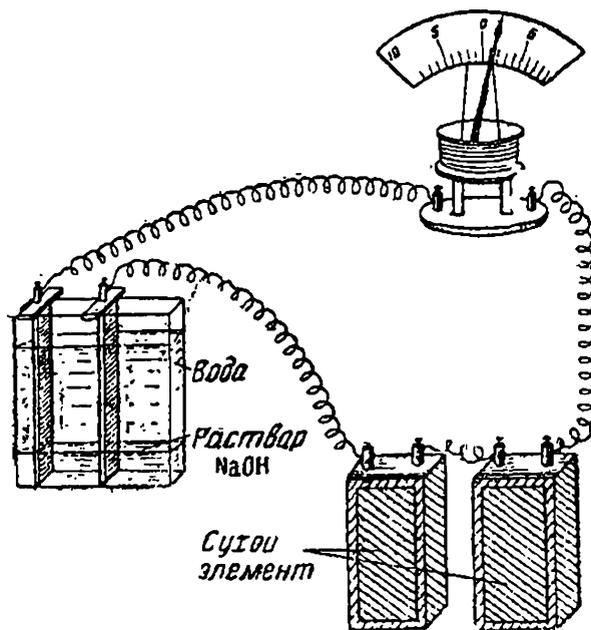


Рис. 81. Увеличение электропроводности с разведением раствора.

ментов, включив в цепь гальванометр. Сначала нальем в сосуд дистиллированной воды. Стрелка гальванометра остается в покое так как вода не проводит тока. После этого через воронку с длинной трубкой, доходящей до дна сосуда, осторожно прибавим концентрированный раствор едкого натра так, чтобы он расположился тонким слоем на дне сосуда. Находящееся в концентрированном растворе небольшое количество ионов Na<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> заполняет тот непроводящий промежуток, который существовал в цепи и стрелка гальванометра несколько отклоняется, указывая на наличие тока. Будем теперь осторожно размешивать жидкость в сосуде. Отклонение стрелки постепенно увеличивается, свидетель

ствуя об увеличении электропроводности, и останавливается лишь тогда, когда жидкость делается однородной. Так как при этих условиях количество едкого натра между электродами остается неизменным, то с точки зрения теории Аррениуса увеличение электропроводности свидетельствует об увеличении числа ионов в растворе. Таким образом степень диссоциации едкого натра растет с разведением раствора.

**83. Сильные и слабые электролиты.** Измерение степеней диссоциации различных электролитов показало, что отдельные электролиты при одинаковой нормальной концентрации растворов диссоциируют на ионы в весьма различной степени.

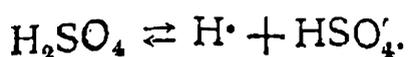
Особенно велика разница в степенях диссоциации кислот. Например, азотная и соляная кислоты в 0,1 *N* растворах почти полностью распадаются на ионы, угольная, синильная и другие кислоты диссоциируют при тех же условиях лишь в незначительной степени.

Из растворимых в воде оснований (щелочей) слабо диссоциирующим считается гидрат окиси аммония, остальные щелочи хорошо диссоциируют. Все соли, за небольшими исключениями, также хорошо диссоциируют на ионы.

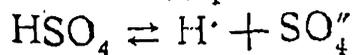
Различия в степенях диссоциации отдельных кислот обуславливаются, вероятно, характером валентной связи между атомами, образующими их молекулы. Чем больше связь между водородом и остальной частью молекулы приближается к ионной, тем легче отщепляется водород, тем сильнее будет диссоциировать кислота. Кроме того, на степень диссоциации электролитов влияет и величина зарядов образующихся ионов. Так, например, у солей, которые уже в твердом виде состоят из ионов, притяжение между однозарядными ионами в растворе, очевидно, будет слабее, чем между многозарядными. Поэтому в растворах солей типа  $X^+Y^-$  (например  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.) должно образоваться меньше недиссоциированных молекул, чем у солей типа  $X^{++}Y^{--}$  ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и др.), т. е. у первых степень диссоциации должна быть больше, чем у вторых, что и наблюдается в действительности. Соли типа  $X^+Y^{--}$  или  $X^{++}Y_2^-$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), очевидно, займут некоторое промежуточное положение.

Электролиты, хорошо диссоциирующие на ионы, у которых степень диссоциации в 0,1 *N* растворах превышает 30—40%, получили название сильных электролитов в отличие от слабых электролитов, отщепляющих в водных растворах лишь незначительное количество ионов. К сильным электролитам принадлежат такие кислоты, как соляная, азотная, серная и некоторые другие, затем щелочи (кроме  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и почти все соли.

В отношении диссоциации кислот и оснований надо еще заметить, что многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют постепенно. Так, например, молекулы серной кислоты в первую очередь диссоциируют по уравнению:

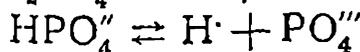
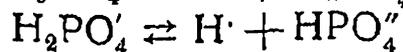


Отщепление второго иона водорода по уравнению



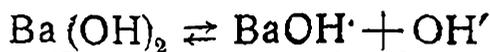
идет уже значительно труднее, так как ему приходится преодолеть притяжение со стороны остающегося двухзарядного иона  $\text{SO}_4''$ , который, конечно, притягивает к себе ион водорода сильнее, чем однозарядный ион  $\text{HSO}_4'$ . Поэтому вторая стадия диссоциации, или, как говорят, вторичная диссоциация, происходит в гораздо меньшей степени, чем первичная, и в обычных растворах серной кислоты содержится лишь незначительное количество ионов  $\text{SO}_4''$ .

Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  диссоциирует в три стадии:



Молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  сильно диссоциируют на  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ . Ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  уже ведут себя как более слабая кислота и диссоциируют в меньшей степени на  $\text{H}^+$  и  $\text{HPO}_4''$ . Ионы же  $\text{HPO}_4''$  диссоциируют как очень слабая кислота и почти не дают ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{PO}_4'''$ .

Основания, содержащие более одной гидроксильной группы в молекуле, тоже диссоциируют постепенно; например:

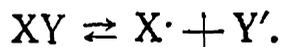


В табл. 19 приведены числовые величины степеней диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в 0,1 N растворах.

С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. Поэтому в очень концентрированных растворах даже сильные кислоты диссоциированы сравнительно слабо. Для примера приводим степень диссоциации обычно употребляемых в лаборатории концентрированных кислот:

Соляная кислота (35% HCl)	степень диссоциации	13,6%
Азотная кислота (62% HNO <sub>3</sub> )	· · ·	9,6%
Серная кислота (95% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	· · ·	1%

**84. Константа диссоциации.** Так как по теории Аррениуса электролитическая диссоциация является обратимой реакцией приводящей к состоянию равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами, то она должна подчиняться закону действующих масс. Следовательно, мы можем вывести константу равновесия этой реакции совершенно так же, как мы это делаем при других обратимых реакциях. Возьмем, например, электролит молекула которого XY диссоциирует на ионы X<sup>+</sup> и Y<sup>-</sup>:



Обозначим концентрацию недиссоциированных молекул через [XY], а концентрации ионов через [X<sup>+</sup>] и [Y<sup>-</sup>], тогда при равновесии будем иметь:

$$\frac{[\text{X}^+] \cdot [\text{Y}^-]}{[\text{XY}]} = K.$$

Константа равновесия  $K$  называется в этом случае константой диссоциации. Величина ее характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Действительно, из предыдущего уравнения видно, что чем больше  $K$ , тем больше должны быть концентрации ионов при равновесии, т. е. тем сильнее диссоциирует электролит.

Таблица 19

Степень диссоциации кислот, оснований и солей в 0,1  $N$  растворах при 18°<sup>1</sup>

Название электролита	Формула	Степень диссоциации в %
<b>Кислоты</b>		
Соляная кислота . . . . .	HCl	92
Бромистоводородная . . . . .	HBr	92
Иодистоводородная . . . . .	HI	92
Азотная . . . . .	HNO <sub>3</sub>	92
Серная . . . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90
Сернистая . . . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	34
Фосфорная . . . . .	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27
Фтористоводородная . . . . .	HF	8,5
Уксусная . . . . .	HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,3
Угльная . . . . .	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,17
Сероводородная . . . . .	H <sub>2</sub> S	0,07
Синильная . . . . .	HCN	0,01
Борная . . . . .	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,01
<b>Основания</b>		
Едкое кали . . . . .	KOH	91
Едкий натр . . . . .	NaOH	91
Гидроокись бария . . . . .	Ba(OH) <sub>2</sub>	77
Гидроокись аммония . . . . .	NH <sub>4</sub> OH	1,3
<b>Соли</b>		
Хлорид калия . . . . .	KCl	86
Хлорид аммония . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	85
Хлорид натрия . . . . .	NaCl	84
Нитрат калия . . . . .	KNO <sub>3</sub>	83
Нитрат серебра . . . . .	AgNO <sub>3</sub>	81
Ацетат натрия . . . . .	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	79
Хлорид цинка . . . . .	ZnCl <sub>2</sub>	73
Сульфат натрия . . . . .	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69
Сульфат цинка . . . . .	ZnSO <sub>4</sub>	40
Сульфат меди . . . . .	CuSO <sub>4</sub>	40

Между константой диссоциации и степенью диссоциации электролита существует определенная связь, позволяющая выразить одну величину при помощи другой. Если обозначить молярную концентрацию электролита, распадающегося на 2 иона, через  $C$

<sup>1</sup> Для многоосновных кислот указана степень первичной диссоциации.

а степень его диссоциации в данном растворе через  $\alpha$ , то концентрация каждого из ионов будет  $C\alpha$ , а концентрация недиссоциированных молекул  $C(1 - \alpha)$ . При таких условиях уравнение константы диссоциации принимает вид:

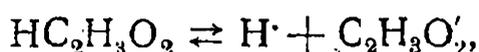
$$\frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = K \text{ или } K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C.$$

Это уравнение выражает так называемый закон разведения Оствальда и дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Обратное, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, легко рассчитать константу диссоциации. При расчетах концентрация недиссоциированных молекул выражается в граммолекулах (молях) на 1 л. Соответственно и концентрация ионов выражается в граммионах на литр.

Грамммоном называется число граммов, равное весу иона, выраженный в кислородных единицах. Например, грамммоион  $Cl'$  равен 35,5 г, грамммоион  $OH'$  равен 17 г и т. д. Грамммоион часто называют также молем.

Константа равновесия не зависит от концентраций взятых для реакции веществ. Поэтому, если в растворе электролита действительно существует равновесие, о котором говорит теория Аррениуса, то и величина константы диссоциации, для какой бы концентрации раствора мы ее ни вычисляли, должна оставаться постоянной. Попробуем сделать подобного рода расчет и таким образом проверить теорию Аррениуса.

Возьмем сперва какой-нибудь слабый электролит, например уксусную кислоту, диссоциирующую по уравнению



и вычислим для нее константу диссоциации, исходя хотя бы из 0,1 N раствора. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 N растворе равна 0,0132. Подставляя эти данные в уравнение константы равновесия

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C,$$

получаем:

$$K = \frac{(0,0132)^2}{1 - 0,0132} \cdot 0,1 = 0,0000176 \text{ или } 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Произведем аналогичный расчет для 0,01 N раствора, где степень диссоциации равна 0,041:

$$K = \frac{(0,041)^2}{1 - 0,041} \cdot 0,01 = 0,0000175 \text{ или } 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Эти две величины, найденные нами для константы диссоциации уксусной кислоты, очень хорошо согласуются между собою. Согласуются они и с величинами, вычисляемыми для других кон-

центраций уксусной кислоты. Следовательно, диссоциация уксусной кислоты — типичного слабого электролита — подчиняется закону действующих масс.

Совершенно иная картина получается для растворов сильных электролитов. В качестве иллюстрации приводим результаты вычисления константы диссоциации хлорида калия для растворов различной концентрации (табл. 20).

Здесь уже величина  $K$  не является константой, так как она не остается постоянной, но возрастает с увеличением концентрации раствора. Изменяемость величины  $K$  характерна не только для  $KCl$ , но и для любого сильного электролита. Отсюда видно, что к сильным электролитам закон действующих масс не приложим.

Таким образом в случае слабых электролитов теория Аррениуса вполне согласуется с экспериментальными данными, для сильных же электролитов в нее должны быть внесены существенные поправки.

**85. Состояние сильных электролитов в растворе.** Теория Аррениуса во всех своих выводах исходит из предположения, что между находящимися в растворе ионами не действуют никакие сколько-нибудь заметные силы и что подвижность ионов не зависит от их концентрации. Но ведь ионы являются электрически заряженными частицами. Если в растворах слабых электролитов, где концентрация ионов ничтожна, силами электрического взаимодействия между ионами можно пренебречь, то в растворах сильных электролитов дело обстоит несколько иначе. Вследствие значительной концентрации ионов среднее расстояние между ними сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе  $NaCl$  среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах  $NaCl$ . При таких условиях силы междуионного притяжения и отталкивания становятся довольно большими. Они-то и являются причиной отклонения сильных электролитов от закона действующих масс.

Учитывая эти действующие между ионами силы, Дебай и Гюккель в 1923 г. разработали теорию, объясняющую особенности поведения сильных электролитов в растворах. Ввиду математической сложности этой теории о ней можно дать здесь лишь самое общее представление.

Благодаря исследованиям структуры кристаллов мы знаем теперь, что соли, являющиеся наиболее типичными сильными электролитами, уже в твердом виде состоят не из молекул, а из отдельных ионов. Но если молекулы как таковые отсутствуют в массе твердого вещества, то естественно предположить, что они отсутствуют и в растворе этого вещества. По теории Дебая и Гюккеля все сильные электролиты в водных растворах незави-

Таблица 20  
Диссоциация  $KCl$  при  $18^\circ$

Концентрация	$\alpha$	$K$
2 N	0,712	3,52
1 N	0,756	2,34
0,5 N	0,788	1,46
0,1 N	0,862	0,536
0,01 N	0,942	0,152

симо от их концентрации полностью ионизированы. Однако в таких растворах ионы не являются вполне свободными, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роєм противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы». Пока раствор находится в равновесии, т. е. в нем не происходит химических реакций, диффузии и т. п., ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральной ион, взаимно уравниваются (рис. 82).

Если опустить в раствор электроды, соединенные с источником электрического тока, то разноименно заряженные ионы начинают перемещаться в противоположные стороны. При этом каждый ион все время вырывается из своей ионной атмосферы; но покидаемая им атмосфера тянет его обратно, вследствие чего движение иона замедляется, а следовательно, уменьшается количество ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется это тормозящее действие ионной атмосферы, тем меньше будет электропроводность раствора. Отсюда создается впечатление, что с увеличением концентрации число ионов в растворе уменьшается. Поэтому, измеряя электропроводность, мы определяем лишь «кажущуюся степень диссоциации», так как в действительности диссоциация при любых кон-

Рис. 82. Ионная атмосфера.

центрациях остается полной.

Аналогичным образом силы междуионного притяжения и отталкивания влияют и на измеряемую нами величину осмотического давления, которая, несмотря на полную диссоциацию, все же меньше, чем следовало бы ожидать при удвоенном, утроенном и т. д. числе частиц. По той же причине и способность ионов к химическим действиям оказывается ослабленной. Словом все свойства электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы количество ионов в растворе было меньше, чем это соответствует их молярной концентрации, вычисленной в предположении полной диссоциации молекул.

Для оценки этой ослабленной способности ионов к действию в настоящее время применяется термин *активность*. Активность иона равна его молярной концентрации, умноженной на некоторую дробь, так называемый коэффициент активности, который для сильных электролитов заменяет прежнюю степень диссоциации. Если коэффициент активности меньше единицы, то это значит, что ион ограничен в своих действиях; если коэффициент активности равен единице, то действия иона не стеснены. Последний случай имеет место только в очень разведенных растворах, где ионы настолько далеки друг от друга, что с действием междуионных сил практически можно не считаться.

Активности ионов представляют собой те эффективные концентрации, пользуясь которыми можно применять закон действующих масс и к сильным электролитам.

Итак, в отличие от представлений Аррениуса современная теория диссоциации принимает, что сильные электролиты практически полностью диссоциированы. Однако в дальнейшем мы все-таки часто будем говорить о степени диссоциации сильных электролитов, подразумевая под этим термином кажущуюся степень диссоциации, определяемую на основании электропроводности или криоскопическим методом.

**86. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации.** В предыдущих параграфах мы познакомились с теорией электролитической диссоциации. Рассмотрим теперь в свете этой теории свойства тех веществ — кислот, оснований и солей, — которые являются электролитами в водных растворах.

1. **Кислоты.** Как известно, для кислот характерны следующие свойства: а) кислый вкус, б) способность изменять цвета многих индикаторов, в частности окрашивать лакмус в красный цвет; в) способность растворять некоторые металлы с выделением водорода; г) способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей.

Все эти свойства кислоты проявляют только в растворах, и притом почти исключительно в водных растворах. Так, например, сухой хлористый водород или раствор его в бензоле не обладает никакими кислотными свойствами, даже не окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, а раствор его в воде — соляная кислота — одна из наиболее типичных кислот; точно так же безводная серная кислота совсем не действует на цинк при обыкновенной температуре, тогда как водный раствор ее энергично реагирует с цинком, выделяя водород.

Но в водных растворах, как мы теперь знаем, присутствуют не молекулы кислот, а главным образом, свободные ионы. Понятно, что и свойства таких растворов должны зависеть от свойств отдельных ионов, а не целых молекул.

Так как при диссоциации любой кислоты обязательно образуются водородные ионы, то все свойства, которые являются общими для кислот, мы должны приписать водородным ионам. Это они окрашивают лакмус в красный цвет, они вступают в реакцию с металлами, сообщают кислотам кислый вкус и т. д. С устранением водородных ионов, например при нейтрализации, исчезают и кислотные свойства.

Поэтому теория электролитической диссоциации определяет кислоты как электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием ионов водорода и не дающие никаких других положительно заряженных ионов. Последнее добавление необходимо потому, что некоторые кислые соли, как, например,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ , также отщепляют в водных растворах ионы водорода, но наряду с ними образуют и положительно заряженные ионы металлов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Водородные ионы могут также образоваться при растворении солей тяжелых металлов в воде, вследствие взаимодействия катионов металлов с водой (см. § 94, гидролиз солей).

Кислоты, у которых ярко проявляются перечисленные выше свойства, называются активными кислотами. Но так как носителями кислотных свойств являются ионы водорода, то, конечно, кислота будет тем активнее, чем больше концентрация ионов водорода в ее растворе при данном разведении, т. е. чем лучше кислота диссоциирует. Наиболее активны сильные кислоты, например соляная и азотная, которые, вероятно, диссоциированы целиком, но вследствие электрического взаимодействия между ионами их кажущаяся степень диссоциации в 0,1 N растворе равна примерно 92%. Наоборот, слабые кислоты, у которых степень диссоциации не велика, сравнительно мало активны.

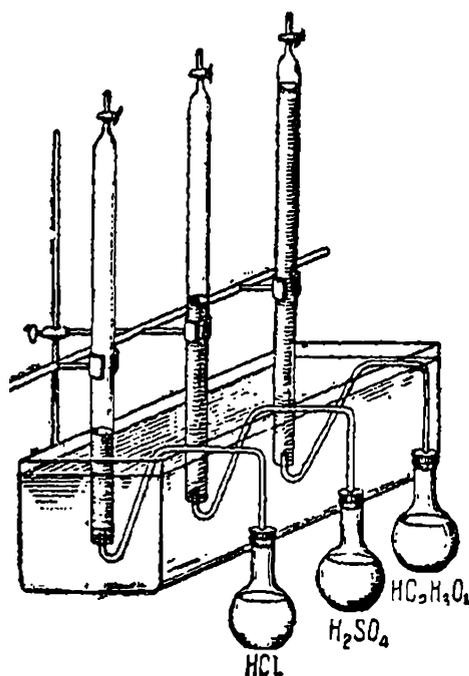


Рис. 83. Сравнение активности различных кислот.

Таким образом мерой активности кислот служит степень их диссоциации.

Об активности кислот можно судить по различным реакциям. В качестве примера укажем на скорость, с которой выделяется из различных кислот водород при действии металлов.

Нальем в три маленькие колбочки нормальные растворы соляной, серной и уксусной кислот. Бросив в колбочки по одинаковому кусочку цинка или магния, быстро закупорим их пробками с газотводными трубками, концы которых подведены под отверстия измерительных цилиндров, опрокинутых в ванну с водой (рис. 83).

Быстрее всего водород выделяется из соляной кислоты, затем несколько медленнее из серной и очень медленно из уксусной. Таким образом, если судить об активности кислот по скорости выделения водорода, то наиболее активной из взятых кислот оказывается соляная, наименее активной — уксусная, что вполне согласуется со степенью их диссоциации.

Различие в активности кислот по мере разведения их растворов водой постепенно сглаживается, так как с увеличением разведения степень диссоциации всех электролитов растет, приближаясь к 100%. При очень большом разведении все кислоты и основания диссоциированы почти нацело, т. е. одинаково активны. Отсюда не следует, однако, делать вывода, что чем более разведена кислота, тем энергичнее она действует. Дело в том, что действие кислоты определяется концентрацией находящихся в ее растворе ионов водорода, а последняя, в свою очередь, зависит как от степени диссоциации, так и от общей концентрации кислоты. Хотя с разведением раствора степень диссоциации увеличивается, но общая концентрация кислоты уменьшается, и притом обыкновенно быстрее, чем растет первая. Поэтому в разведенных растворах концентрация водородных ионов всегда меньше, чем в концентрированных.

В сказанном легко убедиться хотя бы на примере соляной кислоты (табл. 21).

2. Основания. Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами: а) своеобразным «мыльным» вкусом; б) способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты,

Таблица 21

Нормальность раствора НСl	Степень диссоциации в %	Концентрация Н-ионов (в молях)
10	12	1,2
1	78	0,78
0,1	92	0,092

например, окрашивать лакмус в синий цвет; в) способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей. Так как общим для всех растворов оснований является присутствие в них гидроксильных ионов, то ясно, что именно по-

следним и принадлежат указанные выше свойства. Следовательно, носителем щелочных свойств является ион гидроксила. Поэтому с точки зрения ионной теории основания — это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием гидроксильных ионов<sup>1</sup>.

Активность оснований, как и активность кислот, зависит от степени их диссоциации. Наиболее активными являются сильные основания — едкий натр, едкое кали и другие, которые в водных растворах вероятно диссоциируют полностью, хотя кажущаяся степень диссоциации составляет около 90% в 0,1 N растворах. Слабые основания малоактивны.

3. Соли. Соли можно определить как электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от ионов гидроксила. Так как не имеется таких ионов, которые были бы общими для водных растворов всех солей, то соли и не обладают общими свойствами.

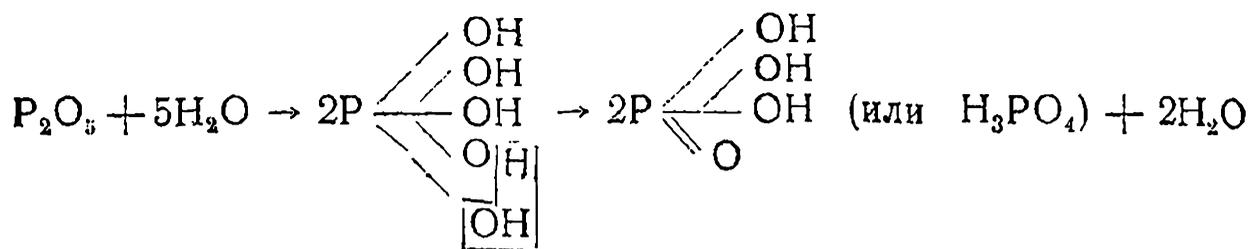
Как правило, соли хорошо диссоциированы, и тем лучше, чем меньше валентность образующих соль ионов.

**87. Амфотерные гидроокиси и их диссоциация.** Все кислородные кислоты и все основания можно рассматривать как продукты соединения соответствующих окислов с водой и объединить их под общим названием гидратов окислов или гидроокисей. Например, серную кислоту можно назвать гидроокисью шестивалентной серы, азотную кислоту — гидроокисью пятивалентного азота и т. д.

Состав любой гидроокиси должен был бы выражаться общей формулой  $R(OH)_x$ , где  $x$  — валентность элемента  $R$ . Однако в тех случаях, когда валентность элемента  $R$  больше двух, гидроокиси нередко отщепляют часть воды, переходя в более бедные водой

<sup>1</sup> При растворении некоторых солей в воде также образуются ионы гидроксила, но не за счет соли, а за счет молекул воды (см. § 94, гидролиз солей).

соединения. Например, гидроксид трехвалентного хрома может существовать в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , но также и в виде  $\text{Cr} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ . Элементы же с валентностью, большей четырех, вообще очень редко образуют гидроксиды с полным числом гидроксильных групп. Так, пятивалентному фосфору должна была бы отвечать гидроксид  $\text{P}(\text{OH})_5$ ; между тем наиболее богатая водой гидроксид фосфора — ортофосфорная кислота — содержит только три гидроксильных группы. Образование ее из фосфорного ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  и воды можно представить себе следующим образом:



Зная, какими свойствами обладает гидроксид, кислотными или основными, мы соответственно пишем и ее формулу, ставя на первом месте водород, если это кислота, или металл, если это основание; например:

Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а не  $\text{B}(\text{OH})_3$ .  
Гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а не  $\text{H}_3\text{FeO}_3$ .

Принадлежность гидроксиды к классу кислот или к классу оснований определяется тем, на какие ионы она диссоциирует в водном растворе. Если при диссоциации образуются водородные ионы, то мы называем гидроксид кислотой, если же диссоциация идет с отщеплением гидроксильных ионов, то перед нами основание. Таким образом различают два типа диссоциации гидроксидов:

Кислотный тип диссоциации:  $\text{RO} \text{---} \text{H} \rightleftharpoons \text{RO}' + \text{H}$ .

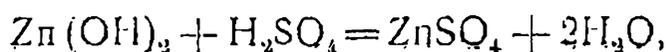
Основной тип диссоциации:  $\text{R} \text{---} \text{OH} \rightleftharpoons \text{R}' + \text{OH}'$ .

Наряду с кислотами и основаниями существуют гидроксиды, которые в водных растворах диссоциируют одновременно по двум направлениям: часть их молекул отщепляет водородные ионы, часть гидроксильные, что можно изобразить в виде схемы

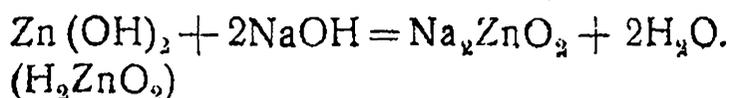


Такие гидроксиды называются амфотерными. Примером их могут служить  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и другие, с которыми мы познакомимся при изучении металлов. Понятно, что амфотерные гидроксиды проявляют и свойства кислот, и свойства оснований. Это выражается, например, в их способности взаимодействовать с образованием солей как с кислотами, так и с типичными основа-

ниями — щелочами. Так, гидрат окиси цинка  $Zn(OH)_2$  растворяется в кислотах с образованием цинковых солей этих кислот:



но тот же гидрат растворяется и в щелочах, выступая в данном случае в роли цинковой кислоты и образуя её соли:



На практике характер гидроокисей, их принадлежность к тому или иному классу устанавливаются или с помощью индикаторов, если гидроокиси растворимы в воде (растворимые кислоты, щелочи), или, в случае нерастворимых гидроокисей, по их отношению к кислотам и щелочам. Гидроокиси-кислоты растворяются в щелочах, но нерастворимы в других кислотах; гидроокиси-основания растворяются в кислотах, но нерастворимы в щелочах, и, наконец, амфотерные гидроокиси растворяются и в кислотах, и в щелочах.

Из вышеизложенного следует, что при диссоциации гидроокисей типа  $R(OH)_x$  разрыв молекулы может происходить или по месту связей элемента  $R$  с кислородом (основной тип диссоциации), или по месту связей кислорода с водородом (кислотный тип диссоциации). То или иное направление диссоциации зависит, очевидно, от относительной прочности связей между  $R$  и  $O$ , с одной стороны, и между  $O$  и  $H$ , с другой стороны.

В 1916 г. Коссель, исходя из упрощенного представления, что все связи в молекулах гидроокисей ионные, развил теорию, очень просто и наглядно объясняющую, почему одни гидроокиси диссоциируют по кислотному типу, другие по основному, третьи амфотерно. По мнению Косселя характер диссоциации гидроокисей, а также степень их диссоциации зависят главным образом от двух факторов — от величины заряда  $R$ -иона и от его радиуса. Коссель рассматривает ионы как шары, заряды которых равномерно распределены по их поверхности. При таких условиях электростатическое взаимодействие между ионами согласно закону Кулона должно быть прямо пропорционально произведению зарядов ионов и обратно пропорционально квадрату расстояния между их центрами. Отсюда следует, что в молекулах гидроокисей с увеличением заряда  $R$ -иона или с уменьшением его радиуса усиливается притяжение к нему ионов кислорода и отталкивание ионов водорода. Поэтому связь между ионом  $R$  и ионами кислорода должна крепнуть, а между ионами водорода и кислорода ослабевать. Вместе с тем должен изменяться и характер диссоциации гидроокисей.

Изображенные на рис. 84 схемы Косселя наглядно иллюстрируют эту зависимость характера диссоциации гидроокисей от величины заряда и радиуса  $R$ -иона на примере гидроокисей элементов, стоящих в 3-м ряду периодической системы от  $Na$  (№ 11) до  $Cl$  (№ 17). Пунктирные линии показывают, в каком месте происходит разрыв данной молекулы при электролитической диссоциации. Внизу приведены для сравнения радиусы соответствующих ионов.

В молекуле  $NaOH$  ион водорода ввиду его ничтожных размеров гораздо сильнее притягивается к иону кислорода, чем сравнительно большой ион натрия. Поэтому  $NaOH$  диссоциирует как основание. В молекуле  $Mg(OH)_2$  ион магния, несущий двойной положительный заряд, уже значительно сильнее притягивает к себе ион кислорода, чем его притягивает ион натрия в молекуле  $NaOH$ , тем более что и радиус иона магния несколько меньше, чем у иона натрия. Поэтому способность отщеплять гидроксильные ионы у  $Mg(OH)_2$  значительно ослаблена. Гидрат окиси магния более слабое основание, чем гидрат окиси натрия.

С дальнейшим увеличением заряда центрального иона и уменьшением его радиуса связь между этим ионом и ионами кислорода становится все прочнее. В то же время усиливается отгалкивание ионов водорода от центрального иона и, следовательно, ослабляется их связь с ионами кислорода. У  $\text{Al}(\text{OH})_3$  обе связи приблизительно одинаково прочны. Поэтому  $\text{Al}(\text{OH})_3$  является типичной амфотерной гидроокисью, способной отщеплять как ионы водорода, так и гидроксильные ионы, но степень диссоциации и по тому, и по другому типу весьма незначительна. У следующих гидроокисей притяжение ионов кислорода становится настолько сильным, что гидроксильные ионы совсем не могут отщепляться; наоборот, отщепление водородных ионов происходит все легче и легче. Поэтому последние четыре гидроокиси диссоциируют только по кислотному типу, причем степень диссоциации растет с увеличением заряда центрального иона: кремневая кислота является еще очень слабой кислотой, фосфорная — кислотой умеренной силы, а серная и хлорная кислоты относятся уже к числу очень сильных кислот.

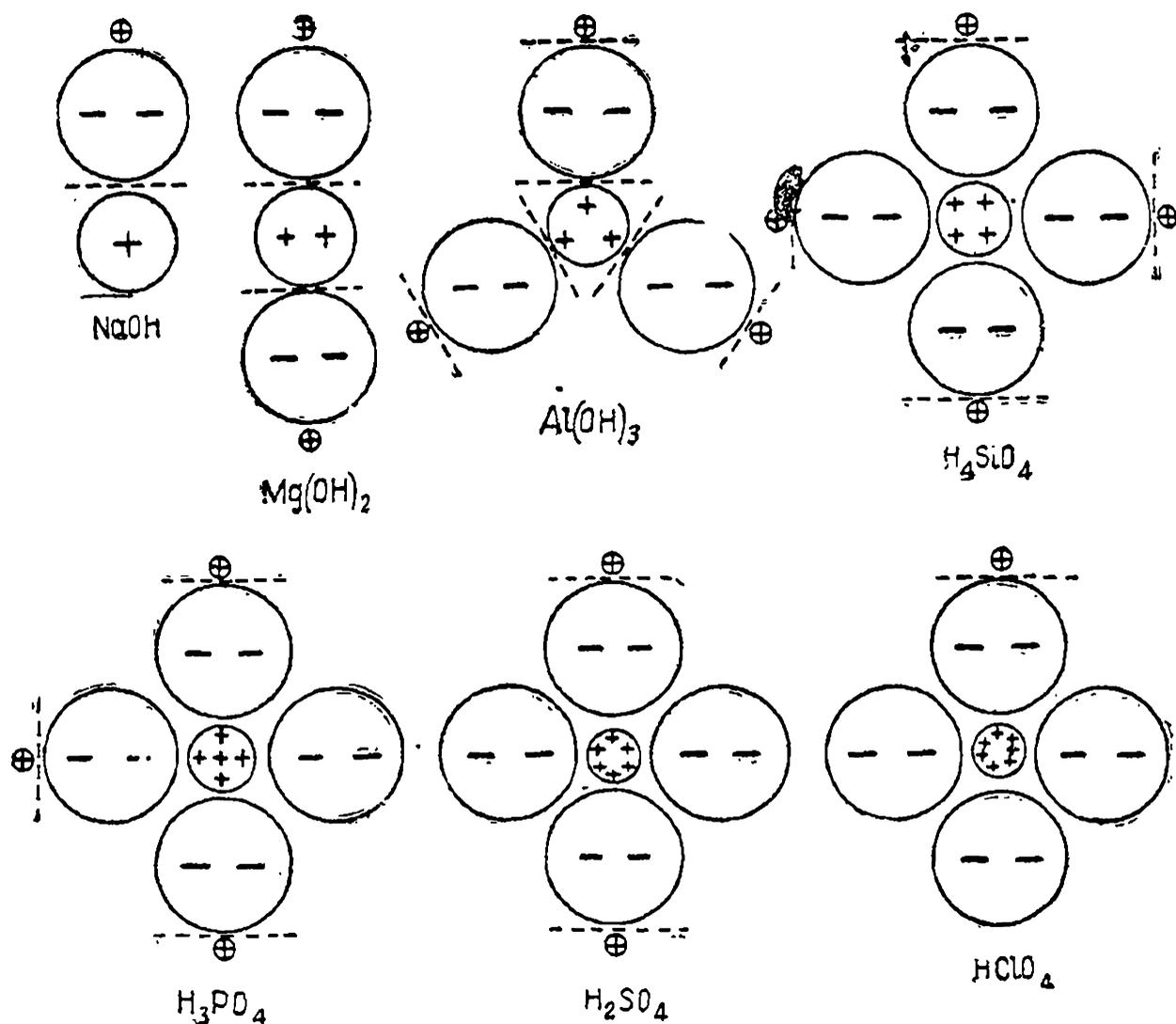


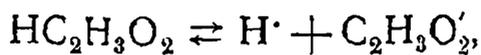
Рис. 84. Зависимость характера диссоциации от заряда и радиуса центрального иона.

Аналогичным образом теория Косселя объясняет характер диссоциации в других случаях. Однако иногда она может привести и к неправильным выводам, что вполне понятно, так как не всегда можно рассматривать все связи

в молекулах гидроксидов как ионные. Например, хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$ , формула которой аналогична  $\text{NaOH}$ , по Косселю должна была бы отщеплять гидроксильные ионы. Между тем она диссоциирует только по кислотному типу. Расхождение с теорией Косселя объясняется тем, что существующие в молекуле  $\text{HClO}$  связи не ионные, а атомные, причем связь водорода с кислородом больше приближается к ионной связи, чем связь хлора с кислородом; диссоциация и происходит по месту первой связи.

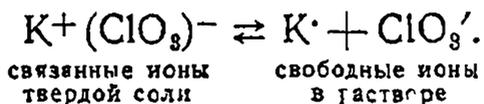
**88. Смещение ионных равновесий.** Равновесие в растворах электролитов между недиссоциированными молекулами и их ионами, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока внешние условия остаются одни и те же. Изменение этих условий влечет за собой смещение равновесия в ту или иную сторону. Мы уже видели, что увеличение объема раствора путем прибавления к нему воды смещает равновесие в сторону образования нового количества ионов (степень диссоциации увеличивается); уменьшение объема при испарении воды вызывает обратный эффект.

Точно так же нарушается равновесие и при изменении концентрации одного из находящихся в растворе ионов: увеличение концентрации смещает равновесие в сторону образования недиссоциированных молекул, причем одновременно уменьшается концентрация другого иона. Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, если к раствору уксусной кислоты  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , диссоциирующей по уравнению



прибавить раствора ее соли, содержащего большое количество ионов  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ , то равновесие диссоциации смещается влево, т. е. степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается. Отсюда приходим к выводу, что введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита.

Рассмотрим еще очень важный случай смещения равновесия в насыщенном растворе электролита. На стр. 179 было указано, что при растворении твердого вещества в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т. е. когда между растворимым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении сильных электролитов, например солей, кристаллы которых построены из ионов, в раствор переходят не молекулы, а отдельные ионы, следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между перешедшими в раствор ионами и твердой фазой растворимого вещества, или, точнее говоря, между свободными ионами в растворе и связанными ионами в кристаллах соли. Например, в насыщенном растворе  $\text{KClO}_3$  должно существовать следующее равновесие:



Применяя к этому равновесию закон действующих масс, мы можем написать:

$$\frac{[K \cdot] \cdot [ClO_3']}{[K^+(ClO_3)^-]} = K,$$

где  $[K^+(ClO_3)^-]$  означает концентрацию ионов  $K^+$  и  $ClO_3^-$  в твердой соли.

Предыдущее уравнение можно переписать в виде:

$$[K \cdot] \cdot [ClO_3'] = [K^+(ClO_3)^-] \cdot K.$$

Так как концентрация ионов твердой соли  $[K^+(ClO_3)^-]$  величина постоянная, то, заменяя произведение двух постоянных величин новой постоянной, которую обозначим через  $L_{KClO_3}$ , получаем:

$$[K \cdot] \cdot [ClO_3'] = L_{KClO_3} \text{ (постоянная величина).}$$

Смысл этого уравнения таков: как бы ни менялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе электролита, произведение их при неизменной температуре сохраняет одну и ту же величину. Так как произведение концентраций ионов электролита в насыщенном растворе характеризует способность электролита растворяться, то эту величину называют произведением растворимости.

Понятно, что в тех случаях, когда молекула электролита содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении величины произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени; например:

$$L_{PbJ_2} = [Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2.$$

Что же произойдет, если к насыщенному раствору  $KClO_3$  прибавить другой электролит, содержащий общий с  $KClO_3$  ион, например  $KCl$ ? Вследствие увеличения концентрации ионов  $K^+$  существующее в растворе равновесие, очевидно, начнет смещаться влево. Другими словами, ионы  $K^+$  и  $ClO_3^-$  будут удаляться из раствора и переходить в состав кристаллов  $KClO_3$  до тех пор, пока произведение их концентраций не станет снова равно произведению растворимости  $KClO_3$ . В результате количество находящейся в твердой фазе бертолетовой соли увеличится, т. е. растворимость ее станет меньше.

В справедливости сказанного легко убедиться на опыте, прибавив к насыщенному раствору бертолетовой соли концентрированный раствор  $KCl$ . Тотчас же образуется белый кристаллический осадок, состоящий из чистого  $KClO_3$ . Аналогично этому прибавление концентрированной соляной кислоты к насыщенному раствору поваренной соли вызывает образование обильного осадка  $NaCl$ .

Таким образом мы приходим к выводу, что растворимость электролита уменьшается от введения в раствор одноименных ионов.

Приведем еще числовой пример, чтобы показать, как сильно может измениться растворимость электролита от введения в раствор одноименных ионов

Насыщенный раствор  $\text{CaSO}_4$  содержит в 1 л 0,015 моля соли. Так как вся соль находится в растворе в виде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , то концентрация каждого из них равна 0,015 мол/л. Отсюда следует, что произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$

$$L_{\text{CaSO}_4} = 0,015 \cdot 0,015 = 0,000225.$$

Если прибавить к раствору столько ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (например в виде  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) чтобы после восстановления равновесия концентрация их стала равной 0,15 мол/л, то в соответствии с величиной произведения растворимости  $\text{CaSO}_4$  концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  будет равняться  $\frac{0,000225}{0,15} = 0,0015$  мол/л. Такова будет и общая концентрация оставшегося в растворе  $\text{CaSO}_4$ . Следовательно, растворимость его по сравнению с растворимостью в чистой воде уменьшится в 10 раз.

Правило произведения растворимости позволяет решать многочисленные вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. Следует, однако, иметь в виду, что произведение растворимости является постоянной величиной только для мало растворимых веществ и при условии, что концентрации вводимых в раствор одноименных ионов не слишком велики. У хорошо растворимых электролитов величина произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в зависимости от присутствия больших или меньших количеств других веществ<sup>1</sup>. Поэтому расчеты, производимые по правилу произведения растворимости, в этих случаях приводят к неверным результатам. Тем не менее правилом произведения растворимости можно с успехом пользоваться при качественном объяснении различных реакций аналитической химии.

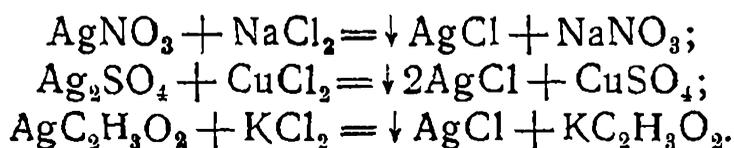
**89. Реакции в растворах электролитов как реакции их ионов.** Главная ценность теории Аррениуса заключается в том, что она дает совершенно новое освещение реакциям, происходящим между электролитами в водных растворах. Посмотрим, в чем состоит сущность этих реакций с точки зрения теории Аррениуса.

Когда мы растворяем в воде какой-нибудь сильный электролит, то получаем раствор, содержащий согласно современным воззрениям исключительно свободные ионы данного электролита. Каждый ион обладает своими характерными свойствами, которые он сохраняет в любом растворе независимо от того, какие еще ионы присутствуют в этом растворе. Например, ион гидроксила, какую бы щелочь мы ни взяли, всегда будет окрашивать лакмус в синий цвет, сообщать раствору мыльный вкус и т. д. Таким образом раствор электролита по существу представляет собой простую смесь ионов (или их гидратов) с молекулами воды. Отсюда ясно, что при смешивании растворов двух сильных электролитов в реакцию могут вступать только ионы, но не молекулы электролитов,

<sup>1</sup> Эти изменения получаются вследствие изменения коэффициентов активности ионов.

которых нѣтъ в растворах. Поэтому и результат реакции должен зависеть исключительно от того, какие ионы находились во взятых растворах.

В подтверждение сказанного разберем, например, реакции, происходящие при смешивании растворов, содержащих соли серебра, с растворами различных солей соляной кислоты:



Во всех случаях получается характерный белый творожистый осадок нерастворимого в воде хлорида серебра.

Образование одного и того же осадка при взаимодействии трех пар совершенно различных веществ трудно объяснить на основании молекулярной теории. Если образование осадка мотивировать тем, что вступающие в реакцию вещества каждый раз содержат элементы хлор и серебро, то можно привести целый ряд примеров, когда при таких же условиях хлорида серебра не образуется. Так, если подействовать нитратом серебра на раствор бертолетовой соли ( $\text{KClO}_3$ ), то несмотря на содержание в ней хлора никакого осадка не получается. Не получается его также и при действии солей серебра на различные органические соединения, содержащие хлор, например на хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , хлорпикрин  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  и др.

Но затруднения сразу отпадают, если стать на точку зрения ионной теории. Ведь в реакцию вступают не взятые вещества как таковые, а те ионы, на которые они диссоциировали в растворах. Все растворы солей серебра наряду с другими ионами обязательно содержат ионы  $\text{Ag}^+$ , а все растворы хлоридов — ионы  $\text{Cl}^-$ . Смешивая эти растворы попарно, мы в действительности приводим во взаимодействие одни и те же ионы — хлора и серебра, а потому и получаем во всех трех случаях один и тот же осадок — хлорид серебра. Очевидно, что хлорид серебра образуется каждый раз, когда ионы серебра встречаются в растворе с ионами хлора.

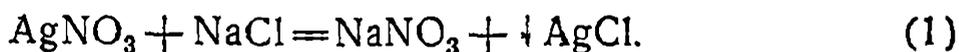
Таким образом при помощи ионов серебра мы легко можем обнаружить присутствие в растворе ионов хлора и, обратно, при помощи ионов хлора — присутствие ионов серебра. Следовательно, ион  $\text{Cl}^-$  может служить реактивом на ион  $\text{Ag}^+$ , а ион  $\text{Ag}^+$  — реактивом на ион  $\text{Cl}^-$ . Но если хлор содержится в растворе не в виде свободных ионов  $\text{Cl}^-$ , а входит в состав других ионов или недиссоциированных молекул, то ионы серебра не помогут нам открыть присутствие хлора. Мы уже говорили выше, что бертолетова соль и органические соединения хлора не дают осадка  $\text{AgCl}$  при действии солей серебра. Происходит это потому, что бертолетова соль диссоциирует по уравнению:



так что ее раствор не содержит ионов  $\text{Cl}^-$ , а вышеуказанные органические соединения хлора вообще не диссоциируют на ионы.

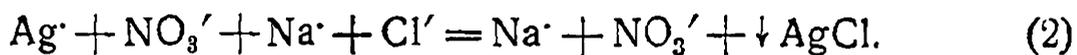
На основании всего вышеизложенного мы естественно приходим к выводу, который уже сформулирован в заголовке настоящего параграфа: реакции между электролитами в растворах — это реакции их ионов.

**90. Ионные уравнения.** Так как обыкновенные химические уравнения не учитывают диссоциации молекул на ионы, то для выражения реакций, происходящих при взаимодействии между электролитами в растворах, гораздо удобнее пользоваться так называемыми ионными уравнениями. Выведем такое уравнение для одной из разбиравшихся в предыдущем параграфе реакций, например для реакции:



Чтобы осуществить эту реакцию, мы смешиваем растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . Получается осадок  $\text{AgCl}$ , а  $\text{NaNO}_3$  остается в растворе.

Принимая во внимание, что  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  полностью диссоциированы в растворах и только осадок  $\text{AgCl}$  состоит из связанных между собой ионов  $\text{Ag}^{\cdot}$  и  $\text{Cl}'$ , мы можем переписать уравнение (1) в следующем виде:



Что же изменилось после смешивания растворов? Ионы  $\text{NO}_3'$  и  $\text{Na}^{\cdot}$  как были свободными до смешивания, так и остались такими после смешивания. Взаимодействие произошло только между ионами  $\text{Ag}^{\cdot}$  и ионами  $\text{Cl}'$ , которые соединились друг с другом и образовали нерастворимый хлорид серебра. Следовательно, ионы  $\text{NO}_3'$  и  $\text{Na}^{\cdot}$  никакого участия в реакции не принимали. Но в таком случае мы можем совсем не отмечать их присутствия в уравнении реакции, как не отмечали и раньше присутствие воды или воздуха при реакциях. Исключив обозначения этих ионов из обеих частей уравнения, получаем:



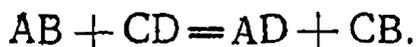
Это и есть ионное уравнение рассматриваемой реакции. Оно гораздо проще молекулярного уравнения и в то же время выражает самую сущность происходящей реакции. Очевидно, что какую бы растворимую соль серебра и соляной кислоты мы ни взяли, реакция между ними выразится таким же ионным уравнением, так как во всех этих случаях будет происходить один и тот же химический процесс — соединение ионов  $\text{Ag}^{\cdot}$  с ионами  $\text{Cl}'$  и образование  $\text{AgCl}$ .

Следовательно, ионное уравнение, в отличие от обыкновенных молекулярных уравнений, относится не к одной какой-нибудь реакции между определенными веществами, но охватывает целую группу аналогичных реакций. В этом его главная ценность и значение.

**91. Механизм реакций обмена в растворах электролитов.** Огромное число реакций, протекающих между электролитами в водных растворах, относится к типу реакций обмена. Рас-

смотрим механизм этих реакций несколько подробнее, причем будем считать, что сильные электролиты полностью диссоциированы

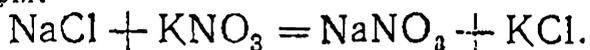
В общем виде реакция обмена может быть выражена уравнением:



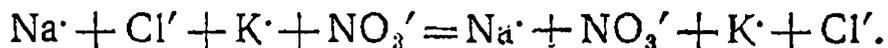
Предположим, что АВ и CD — сильные электролиты и, следовательно, растворы их содержат исключительно свободные ионы А', В', С' и D'. Тогда результат реакции будет всецело зависеть от растворимости и способности к диссоциации образующихся веществ AD и CB. Здесь возможны два основных случая: 1) когда образующиеся вещества тоже сильные электролиты, хорошо растворимые в воде, и 2) когда одно или оба образующихся вещества нерастворимы или являются слабыми электролитами.

Посмотрим на конкретных примерах, что происходит в том и другом случае.

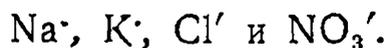
1. Смешаем растворы двух сильных электролитов — NaCl и KNO<sub>3</sub>. Взаимодействие между ними в молекулярной форме выразится уравнением:



Так как соли NaNO<sub>3</sub> и KCl хорошо растворимы в воде, то раньше считали, что эта реакция не доходит до конца и приводит к состоянию равновесия между взятыми и образующимися солями. Теперь мы знаем, что все 4 соли как сильные электролиты полностью диссоциированы на ионы. Поэтому, переходя к ионному уравнению реакции, можем написать:



Отсюда видно, что как до смешивания растворов, так и после него в растворе будут находиться исключительно свободные ионы:



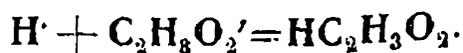
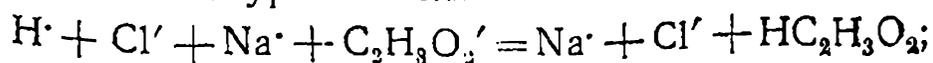
Таким образом с точки зрения ионной теории в данном случае вообще не происходит никакой реакции. Этот вывод подтверждается и тем, что при смешивании растворов NaCl и KNO<sub>3</sub> не наблюдается ни выделения, ни поглощения тепла, что указывает на отсутствие химического превращения.

Однако, если выпарить полученный раствор, то остаток будет содержать 4 соли: NaCl, KNO<sub>3</sub>, KCl и NaNO<sub>3</sub>. При выпаривании каждая из этих солей начнет выделяться в твердом виде, когда произведение концентраций ее ионов достигнет величины произведения растворимости соли. Сперва начнется кристаллизация наименее растворимой соли, затем к ней присоединится следующая по растворимости соль и т. д.

2. Иначе будет обстоять дело, если одно из образующихся веществ является слабым электролитом. Возьмем, например, реакцию, происходящую при смешивании раствора ацетата натрия (соль уксусной кислоты) NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> с раствором соляной кислоты:

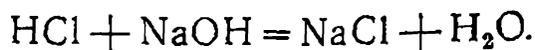


до смешивания растворы содержали ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . После смешивания ионы  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , встречаясь в растворе с ионами  $\text{H}^+$ , будут соединяться с ними, образуя недиссоциированные молекулы слабого электролита — уксусной кислоты  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , пока в растворе не останется лишь такое количество их, которое соответствует малой степени диссоциации уксусной кислоты. В результате раствор будет содержать ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , молекулы  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  и незначительное количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Пренебрегая последним, мы можем изобразить происходящую реакцию следующим ионным уравнением:

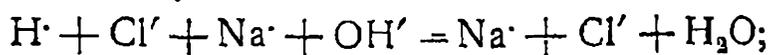


Таким образом вся реакция сводится к образованию недиссоциированных молекул  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  из ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Эту реакцию часто называют вытеснением слабой кислоты из её соли сильной кислотой, так как при этой реакции сильная соляная кислота заменяется в растворе слабой уксусной кислотой.

Другим примером реакции, при которой происходит образование слабо диссоциирующего вещества, является нейтрализация сильных кислот сильными основаниями; например:

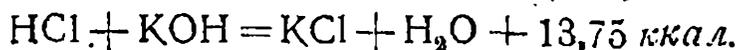
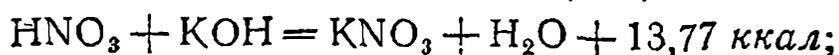
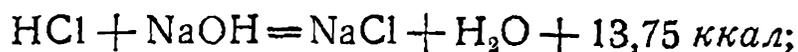


Так как одно из образующихся при этой реакции веществ — вода практически почти не диссоциирует на ионы, то, переходя к ионному уравнению, получаем:



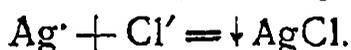
Последнее уравнение выражает процесс нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием на языке ионной теории. Следовательно, нейтрализация сводится к образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксидов.

Если всякий процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием состоит только в соединении водородных и гидроксильных ионов, то и количество выделяющегося при нем тепла всегда должно быть одно и то же, независимо от природы кислоты или основания. Опыт действительно подтверждает этот вывод: при нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием на каждую грамммолекулу воды выделяется около 13,8 больших калорий тепла:



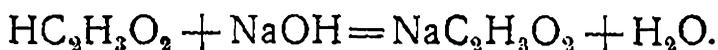
Аналогичные предыдущим реакции происходят и в тех случаях, когда одно из образующихся веществ нерастворимо и выделяется из раствора в виде осадка или в виде газа. Примером

могут служить уже разобранные раньше реакции взаимодействия солей серебра с солями соляной кислоты, которые сводятся к образованию нерастворимого хлорида серебра из ионов  $\text{Ag}'$  и  $\text{Cl}'$ :

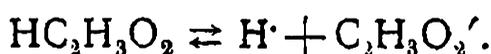


Правда, абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому при образовании хлорида серебра некоторое количество ионов  $\text{Ag}'$  и  $\text{Cl}'$  остается в растворе, а именно столько, сколько соответствует произведению растворимости  $\text{AgCl}$ ; но при выражении реакции ионным уравнением мы пренебрегаем этим ничтожным количеством ионов. Так же точно мы поступаем и при составлении ионных уравнений других реакций, сопровождающихся образованием трудно растворимых веществ.

Разберем теперь, как будет протекать реакция, если одно из вступающих в реакцию веществ слабый электролит. Конечно, если вещества, которые могли бы образоваться в результате реакции, сильные электролиты, то никакой реакции не произойдет, но если одно или оба образующихся вещества еще более слабые электролиты, чем вступающий в реакцию электролит, то последний может почти целиком подвергнуться превращению. В качестве примера возьмем реакцию нейтрализации уксусной кислоты едким натром:

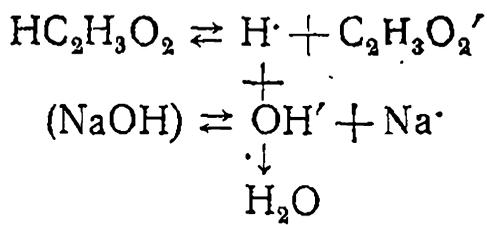


Смешав растворы  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  и  $\text{NaOH}$ , мы получим раствор, который в первый момент будет содержать ионы  $\text{Na}'$  и  $\text{OH}'$  и небольшое количество ионов  $\text{H}'$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ , находящихся в равновесии с недиссоциированными молекулами  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ :

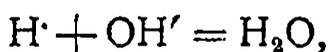


При встрече ионы  $\text{H}'$  и  $\text{OH}'$  будут соединяться, образуя молекулы практически недиссоциированной воды. По мере связывания ионов  $\text{H}'$  равновесие между молекулами уксусной кислоты и ее ионами будет нарушаться и новое количество молекул будет диссоциировать, пока, наконец, почти все молекулы не распадутся на ионы.

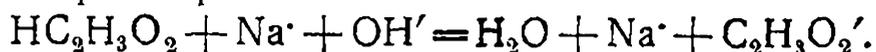
Таким образом в растворе будут одновременно протекать два процесса — диссоциация молекул уксусной кислоты и образование молекул воды из ионов  $\text{H}'$  и  $\text{OH}'$ . Все происходящее можно представить в виде следующей схемы:



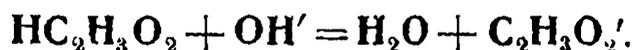
В данном случае было бы неправильно изобразить реакцию нейтрализации таким же ионным уравнением, как нейтрализацию сильных кислот сильными основаниями, т. е.



так как ионы  $\text{H}^+$  почти не имелись в свободном состоянии во взятом нами растворе, а постепенно образовались по мере течения реакции из молекул уксусной кислоты. Следовательно, молекулы уксусной кислоты косвенно тоже участвовали в реакции, поставляя все новые и новые ионы  $\text{H}^+$  по мере связывания последних гидроксильными ионами. Чтобы отразить это обстоятельство в ионном уравнении, мы пишем уксусную кислоту в виде молекул, т. е. в том виде, в каком она, главным образом, и находилась во взятом нами растворе:



Произведя приведение подобных членов, получаем:



Это уравнение не только отмечает косвенное участие в реакции молекул  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , но и показывает, что в результате реакции кроме молекул воды образовалось также большое количество ионов  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , которых до реакции почти не было в растворе.

Так как реакция нейтрализации уксусной кислоты (в отличие от нейтрализации сильных кислот сильными основаниями) слагается из двух процессов — диссоциации молекул уксусной кислоты и образования молекул воды, то и теплота нейтрализации уже не равна 13,8 ккал, а составляет 13,3 ккал. Очевидно, что при диссоциации 1 моля уксусной кислоты поглощается 0,5 ккал тепла. В других случаях поглощение тепла при диссоциации слабого электролита может быть еще значительнее. Например, при нейтрализации 1 моля хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$  едким натром выделяется всего 9,84 ккал.

Из разобранных примеров ионных реакций можно сделать следующий общий вывод.

Обязательным условием течения реакций обмена между электролитами является уход тех или иных ионов из раствора вследствие образования или а) слабо диссоциирующих веществ, или б) практически нерастворимых веществ, выделяющихся из раствора в виде осадка или в виде газа. Иначе говоря, реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ. Если ни одного из таких веществ при реакции не образуется, то не происходит и самой реакции.

Второе из указанных выше условий было установлено еще Бертолле как условие, при котором обратимые реакции практически идут до конца. Но течение до конца таких реакций, как нейтрализация, становится понятным только после знакомства с теорией электролитической диссоциации.

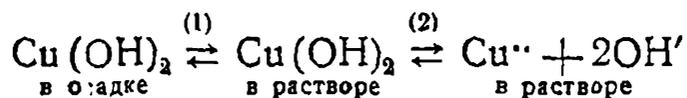
Особого рассмотрения требуют еще реакции, при которых не только не образуется нерастворимых веществ, но, наоборот, имеющееся нерастворимое вещество растворяется при действии того

или иного реактива. В качестве примера возьмем хотя бы растворение гидрата окиси меди в кислотах:

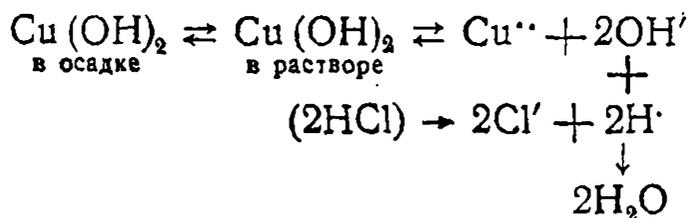


С первого взгляда может показаться, что эта реакция противоречит сделанному выше обобщению. Однако, если вдуматься в нее, то мы увидим, что никакого противоречия здесь нет, так как одно из условий, определяющих направление реакции, а именно образование мало диссоциированного соединения здесь налицо; оно-то и является причиной растворения гидрата окиси меди.

Чтобы разобраться в происходящем процессе с точки зрения ионной теории, нужно прежде всего учесть, что нерастворимость вещества никогда не бывает абсолютной. Поэтому всякая жидкость над осадком «нерастворимого» вещества представляет собой насыщенный раствор этого вещества. В данном случае трудно сказать, содержит ли этот раствор только ионы  $\text{Cu}^{++}$  и  $\text{OH}'$  или также и недиссоциированные молекулы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , так как условия ионизации твердых гидратов окислов ещё мало изучены. Более вероятно, что гидраты окислов тяжелых металлов образуют молекулярные решетки и, следовательно, при их растворении в раствор переходят молекулы, которые уже в растворе в большей или меньшей степени диссоциируют на ионы. В таком случае в насыщенном растворе  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  мы будем иметь два связанных между собой равновесия: одно равновесие между осадком и перешедшими в раствор молекулами  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , другое — между теми же молекулами и образовавшимися из них ионами:



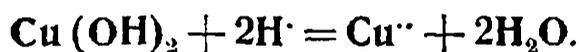
Когда мы действуем на гидрат окиси меди кислотой гидроксильные ионы связываются с водородными ионами кислоты в недиссоциированные молекулы воды. Убыль их тотчас же нарушает равновесие (2), вызывая диссоциацию нового количества молекул  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , что, в свою очередь, нарушает равновесие (1) заставляя часть осадка перейти в раствор. Образовавшиеся вследствие диссоциации ионы  $\text{OH}'$  снова связываются с ионами  $\text{H}'$  и так далее, пока при достаточном количестве кислоты весь осадок не перейдет в раствор. Все происходящее можно представить в виде следующей схемы:



Подобным же образом объясняется растворение осадков других нерастворимых в воде электролитов.

Изображая эти реакции ионными уравнениями, мы должны конечно, записывать находящиеся в осадке электролиты в виде молекул на том же основании, на каком писали в виде молеку-

уксусную кислоту при нейтрализации ее едким натром. Поэтому реакция растворения гидрата окиси меди в соляной кислоте выражается следующим ионным уравнением:



Итак, чтобы растворить трудно растворимый электролит, нужно связывать один из посылаемых им в раствор ионов<sup>1</sup>. Чаще всего это достигается образованием при реакции слабо диссоциирующего вещества.

**92. Техника составления ионных уравнений.** Подавляющее большинство реакций, с которыми нам придется сталкиваться при изучении свойств отдельных элементов и их соединений, протекает в растворах электролитов. Поэтому для начинающего чрезвычайно важно овладеть техникой составления ионных уравнений.

В предыдущем параграфе были подробно разобраны типичные примеры ионных реакций. На основании всего сказанного там о ионных уравнениях можно рекомендовать следующий порядок их составления:

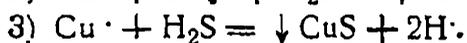
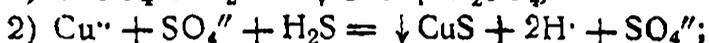
1. Написать уравнение реакции в молекулярной форме.

2. Переписать то же уравнение, оставив вещества нерастворимые или слабо диссоциирующие в виде молекул, а все остальные вещества записать в виде тех ионов, на которые они диссоциируют.

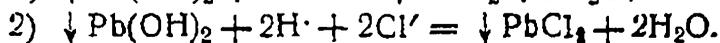
3. Исключить ионы, не участвующие в реакции, т. е. встречающиеся и в левой, и в правой частях уравнения в равном числе.

Для закрепления в памяти этих приемов приведем ещё два примера составления ионных уравнений.

**Пример 1.** Составление ионного уравнения реакции между сероводородом  $\text{H}_2\text{S}$  (слабая кислота) и сульфатом меди:



**Пример 2.** Составление ионного уравнения реакции между гидратом окиси свинца и соляной кислотой:



Из полученного уравнения ничего нельзя исключить, так как оба иона —  $\text{H}^{\cdot}$  и  $\text{Cl}^{\cdot}$  участвуют в реакции.

Конечно, при некотором навыке можно сразу составлять ионные уравнения, минуя 1-ю и 2-ю стадии, если только ясно пред-

<sup>1</sup> Заметим, что к такому же выводу можно прийти и другим путем, воспользовавшись понятием о произведении растворимости. Действительно, как мы уже знаем, в насыщенном растворе трудно растворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная, называемая произведением растворимости. Связывая один из ионов электролита путем прибавления к раствору других ионов, образующих с ним недиссоциированные молекулы, мы понижаем произведение концентраций ионов электролита; раствор становится ненасыщенным и должен растворять соприкасающийся с ним осадок.

ставлять себе: а) образование какого вещества обуславливает течение данной реакции; б) имеются ли необходимые для его образования ионы в готовом виде в растворе или они образуются в процессе реакции из молекул слабо диссоциирующих или трудно растворимых веществ. В этом случае удобнее начинать составление уравнения со второй его половины, т. е. прежде всего написать формулу образующегося вещества, затем те ионы или ионы и молекулы, которые необходимы для его образования, и, наконец, ионы, получающиеся в результате реакции. После этого надо подобрать коэффициенты.

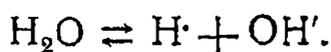
Так как для составления ионных уравнений необходимо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически не растворимы, то в табл. 22 приведены некоторые общие данные относительно растворимости в воде важнейших солей наиболее распространенных металлов.

Таблица 22

Растворимость важнейших солей в воде

Название кислоты	Растворимость солей
Азотная кислота $\text{HNO}_3$ Соляная кислота $\text{HCl}$	Все соли растворимы Большинство солей растворимо. Нерастворимые соли: $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	Большинство солей растворимо. Нерастворимые соли: $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbSO}_4$ . Очень мало растворим $\text{CaSO}_4$
Угльная кислота $\text{H}_2\text{CO}_3$	Растворимы нормальные соли натрия, калия и аммония и многие кислые соли
Фосфорная кислота $\text{H}_3\text{O}_4$	Из нормальных солей растворимы только соли натрия, калия и аммония
Сероводородная кислота $\text{H}_2\text{S}$	Растворимы только соли натрия, калия, аммония, кальция и бария

93. Диссоциация воды. Одним из наименее диссоциированных веществ, образующихся при реакциях между ионами, является вода. Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает некоторой измеримой электропроводностью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на водородные и гидроксильные ионы:



По величине электропроводности чистой воды можно вычислить молярную концентрацию ионов водорода и гидроксила в воде. Она оказывается равной  $10^{-7}$  мол/л.

Применяя к диссоциации воды закон действующих масс, мы можем написать:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K.$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H_2O] \cdot K.$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул  $H_2O$  не только в воде, но и в всяком разведенном водном растворе можно считать величиной постоянной. Поэтому, заменив  $[H_2O] \cdot K$  новой константой, будем иметь:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}.$$

Полученное уравнение показывает, что для воды и разведенных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды. Числовое значение ее нетрудно получить, подставив в уравнение (1) указанные на предыдущей странице концентрации водородных и гидроксильных ионов:

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Растворы, в которых концентрация водородных и концентрация гидроксильных ионов одинаковы и равны каждая  $10^{-7}$  мол/л, называются нейтральными растворами. В кислых растворах больше концентрация водородных ионов, в щелочных — концентрация гидроксильных ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов должно оставаться постоянным.

Если, например, к чистой воде прибавить столько кислоты, чтобы концентрация водородных ионов повысилась до  $10^{-3}$ , то концентрация гидроксильных ионов должна будет понизиться так, чтобы произведение  $[H^+] \cdot [OH^-]$  осталось равным  $10^{-14}$ .

Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксильных ионов будет:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}.$$

Наоборот, если прибавить к водё щелочи и тем повысить концентрацию гидроксильных ионов, например до  $10^{-5}$ , то концентрация водородных ионов станет равна:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}.$$

Из приведенных примеров видно, что если мы укажем концентрацию водородных ионов в каком-нибудь растворе, то тем самым будет определена и концентрация гидроксильных ионов. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности

раствора можно количественно характеризовать концентрацией водородных ионов:

Нейтральный раствор  $[H^+] = 10^{-7}$   
 Кислый раствор  $[H^+] > 10^{-7}$  (например  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ )  
 Щелочной раствор  $[H^+] < 10^{-7}$  (например  $10^{-8}$ ,  $10^{-11}$ )

В настоящее время этот способ выражения кислотности или щелочности раствора по предложению Зеренсена заменен другим еще более простым и удобным: вместо подлинной концентрации водородных ионов указывают ее логарифм, взятый с обратным знаком. Последняя величина называется водородным показателем и обозначается через рН:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Например, если  $[H^+] = 10^{-5}$ , то  $pH = 5$ ; если  $[H^+] = 10^{-9}$ , то  $pH = 9$  и т. д.

Из всего сказанного выше ясно, что в нейтральном растворе  $pH = 7$ . В кислых растворах  $pH < 7$ , и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах  $pH > 7$ , и тем больше, чем больше щелочность раствора. Эти соотношения наглядно представлены на следующей схеме:



Для измерения рН существуют различные методы. Качественно же реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых индикаторами, которые имеют различную окраску в зависимости от концентрации водородных ионов.

Наиболее употребительными индикаторами являются лакмус, фенолфталеин и метилоранж. Окраски их в кислом, щелочном и нейтральном растворах указаны в табл. 23.

Таблица 23

Индикатор	Реакция раствора		
	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус . . . . .	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин . . . . .	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж . . . . .	Розовый	Оранжевый	Желтый

Учет концентрации водородных ионов имеет чрезвычайно важное значение не только при химических исследованиях, но и при самых разнообразных производственных процессах, а также при изучении явлений, происходящих в живых организмах.

**94. Гидролиз солей.** Диссоциацией воды на водородные и гидроксильные ионы объясняется очень важное явление гидролиза солей.

Гидролизом вообще называется всякая реакция разложения вещества водой, причем составные части воды соединяются с продуктами разложения. Например пентахлорид фосфора  $\text{PCl}_5$  бурно реагирует с водой, образуя фосфорную кислоту и соляную кислоту:



На практике особенно часто приходится иметь дело с гидролизом солей.

Как известно, соли могут быть получены путем нейтрализации кислот основаниями. Отсюда естественно предположить, что растворы по крайней мере нормальных солей, т. е. таких, у которых весь водород замещен металлом, должны иметь нейтральную реакцию. Однако это предположение оказывается справедливым только в отношении солей, образованных сильными кислотами и основаниями. Соли же, полученные из слабых кислот и сильных оснований или, наоборот, из сильных кислот и слабых оснований, не дают нейтральной реакции при растворении в воде. Например, раствор трихлорида железа  $\text{FeCl}_3$  обнаруживает кислую реакцию, указывающую, как мы знаем, на присутствие водородных ионов; раствор гипохлорита натрия  $\text{NaClO}$  имеет щелочную реакцию, свойственную гидроксильным ионам; раствор цианида калия  $\text{KCN}$  (соль слабой синильной кислоты  $\text{HCN}$ ) тоже дает щелочную реакцию и т. д.

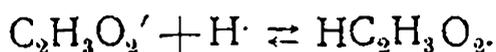
Ионная теория объясняет эти явления взаимодействием водородных или гидроксильных ионов воды с ионами растворенной соли, причем образуются молекулы кислоты или основания. Хотя концентрация  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов в воде очень мала, но они находятся в равновесии с огромным количеством недиссоциированных молекул воды. Связывание одного из этих ионов ионами соли, нарушая равновесие, вызывает диссоциацию новых молекул воды и может повести к накоплению в растворе значительных количеств другого иона, вследствие чего раствор приобретает кислую или щелочную реакцию.

*Взаимодействие ионов соли с водой, сопровождающееся изменением концентрации водородных и гидроксильных ионов воды, носит название гидролиза соли.*

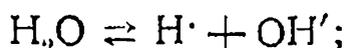
Гидролиз может протекать различно в зависимости от силы кислоты и основания, из которых образовалась соль. Рассмотрим наиболее типичные случаи.

*1-й случай.* Соль слабой кислоты и сильного основания.

Примером может служить ацетат натрия  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . При растворении в воде  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , как и все типичные соли, полностью диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . Теоретически эти ионы могли бы образовать с ионами воды эквивалентные количества  $\text{NaOH}$  и  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; но так как  $\text{NaOH}$  сильное основание, то ионы  $\text{Na}^+$  совсем не будут соединяться с гидроксильными ионами воды. Наоборот, уксусная кислота — очень слабая кислота, поэтому часть ионов  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  соединяется с водородными ионами воды и образует недиссоциированные молекулы  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ :



Связывание водородных ионов нарушает равновесие диссоциации воды:

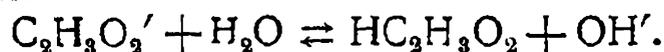


а так как ионное произведение воды величина постоянная:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

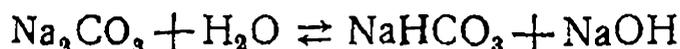
то с уменьшением концентрации водородных ионов в растворе увеличивается концентрация гидроксильных ионов.

Таким образом при взаимодействии  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  с водой происходит реакция:

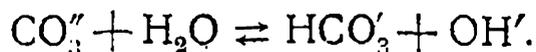


Хотя равновесие этой реакции очень сильно сдвинуто влево, но все же в результате ее в растворе появляется некоторый избыток гидроксильных ионов и раствор  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  обнаруживает щелочную реакцию.

В описанном случае гидролизу подвергалась соль слабой одноосновной кислоты. При гидролизе солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, обычно образуются не свободные кислоты, а кислые соли или точнее анионы кислых солей. Например, при растворении соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  связываются с ионами  $\text{H}^+$ , образуя, главным образом, ионы  $\text{HCO}_3^-$ . Гидролиз протекает по уравнению:



или в ионной форме:



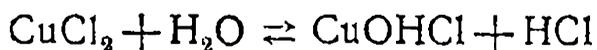
В результате реакции, как и при гидролизе  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , в растворе появляется избыток гидроксильных ионов; поэтому раствор соды тоже имеет щелочную реакцию.

*2-й случай.* Соль сильной кислоты и слабого основания.

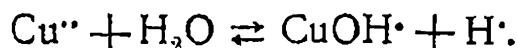
Этот случай аналогичен предыдущему с той только разницей, что здесь катионы соли соединяются с гидроксильными ионами

воды, а анионы остаются свободными. Продуктом гидролиза обычно является основная соль или катионы основной соли.

Например, при растворении в воде  $\text{CuCl}_2$ —соли, образованной слабым основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и сильной соляной кислотой, происходит реакция:



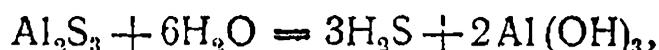
или в ионной форме:



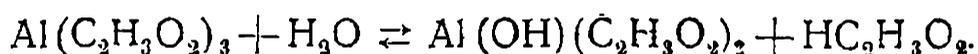
Так как в результате этой реакции в растворе накапливаются водородные ионы, то растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, имеют кислую реакцию.

*3-й случай.* Соль слабой кислоты и слабого основания.

При взаимодействии указанных солей с водою, с одной стороны, образуется слабая кислота, с другой — или слабое основание, или основная соль. Так, например, алюминиевая соль очень слабой сероводородной кислоты подвергается полному гидролизу, образуя свободные кислоту и основание:



тогда как алюминиевая соль несколько более сильной уксусной кислоты гидролизуется только до основной соли:



*4-й случай.* Соль сильной кислоты и сильного основания.

В качестве примера рассмотрим  $\text{NaCl}$  как типичную соль этого класса. Растворяясь в воде,  $\text{NaCl}$  диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Ионы  $\text{Na}^+$ , как уже было указано раньше, не будут соединяться с гидроксильными ионами воды. Точно так же и ионы  $\text{Cl}^-$  не будут соединяться с водородными ионами, потому что  $\text{HCl}$  полностью ионизируется в растворе. Поэтому концентрации  $\text{H}^+$ -и  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе останутся такими же, как в чистой воде, и раствор  $\text{NaCl}$  будет нейтральным.

Таким образом соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, не подвергаются гидролизу. Во всех остальных случаях (если соль растворима) гидролиз происходит.

Из приведенных выше уравнений гидролиза видно, что гидролиз представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации. Это значит, что при смешивании растворов, содержащих эквивалентные количества кислоты и щелочи, реакция доходит до конца только в том случае, если оба взаимодействующих вещества сильные электролиты. Если же кислота или основание слабые, то после смешивания в растворе всегда остается некоторое количество неионизированных молекул кислоты или основания и раствор не имеет нейтральной реакции.

Степень гидролиза, т. е. отношение числа гидролизованных молекул соли к общему числу растворенных молекул, различна у различных солей и зависит от химической природы образующихся при гидролизе кислоты и основания: чем слабее кислота или основание, тем больше степень гидролиза. Так, например, следующие соли гидролизуются в 0,1 N растворах:

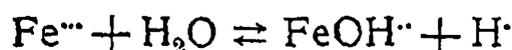
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  на 0,008%

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  на 0,5%

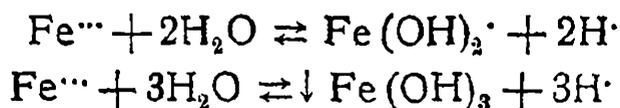
KCN на 1,2%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 2,9%

Как и всякая обратимая реакция, гидролиз подчиняется закону действующих масс. Поэтому прибавление воды к раствору соли или удаление одного из продуктов гидролиза вызывает смещение равновесия в сторону образования кислоты и основания. В том же направлении действует и нагревание, так как при этом сильно увеличивается степень диссоциации воды, т. е. концентрация  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов. Наоборот, добавление кислоты или щелочи к раствору смещает равновесие в обратную сторону. Например, при обыкновенной температуре гидролиз  $\text{FeCl}_3$  протекает по уравнению:



При нагревании раствора происходит усиление гидролиза, выражающееся в том, что больший процент ионов  $\text{Fe}^{3+}$  вступает в реакцию с водою, и в то же время наряду с ионами  $\text{FeOH}^{2+}$  образуются ионы  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  или даже молекулы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по уравнениям:



Прибавление кислоты вызывает растворение осадка или уменьшение содержания ионов  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  в растворе.

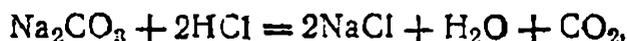
95. Новейшие взгляды на природу кислот и оснований. Заканчивая рассмотрение реакций, протекающих в водных растворах электролитов, небезынтересно познакомиться с новейшими воззрениями на кислоты и основания, возникшими на почве неудовлетворенности теми представлениями, которые создались под влиянием теории Аррениуса.

Прежде всего данные в § 86 определения понятий «кислота» и «основание», строго говоря, применимы только к водным растворам и не учитывают химический характер веществ в неводных средах. Кроме того, как известно, ион водорода в водном растворе всегда соединяется с водою, образуя ион гидроксония (см. § 80):



Наконец, уже давно многие химики указывали, что нельзя так узко толковать нейтрализацию, как это делает теория Аррениуса, сводя ее исключительно к образованию воды из ионов водорода и гидроксила. Под нейтрализацией следует понимать всякую реакцию, при которой кислота или основание

теряет свои свойства и образует соль. Например, взаимодействие карбонатов с кислотами следует рассматривать как нейтрализацию кислот, поскольку она приводит к такому же результату, как и нейтрализация кислоты щелочью:



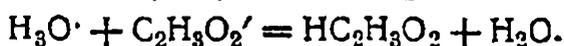
или в ионной форме:



Все эти соображения побудили Бренстеда в 1928 г. выступить с новой теорией кислот и оснований.

По Бренстеду кислоты — это вещества, способные отщеплять протоны, а основания — вещества, способные присоединять протоны.

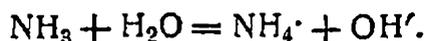
Эти определения коренным образом изменяют наши теперешние представления о кислотах и основаниях. Согласно трактовке Бренстеда понятие «кислота» значительно расширяется. К кислотам, помимо тех веществ, которые и прежде назывались кислотами, должны быть отнесены также многие ионы, способные отщеплять протоны, например ионы  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и др. Из всякой многоосновной кислоты путем частичного отщепления водорода получаются такие «анионные» кислоты. Примером «катионной» кислоты может служить ион  $\text{NH}_4^+$ , который, отщепляя протон, переходит в  $\text{NH}_3$ . Другой катионной кислотой является ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , очень легко отдающий свой протон гидроксильным ионам или анионам слабых кислот:



Чем легче кислота отдает протоны, тем она сильнее. Поэтому ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  является очень сильной кислотой.

В отличие от катионных и анионных кислот обычные кислоты, молекулы которых не заряжены, называются «нейтральными» кислотами.

К основаниям принадлежит прежде всего ион  $\text{OH}^-$  — сильное основание, легко присоединяющее протоны. Затем основаниями являются все анионы, способные присоединять протоны, как-то:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др. В лабораторной практике мы постоянно нейтрализуем кислоту карбонатом натрия именно потому, что ион  $\text{CO}_3^{2-}$  легко присоединяет протоны. Ионы  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  и  $\text{CN}^-$  также обладают основными свойствами, которые проявляются, например, во взаимодействии их с водородными ионами воды, вследствие чего растворы соответствующих солей имеют щелочную реакцию. Строго говоря, все анионы обладают свойствами оснований, но в очень различной степени, поскольку они могут присоединять протоны с образованием недиссоциированных молекул кислот. Все такие основания называются «анионными». В качестве примера нейтрального основания можно назвать аммиак. Щелочная реакция раствора аммиака указывает на его способность присоединять протон из молекулы воды:



Это же свойство аммиака позволяет нейтрализовать им кислоты.

Существуют еще вещества, являющиеся одновременно и кислотами, и основаниями. Они называются амфолитами. Типичный амфолит — вода, которая может и отщеплять протоны, и присоединять их. Например, при растворении аммиака в воде последняя выступает в роли кислоты, отдавая аммиаку протоны (см. выше), а при растворении  $\text{HCl}$  в воде играет роль основания, присоединяя протоны:



Соотношение между кислотой и основанием выражается, по Бренстеду, следующей схемой:



При отщеплении протона от кислоты получается остаток, способный присоединять протон, т. е. основание. Наоборот, основание, присоединяя протон, дает кислоту — вещество, способное отдавать протоны.

Кислоты и основания, которые можно превращать друг в друга путем отщепления или присоединения протонов, Бренстед называет соответственными и, например:

Кислота	HCl	соответственное	основание	Cl'
"	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	"	"	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$
"	$\text{NH}_4^+$	"	"	$\text{NH}_3$
"	$\text{H}_2\text{O}$	"	"	$\text{OH}'$

Чем сильнее кислота, т. е. чем легче она отдает протоны, тем слабее соответственное основание, и наоборот. Например, HCl очень сильная кислота, а ион Cl' очень слабое основание;  $\text{H}_2\text{O}$  очень слабая кислота, а ион  $\text{OH}'$  очень сильное основание.

Хотя трактовка кислот и оснований по Бренстеду имеет целый ряд преимуществ, но пока она еще не получила широкого распространения. Последовательное проведение ее потребовало бы перестройки всей химии на новых началах



## ГЛАВА XIII

### ВОЗДУХ. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

**96. Состав атмосферы.** Атмосферный воздух представляет собой смесь довольно многих газообразных веществ. Кроме кислорода и азота, образующих основную массу воздуха, в состав его входят в небольшом количестве так называемые инертные газы, открытые только в конце XIX века, затем углекислый газ и водяные пары. Помимо перечисленных газов в воздухе содержится еще большее или меньшее количество пыли и некоторые случайные примеси.

Кислород, азот и инертные газы считаются постоянными частями воздуха, так как их содержание в воздухе практически повсюду одинаково. Наоборот, содержание углекислого газа, водяных паров и пыли может изменяться в зависимости от различных условий.

*Углекислый газ* образуется в природе при горении дерева и угля, дыхании животных, гниении и т. п. Особенно много углекислого газа поступает в атмосферу в больших промышленных центрах от фабрик и заводов, сжигающих огромные количества топлива. В некоторых местах земного шара углекислый газ выделяется в воздух вследствие вулканической деятельности, а также из подземных источников.

Хотя таким образом углекислый газ непрерывно поступает в атмосферу, однако благодаря жизнедеятельности растений, а также относительно большой растворимости углекислого газа в воде содержание его в воздухе довольно постоянно, составляя в среднем около 0,03%.

*Водяные пары* могут находиться в воздухе в самых разнообразных количествах. Это — наиболее изменчивая составная часть воздуха. Содержание ее колеблется в пределах от нескольких процентов до долей процента, находясь в зависимости как от места на земном шаре, так и в особенности от температуры. Чем выше температура, тем больше паров может содержать воздух. Поэтому зимою вообще содержание влаги в воздухе меньше, чем летом.

*Находящаяся в воздухе пыль* состоит главным образом из мельчайших частиц минеральных веществ, образующих земную кору, частичек угля, пыльцы растений, а также целого ряда раз-

личных бактерий. Количество пыли в воздухе очень изменчиво: зимою ее меньше, летом больше. После дождя воздух становится чище, так как капли дождя увлекают с собою пыль и бактерии.

Наконец к случайным примесям воздуха, носящим местный характер, относятся такие вещества, как сероводород и аммиак образующиеся при гниении органических остатков, сернистый газ получающийся при обжигании сульфидных руд или при горении содержащего серу угля, окислы азота — как результат электрических разрядов в атмосфере и т. п. Эти примеси обыкновенно встречаются в ничтожных количествах и постоянно удаляются из воздуха, растворяясь в дождевой воде.

Принимая во внимание только азот, кислород и инертные газы, можно выразить состав воздуха следующими числами:

Таблица 24

Состав воздуха

Составные части	Содержание в %	
	по объему	по весу
Азот . . . . .	78,16	75,5
Кислород . . . . .	20,9	23,2
Инертные газы . . . . .	0,94	1,3

**97. Физические свойства воздуха.** Чистый воздух, освобожденный от пыли, углекислого газа и водяных паров, совершенно бесцветен, прозрачен, не имеет ни вкуса, ни запаха. 1 л чистого воздуха весит при 0° и 760 мм давления 1,293 г. При температуре ниже —140° и давлении около 40 ат воздух сгущается в бесцветную, прозрачную жидкость, закипающую около —190°.

Получение жидкого воздуха в настоящее время не представляет особых затруднений и производится в больших размерах на заводах. Из машин, служащих для добывания жидкого воздуха, наибольшей известностью пользуется машина Линде. Принцип, положенный в основу конструкции этой машины, состоит в том, что при расширении сильно сжатого воздуха происходит значительное понижение температуры, достигающее приблизительно 0,25° на каждую атмосферу потерянного давления. Так, например, если воздух, сжатый до 200 ат, быстро расширяется до давления в 1 ат, то температура его понижается на 50°. Это понижение температуры очень остроумно используется в машине Линде для предварительного охлаждения новой порции сжатого воздуха, которая затем расширяется и охлаждается еще сильнее. Повторяя эту операцию несколько раз, можно, наконец, получить такую низкую температуру, что воздух начнет превращаться в жидкость.

Схема устройства машины Линде изображена на рис. 85.

Компрессор А сжимает при помощи поршня поступающий в машину через кран L воздух до 200 ат. Возникающее при сжатии тепло поглощается в холодильнике В, охлаждаемом проточной водой. Из холодильника сжатый воздух

попадает в змеевик С, находящийся в изолированной камере из двух очень длинных спирально изогнутых трубок, вложенных одна в другую. По внутренней трубке змеевика воздух доходит до крана D, в момент открытия которого пропускает воздух в сосуд E, до нормального давления.

Охлажденный таким образом воздух возвращается в компрессор по наружной трубке F змеевика, охлаждая по пути новую порцию сжатого воздуха, идущую ему навстречу. При вторичном открытии крана D в сосуд попадает воздух, уже предварительно охлажденный предыдущей порцией. Вследствие этого температура его после расширения будет ниже, чем у предыдущей порции, и в свою очередь он сильнее охладит следующую порцию. Такой круговорот продолжается до тех пор, пока воздух во внутренней трубке змеевика не начнет превращаться в жидкость, стекающую в сосуд E. После того как сжижение началось, процесс становится непрерывным.

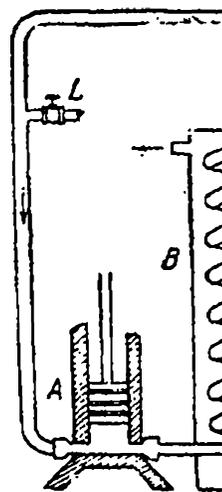


Рис. 85. М

Имеются и другие способы сжижения газов. Особенно приобрела в последнее время новая установка для получения жидкого воздуха, сконструированная академиком П. Л. Капица.

В этой установке низкие температуры получаются при расширении специально сконструированного турбодетандера — на сжатом газе, расширение которого и дает нужный холод.

Полученный непосредственно из машины жидкий воздух бывает мутным от плавающих в нем ангидрида, льда и других примесей, которые легко удаляются через бумажный фильтр.

Несмотря на очень низкую температуру (обыкновенном давлении) жидкий воздух можно

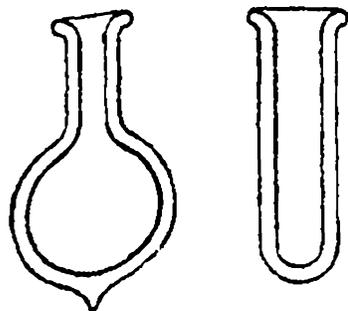


Рис. 86. Сосуды Дьюара.

сохранять в открытых стеклянных сосудах, если они имеют двойные стенки, из которых воздух удален на вакуум. Между стенками является препятствием для теплопередачи, и поэтому не передается жидкому воздуху. Чтобы еще больше ослабить теплопередачу извне, стенки сосудов покрываются серебром. Такие сосуды носят название сосудов Дьюара (рис. 86).

В жидком воздухе легко конденсируются в твердое состояние спирт, эфиры и другие летучие вещества.

Если, например, пропускать сквозь жидкий воздух газ, то он образует белые хлопья, напоминающие снег. Если кусочек металла, погруженный в жидкий воздух, превращается в блестящий металл.

Многие вещества, охлажденные жидким воздухом, резко изменяют свои свойства. Так, цинк и олово становятся настолько хрупкими, что легко превращаются в порошок. Колокольчик, издающий звонкий звук, превращается в колокольчик, издающий чистый, звенящий звук.

резиновый мячик разлетается вдребезги, как стекло, если уронить его на пол.

Так как точка кипения кислорода ( $-183^{\circ}$ ) лежит выше, чем точка кипения азота ( $-196^{\circ}$ ), то кислород легче превращается в жидкость, чем азот. Поэтому жидкий воздух гораздо богаче кислородом, чем атмосферный<sup>1</sup>. При хранении, вследствие испарения азота, жидкий воздух еще больше обогащается кислородом.

Тлеющая лучинка, погруженная в жидкий воздух, ярко вспыхивает, как в чистом кислороде; нагретое докрасна стальное перо сгорает в жидком воздухе с ослепительным блеском.

Жидкий воздух добывается в настоящее время в больших количествах, так как путем дробного испарения из него получают кислород и азот, используемые для технических целей.

**98. Инертные газы.** До конца прошлого столетия полагали, что воздух состоит только из кислорода и азота. Но в 1894 г. английский физик Рэлей обратил внимание на то, что удельный вес азота, полученного из воздуха, всегда несколько больше, чем удельный вес чистого азота, полученного из его соединений. В то время как 1 л первого весит 1,2572 г, литр последнего весит 1,2505 г. Открытием Рэрея заинтересовался профессор химии Рамзай, высказавший предположение, что разница в весе зависит от примеси к азоту какого-то более тяжелого газа. Оба ученых предприняли исследование атмосферного азота. Чтобы выделить из него предполагаемый газ, Рамзай воспользовался способностью азота соединяться при нагревании с магнием с образованием  $Mg_3N_2$ . Многократно пропуская атмосферный азот сквозь трубку с накалившимся магнием, Рамзай получил в остатке некоторое количество тяжелого газа, не соединяющегося с указанным металлом. Рэлей пошел по другому пути: он подвергал смесь азота и кислорода действию электрических искр. При этих условиях азот соединялся с кислородом в окись азота  $NO$ , переходящую затем в двуокись азота  $NO_2$ ; последняя поглощалась раствором щелочи (соответствующие реакции см. в § 135). В результате он тоже выделил из атмосферного азота небольшое количество газа, не соединяющегося с кислородом под действием электрических искр.

Таким образом в воздухе был открыт новый, до того времени неизвестный газ, получивший название а р г о н.

**Аргон Ar** представляет собой бесцветный газ, который почти в  $1\frac{1}{2}$  раза тяжелее воздуха: 1 л его весит при нормальных условиях 1,7809 г. Атомный вес аргона 39,944. В химическом отношении аргон характеризуется полной пассивностью, откуда и произошло его название (аргон — по-гречески недеятельный). Он не соединяется ни при каких условиях ни с одним из элементов.

Вслед за аргоном Рамзай и Траверс открыли в воздухе еще четыре газообразных элемента: гелий He, неон Ne, криптон Kr и ксенон Xe, правда, содержащихся в воздухе в фи-

<sup>1</sup> Состав жидкого воздуха выражается приблизительно следующими числами: кислорода 54%, азота 44% и инертных газов 2%.

чтожных количествах. Вместе с аргоном они получили название инертных газов, так как подобно аргону отличаются неспособностью вступать в реакции с другими элементами. В связи с этим находится и другая особенность инертных газов, заключающаяся в том, что молекулы их состоят только из одного атома, иначе говоря, атомы их не соединены в молекулы.

Кроме перечисленных выше элементов к инертным газам относится еще открытый при изучении радиоактивных превращений элемент радон Rn, иногда называемый также эманацией, или нитоном. В атмосферном воздухе он, повидимому, не содержится.

Инертные газы являются теми элементами, которые заканчивают собой каждый период в системе Менделеева и все вместе образуют так называемую нулевую группу периодической системы. Кроме гелия все они содержат в наружном слое атома 8 электронов, образующих очень устойчивую систему. Так же устойчива и наружная оболочка гелия, состоящая из двух электронов (табл. 25). Поэтому атомы инертных газов не склонны ни отдавать, ни присоединять электроны.

Таблица 25

Инертные газы

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	8	8	8	8	
Гелий . . . . .	He	4,003	2	2						
Неон . . . . .	Ne	20,183	10	2	8					
Аргон . . . . .	Ar	39,944	18	2	8	8				
Криптон . . . . .	Kr	83,7	36	2	8	18	8			
Ксенон . . . . .	Xe	131,3	54	2	8	18	18	8		
Радон . . . . .	Rn	222	86	2	8	18	32	18	8	

Так как инертные газы не соединяются ни с какими элементами, то их атомные веса не могли быть определены обычными способами, описанными в § 20. Для нахождения их атомных весов был применен совершенно другой, чисто физический способ, основанный на определении числа атомов в молекуле.

Согласно кинетической теории газов отношение теплоемкости газа при постоянном давлении ( $C_p$ ) к теплоемкости при постоянном объеме ( $C_v$ ) для всех одноатомных паров и газов должно равняться 1,67:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1,67.$$

Действительно, определение этого отношения для паров ртути, молекулы которой, как может быть доказано другим путем, состоят из одного атома, дало число 1,67.

С увеличением числа атомов в молекуле отношение  $C_p/C_v$  уменьшается: для двухатомных газов оно равно 1,41, для трехатомных 1,31 и т. д. Отношение теплоемкостей можно весьма просто вычислить из величины скорости распро-

странения звука в данном газе, которая равна:  $v = \sqrt{\frac{p}{d} \cdot \gamma}$ , где  $p$  — давление газа,  $d$  — его плотность, а  $\gamma = C_p/C_v$ . Скорость же звука нетрудно определить

по способу Кундта, описываемому в учебниках физики, пользуясь всего несколькими кубическими сантиметрами газа.

Таким образом, определив величину отношения  $C_p/C_v$  для данного простого газа, мы узнаем, из скольких атомов состоит его молекула.

Этим путем установлено, что молекулы инертных газов состоят из одного атома и, следовательно, их молекулярные веса равны их атомным весам.

Физические свойства инертных газов и их содержание в воздухе даны в табл. 26.

Таблица 26

Свойства	Гелий He	Неон Ne	Аргон Ar	Криптон Kr	Ксенон Xe	Радон Rn
Вес 1 л в граммах . . .	0,178	0,899	1,78	3,71	5,85	9,96
Темп. плавления в °С .	-272	-248,6	-190	-157	-111,5	-71
Темп. кипения в °С . .	-268,8	-245,9	-185,8	-151,7	-106,9	-62
Приблизительное содержание в 1000 объемах воздуха . . . . .	0,018	0,005	9,323	0,001	0,00008	—

Из таблицы видно, что точки плавления и кипения инертных газов лежат тем ниже, чем меньше их атомные веса или порядковые номера: самую низкую точку кипения имеет гелий, самую высокую — радон.

На различии в точках кипения основано отделение инертных газов друг от друга.

Все инертные газы кристаллизуются в правильной системе, образуя гранёцентрированную кубическую решетку (см. рис. 53).

Хотя инертные газы не вступают в реакции с другими элементами, однако при низких температурах молекулы инертных газов могут связываться с молекулами воды, причем получаются неустойчивые соединения типа гидратов. Образование этих гидратов объясняется тем, что под влиянием электрических сил, исходящих из сильно полярных молекул воды, неполярные молекулы инертных газов поляризуются, в них возникают индуцированные диполи, благодаря чему они и притягивают молекулы воды.

Гидраты инертных газов тем устойчивее, чем выше атомный вес газа. Для гелия и неона вообще не удалось получить гидратов. Наиболее устойчив гидрат ксенона, но и он может существовать при 0° только под повышенным давлением (1,45 ат). Точный состав гидратов еще не установлен, по видимому они содержат по 6 молекул воды.

Самым интересным из инертных газов является гелий. История его открытия может служить блестящим примером могущества науки и тех средств, которыми она пользуется при изучении природы. Впервые гелий был открыт в 1868 г. Локиером при изучении спектров атмосферы и протуберанцев солнца. В этих спектрах Локиер обнаружил ярко желтую линию, которая не встречалась в спектрах элементов, известных в то время на земле. Присутствие этой линии было приписано существованию на солнце нового элемента, неизвестного на земле, который в честь солнца получил название гелий. Спустя почти 30 лет после этого Рамзай и Траверс при нагревании редкого минерала клевейта получили газ, который оказался тождественным с ге-

лицем, открытым Локиером. Таким образом гелий был открыт на солнце гораздо раньше, чем его нашли на земле.

После водорода гелий является самым легким из всех газов. Он почти в 8 раз легче воздуха.

Долгое время гелий оставался единственным газом, который не поддавался сжатию в жидкость. Наконец, в 1908 г. голландскому физику Каммерлинг-Оннесу удалось превратить гелий в жидкость, кипящую при температуре  $-268,8^{\circ}$ . При испарении жидкого гелия Каммерлинг-Оннес получил самую низкую на земле температуру, всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля.

В 1926 г. Кезом впервые получил гелий в твердом состоянии. Твердый гелий—прозрачное вещество, плавящееся при  $-272^{\circ}$  под давлением в 26 ат.

На земле гелий встречается не только в атмосфере. Значительные количества его выделяются в некоторых местах из недр земли вместе с так называемыми «природными газами» (смесь различных горючих газов). В Америке содержание гелия в природных газах иногда достигает 2%. Воды многих минеральных источников тоже выделяют гелий.

Вследствие своей легкости и инертности гелий применяется в воздухоплавании как газ, которым можно заменить водород при наполнении воздушных шаров и дирижаблей. Хотя гелий в 2 раза тяжелее водорода, но его подъемная сила всего на 8% меньше, чем у водорода. Огромное преимущество гелия перед водородом состоит в том, что он негорюч. Поэтому при замене водорода гелием устраняется всякая опасность воспламенения или взрыва. Однако широкому использованию гелия пока препятствует трудность его получения. Наибольшее количество гелия добывается в США.

Из других инертных газов практическое применение получили аргон и неон. Аргон, ввиду его неактивности и ничтожной теплопроводности, служит в смеси с азотом для наполнения электрических лампочек. Аргоном же наполнены трубки для световых реклам, испускающие голубой свет. Неон так же используется для наполнения рекламных трубок, светящихся ярким оранжево-красным светом. Кроме того, неоновыми трубками пользуются в электротехнике в качестве выпрямителей, снижателей напряжения и для других целей.

---

## ГЛАВА XIV

### ГАЛОГЕНЫ

Таблица 27

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям				
				2	7	7	7	7
Фтор . . . . .	F	19,00	9	2	7			
Хлор . . . . .	Cl	35,457	17	2	8	7		
Бром . . . . .	Br	79,916	35	2	8	18	7	
Иод . . . . .	I	126,92	53	2	8	18	18	7

**99. Общая характеристика галогенов.** Галогенами называются элементы фтор, хлор, бром и иод, находящиеся в VII группе периодической системы и образующие ее главную подгруппу. Свое название, которое буквально значит «рождающие соли», эти элементы получили за их способность непосредственно соединяться с металлами с образованием типичных солей, как, например, NaCl.

Атомы всех галогенов имеют 7 электронов в наружном слое. Поэтому они особенно легко присоединяют по одному электрону, превращаясь в отрицательные одновалентные ионы, что характеризует их как типичные металлоиды (срав. стр. 121). Таким образом отрицательная валентность галогенов равна 1. Галогены могут также и отдавать электроны, причем их максимальная положительная валентность, очевидно, должна равняться 7. Однако этой максимальной валентности, насколько известно в настоящее время, достигают только хлор и иод. Для брома высшая валентность равна 5, а фтор бывает только одновалентен.

Отдача электронов галогенами осуществляется гораздо труднее, чем их присоединение, и образующиеся при этом вещества (кислородные соединения галогенов) в общем менее устойчивы, чем соединения, в которых галогены заряжены отрицательно.

Одинаковое строение наружного электронного слоя обуславливает большое сходство галогенов друг с другом, проявляющееся как в их химическом поведении, так и в типах и свойствах образуемых ими соединений. Но при всем этом сходстве между гало-

генами имеются и качественные различия. Мы будем рассматривать галогены не каждый в отдельности, а все вместе, что позволит нам легко обнаружить, чем они отличаются один от другого.

**100. Галогены в природе.** Ввиду их огромной химической активности галогены встречаются в природе не в свободном состоянии, но исключительно в виде соединений, главным образом, в виде солей галогеноводородных кислот. Наиболее распространен в природе хлор, содержание которого в земной коре составляет около 0,2%; затем следуют фтор, бром и наименее распространенным является иод.

**Фтор** встречается в природе чаще всего в виде минерала *плавикового шпата*  $\text{CaF}_2$ , получившего это название потому, что его прибавляют иногда к железным рудам при выплавке чугуна для образования легкоплавких шлаков. Значительные количества фтора содержатся также в довольно распространенных фосфорных минералах — фосфорите и особенно апатите.

Важнейшим природным соединением *хлора* является поваренная соль, или хлорид натрия, которая служит основным сырьем для получения других соединений хлора. Главная масса соли находится в воде морей и океанов, где содержание ее колеблется около 3%. Воды многих озер и источников также содержат в растворе значительное количество поваренной соли. В некоторых непроточных озерах количество соли достигает предела насыщения (около 26%), и соль выделяется из них, оседая на дно. Таковы, например, Эльтонское и Баскунчакское озера в Нижнем Поволжье, из которых осевшая на дно соль добывается под названием «самосадочной» соли.

Соль встречается также и в твердом виде, образуя местами в земной коре мощные пласты так называемой каменной соли. У нас в СССР очень чистая каменная соль добывается в Бахмутском районе УССР и на юге Урала близ Чкалова, где пласты ее достигают толщины более 100 м. Залежи каменной соли имеются также в Закавказье, в Казахстане, Сибири.

Кроме поваренной соли в природе встречаются в больших количествах и другие соединения хлора, например хлорид магния, содержащийся в морской воде и придающий ей горький вкус, хлорид калия в виде минералов *сильвина*  $\text{KCl}$  и *карналлита*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. д.

Подобно хлору *бром* находится в природе преимущественно в виде соединений с металлами калием, натрием и магнием. Соединения брома обычно встречаются вместе с соединениями хлора, но в значительно меньшем количестве. Бромистые металлы содержатся в небольшом количестве в морской воде и воде некоторых озер. В СССР особенно богаты бромом соляные озера Крыма. Но главным источником для получения брома служат отложения каменной соли в Стассфурте (Германия), верхние слои которых содержат довольно много бромида магния  $\text{MgBr}_2$ .

Соединения *иода* находятся в морской воде, но содержание их здесь настолько мало, что непосредственно выделить их из воды невозможно. Однако существуют некоторые водоросли, обладаю

щие способностью извлекать иод из морской воды и накапливать его в своих тканях. Особенно много таких водорослей у берегов Нормандии, Шотландии и Бретани, растут они и у нас в Черном море и на Дальневосточном побережье. При сжигании этих водорослей остается зола, содержащая иод в виде солей иодистоводородной кислоты  $\text{HI}$  и служащая главным источником для добывания иода в Европе.

Мировая продукция иода, по данным за 1937 г., составляла около 2000 т. Из них более 70% получалось в Чили попутно с добычей селитры.

В Америке значительные количества иода встречаются в Чили в отложениях натриевой селитры. Иод находится здесь в виде калиевой соли иодноватой кислоты  $\text{KIO}_3$ .

**101. Физические свойства галогенов.** *Фтор* при обыкновенных условиях — газ, окрашенный в толстых слоях в слабый зеленовато-желтый цвет. При сильном охлаждении фтор превращается в жидкость, затвердевающую при  $-223^\circ$ .

*Хлор* — газ желто-зеленого цвета, уже при обыкновенной температуре превращающийся в жидкость под давлением около 6 ат. Жидкий хлор поступает в продажу в стальных цилиндрах (бомбах).

Хлор приблизительно в 2,5 раза тяжелее воздуха; 1 л хлора при нормальных условиях весит 3,21 г.

*Бром* представляет собою тяжелую, темнобурюю жидкость уд. веса 3,14. Он очень легко испаряется, образуя красно-бурые пары. При соприкосновении с кожей бром оставляет на ней тяжелые ожоги.

*Иод* — твердое вещество, образующее темносерые кристаллы с слабым металлическим блеском. Уд. вес иода 4,93. При медленном нагревании под обыкновенным давлением иод возгоняется, т. е., не плавясь, превращается в пары, которые имеют фиолетовую окраску; при охлаждении паров иод снова непосредственно переходит в твердое состояние, минуя жидкую фазу. Но если быстро нагревать иод, особенно под увеличенным давлением, то он плавится при  $113,5^\circ$ .

Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание даже небольших количеств галогенов вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистой оболочки горла и носа. Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжелое отравление организма.

Важнейшие физические константы галогенов сопоставлены в табл. 28, из которой видно, что они изменяются в определенной последовательности при переходе от фтора к иоду.

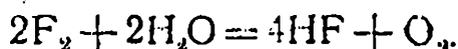
Галогены сравнительно мало растворимы в воде. 1 объем воды растворяет при обыкновенной температуре около  $2\frac{1}{2}$  объемов хлора. Раствор этот называется хлорной водой. При пропускании хлора в охлажденную до  $0^\circ$  воду из раствора выделяются зеленовато-желтые кристаллы — кристаллогидрат хлора  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Растворимость брома составляет около 3,5 г при 20°, а растворимость иода всего 0,02 г на 100 г воды. Фтор не может быть растворен в воде, так как он энергично разлагает ее с выделением

Таблица 28

Элементы	Фтор F	Хлор Cl	Бром Br	Иод I
Удельный вес . .	1,11 (жидк.)	1,57 (жидк.)	3,14	4,93
Темп. плав. в °С .	-223	-100,5	-7,3	113,5
Темп. кип. в °С . .	-188	-34,6	58,7	184,4
Радиус атома в Å	0,67	1,17	1,19	1,36

кислорода и образованием HF (одновременно образуется некоторое количество озона):



Значительно лучше, чем в воде, растворяются галогены во многих органических растворителях — сероуглероде, спирте, эфире, хлороформе и др. Растворы брома во всех этих растворителях имеют желтовато-бурый цвет. Раствор иода в спирте и эфире темнобурого цвета, в сероуглероде и хлороформе — фиолетового цвета; различие в окраске растворов вызывается образованием сольватов, т. е. соединений молекул  $I_2$  с молекулами растворителей.

Хорошей растворимостью галогенов в органических растворителях можно воспользоваться для извлечения их из разведенных водных растворов. Если, например, взболтать водный раствор иода с небольшим количеством сероуглерода (не смешивающегося с водой), то почти весь иод переходит из воды в сероуглерод, окрашивая его в фиолетовый цвет. Этот переход подчиняется следующему закону:

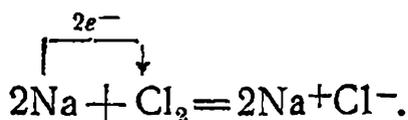
*Растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, что отношение концентраций вещества в этих двух растворителях остается постоянным (закон распределения)<sup>1</sup>.*

В случае иода, распределенного между водой и сероуглеродом, это отношение равно приблизительно 1 : 600. Поэтому, взбалтывая несколько раз большее количество водного раствора иода с небольшими порциями сероуглерода, можно практически извлечь весь иод из воды.

**102. Химические свойства галогенов.** Галогены являются чрезвычайно активными элементами. Они легко вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Особенно энергично протекают реакции соединения галогенов с металлами, сопровождающиеся выделением большого количества тепла. Так, например, расплавленный металлический натрий, будучи внесён в со-

<sup>1</sup> Следует заметить, что закон распределения верен только в тех случаях, когда растворенное вещество имеет в обоих растворителях один и тот же молекулярный вес.

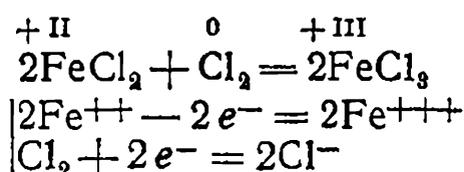
суд с хлором, сгорает с ослепительным блеском, а на стенках сосуда появляется белый налет поваренной соли:



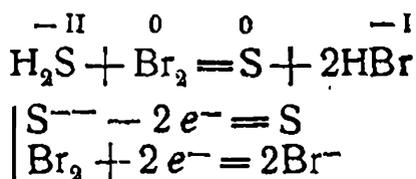
Медь, железо, олово и многие другие металлы также сгорают в хлоре, образуя соответствующие соли. Подобным же образом взаимодействуют бром и йод. Во всех этих случаях металл отдает электроны, а галоген приобретает их.

В § 63 было указано, что вещества, присоединяющие в процессе реакции электроны, отнимая их у других веществ, называются окислителями. Эта способность присоединять электроны, резко выраженная у галогенов, является их самым характерным химическим свойством. Галогены очень энергичные окислители. Наиболее сильный окислитель фтор, наименее сильный — йод. Окислительные свойства галогенов проявляются также при взаимодействии их с различными сложными веществами. Приведем несколько примеров:

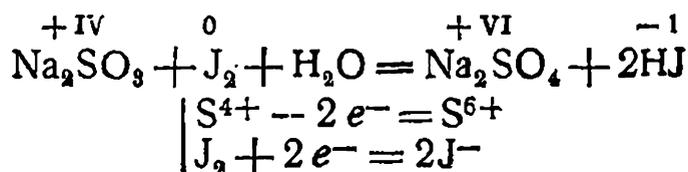
1. При пропускании хлора в бледнозеленый раствор  $\text{FeCl}_2$  жидкость окрашивается в желтый цвет вследствие окисления хлорида железа (II) в хлорид железа (III) <sup>1</sup>:



2. Если к раствору брома прибавить сероводородной воды (раствора  $\text{H}_2\text{S}$ ), то желтовато-бурая окраска брома исчезает и жидкость становится мутной от выделившейся серы:



3. При действии водного раствора иода на раствор сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  происходит обесцвечивание раствора, так как иод окисляет ионы  $\text{S}^{4+}$  сульфита в ионы  $\text{S}^{6+}$  с образованием сульфата натрия, а сам восстанавливается, превращаясь в ионы  $\text{J}^-$ :



<sup>1</sup> Римской цифрой, поставленной в скобках после названия соли, принято обозначать валентность входящего в ее состав металла (катиона) в тех случаях, когда он обладает переменной валентностью и когда само название соли не указывает на величину валентности. Например:  $\text{CuCl}$  — хлорид меди (I),  $\text{CuCl}_2$  — хлорид меди (II) или дихлорид меди;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  — сульфат железа (III) или сульфат трехвалентного железа и т. д.

Сравнение химических свойств галогенов показывает, что их активность постепенно уменьшается при переходе от фтора к иоду. С увеличением порядкового номера галогена растет общее число окружающих ядро электронов, вследствие чего наружные электроны все дальше и дальше отодвигаются от ядра и притяжение к ядру становится слабее. Вместе с тем, конечно, уменьшается и способность атомов присоединять восьмой электрон, а также прочность связи этого электрона с ядром.

Присоединение электрона к атому галогена сопровождается выделением энергии. Очевидно, что столько же энергии нужно затратить, чтобы отнять электрон у образовавшегося иона. Это количество энергии, характеризующее «сродство атома к электрону», т. е. его стремление перейти в отрицательно заряженный ион, может служить мерой активности галогена.

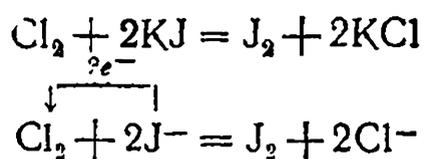
В следующей табличке сопоставлены радиусы отрицательно заряженных ионов галогенов и количество энергии в калориях, выделяющееся при образовании 1 граммиона соответствующего элемента.

Таблица 29

Галоген . . . . .	F	Cl	Br	I
Радиус отрицательного иона в Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Сродство к электрону в ккал . .	98	88	83	76

Из таблички видно, что сродство к электрону постепенно убывает с увеличением радиуса иона, что находится в полном согласии с падением активности от фтора к иоду.

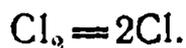
Различным сродством к электрону хорошо объясняется вытеснение одних галогенов другими из их соединений. Так как у фтора сродство к электрону наибольшее, то он может отнимать электроны от ионов всех остальных галогенов; хлор отнимает электроны только от ионов брома и иода, а бром только от ионов иода. Происходящие при этом реакции являются типичными реакциями окисления-восстановления, при которых атом одного галогена окисляет ион другого галогена, сам переходя в состояние иона; например:



Особенно резко проявляется различие в активности галогенов при взаимодействии с водородом. Фтор соединяется с водородом со взрывом даже при очень низких температурах. Хлор при обыкновенной температуре лишь медленно соединяется с водородом, но при нагревании смеси хлора с водородом реакция протекает почти мгновенно, сопровождаясь взрывом. Соединение брома с водородом происходит с заметной скоростью лишь при повышенной температуре, а иод соединяется с водородом только при сильном нагревании, причем реакция, ввиду ее обратимости, не идет до конца.

Замечательно, что на реакцию соединения хлора с водородом огромное влияние оказывает свет. В темноте вообще не происходит заметного взаимодействия, на рассеянном свете реакция идет довольно медленно, а на ярком солнечном свете так же быстро, как и при нагревании, сопровождаясь взрывом.

Изучение этой реакции (Нернст, 1919 г.) привело к заключению, что она состоит из множества отдельных стадий. Поглощая энергию солнечных лучей (главным образом ультрафиолетовых), отдельные молекулы хлора распадаются на атомы:



Атомы хлора более активны, чем молекулы, и тотчас вступают во взаимодействие с молекулами водорода по уравнению:



Образующиеся атомы водорода в свою очередь реагируют с молекулами хлора, вызывая образование новых атомов хлора:



Последние опять вступают в реакцию с молекулами водорода и т. д.

Подобного рода реакции, состоящие как бы из целой цепи последовательно протекающих процессов, получили название цепных реакций.

Подводя итог всему вышеизложенному, мы видим, что как физические, так и химические свойства галогенов закономерно изменяются с увеличением зарядов атомных ядер и числа электронов в атоме. Металлоидные свойства, наиболее резко выраженные у фтора, постепенно ослабевают, а у иода обнаруживаются даже некоторые металлические свойства. Эта правильность в изменении свойств является ярким выражением закона перехода количества в качество.

**103. Получение и применение галогенов.** Так как в природных соединениях галогены содержатся главным образом в виде отрицательно заряженных ионов, то почти все способы получения свободных галогенов сводятся к окислению их ионов. Это осуществляется или при помощи различных окислителей, или путем воздействия электрического тока.

Как известно, процесс электролиза сопровождается переходом электронов с катода на положительно заряженные ионы и с отрицательно заряженных ионов на анод. Следовательно, у катода происходит процесс восстановления, у анода — процесс окисления. Таким образом окисление или восстановление может быть осуществлено не только путем воздействия одного вещества на другое, но еще и при помощи электрического тока.

Электрический ток — наиболее мощное средство для окисления и восстановления.

Фтор, вследствие огромного сродства к электрону, может быть выделен из его соединений исключительно электролитическим пу-

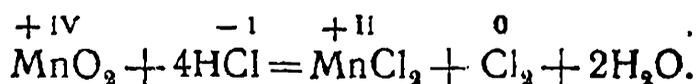
тем. Впервые он был получен в 1886 г. французским химиком Муассаном путем разложения безводного жидкого фтористого водорода HF электрическим током. Разложение производилось в приборе из меди (рис. 87), на которую фтор не действует, после того как она покрывается слоем фтористой меди; электроды были сделаны из платины.

В 1925 г. Лебо и Дамьен предложили другой, более дешевый способ получения фтора. Разложению током подвергают расплавленную соль  $\text{KHF}_2$ . Это вещество плавится уже при  $56^\circ$ . Разложение его можно производить в никелевых сосудах, пользуясь никелевыми электродами.

Хлор получается в настоящее время в технике в больших количествах путем электролиза растворов поваренной соли. Хлор выделяется у анода, а у катода образуется едкий натр. Зачастую этот электролиз производится именно с целью получения щелочи, так что хлор является побочным продуктом (см. § 188).

Суммарная мощность заводов хлорной промышленности оценивалась в 1939 г. в 1,7 млн. т. Наиболее крупным производителем хлора являются США, которые в 1943 г. выработали 1,2 млн. т хлора и попутно более миллиона тонн едкого натра.

В лабораториях хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту. Напомним, например, известный из элементарного курса лабораторный способ получения хлора действием двуокиси марганца на соляную кислоту:



Если разобраться в том, как при этой реакции перемещаются электроны, то легко убедиться, что здесь происходит окисление ионов хлора ионами четырехвалентного марганца. Отнимая от двух ионов хлора 2 электрона, ион  $\text{Mn}^{4+}$  восстанавливается в ион  $\text{Mn}^{2+}$ , а образовавшиеся нейтральные атомы хлора соединяются в молекулу  $\text{Cl}_2$ . С помощью этой реакции хлор был впервые получен Шееле в 1774 г.

Аналогичным путём можно получить хлор из соляной кислоты, действуя на нее вместо  $\text{MnO}_2$  различными другими окислителями (например  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ).

Кислород не взаимодействует при обычных условиях с HCl в сколько-нибудь заметной степени. Но если пропускать смесь HCl и  $\text{O}_2$  сквозь трубку, нагретую до  $400^\circ$  и содержащую кусочки пемзы, на которых распределен в ка-

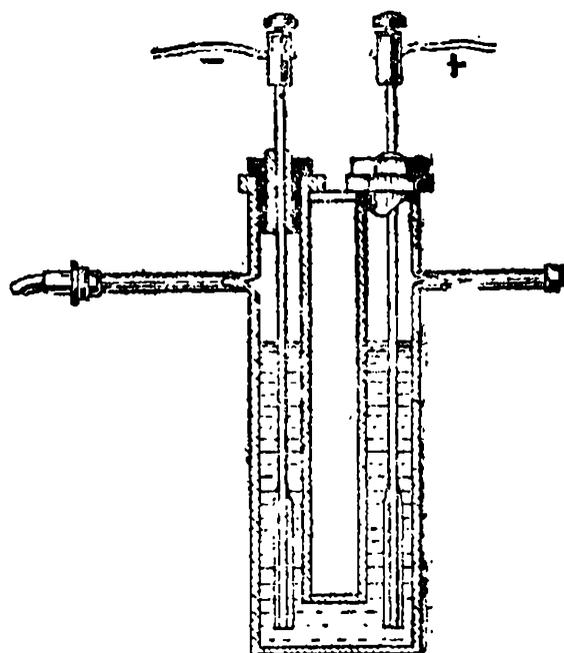
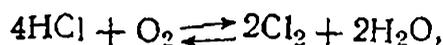


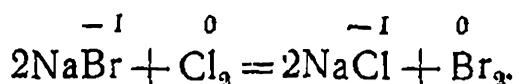
Рис. 87. Прибор для разложения фтористого водорода.

честве катализатора дихлорид меди  $\text{CuCl}_2$ , то происходит окисление хлористого водорода (ионов  $\text{Cl}^-$ ) кислородом:

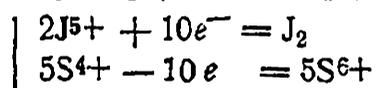
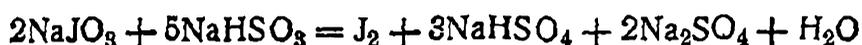


причем выход хлора достигает 80%. Этой реакцией раньше часто пользовались для получения хлора (процесс Дикона).

Бром и иод могут быть получены аналогично хлору окислением  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  различными окислителями. Но обычно в технике их добывают из бромистых или иодистых металлов, действуя на растворы последних хлором. Таким образом получение брома и иода тоже основано на окислении их ионов, только в качестве окислителя применяется хлор; например:



Исключением является получение иода из  $\text{NaJO}_3$ , содержащегося как примесь в отложениях чилийской селитры. Выделение иода из этой соли основано на восстановлении ее гидросульфитом натрия  $\text{NaHSO}_3$ . Реакция идет по уравнению:



В СССР бром добывается из воды Сакского озера (в Крыму), содержащей довольно большое количество бромистых солей.

Главным источником получения иода в СССР служат воды буровых скважин в нефтеносных районах, содержащие от 10 до 100 мг иода на 1 л. Для извлечения из них иода к концу первой пятилетки были выстроены два больших завода в Сураханах и в Нефте-Чале, производительность которых вполне обеспечивает нашу потребность в иоде. Надо заметить, что СССР является первой страной в мире, которая практически использовала буровые воды как источник получения иода.

Из свободных галогенов только один фтор не имеет практического применения ввиду трудности его получения. Хлор служит на химических заводах для приготовления многочисленных соединений как неорганических, так и органических, главным же образом для производства хлорной извести (см. стр. 279). Очень важную роль играет хлор при изготовлении красок и многих лекарственных веществ. Большое количество хлора применяется также для отбеливания тканей и бумаги, для стерилизации питьевой воды и в сельском хозяйстве в борьбе с полевыми вредителями, особенно сусликами.

Бром необходим для выработки различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромида серебра, потребляемого в больших количествах фотографической промышленностью.

Иод широко применяется в медицине в виде так называемой иодной тинктуры (10%-ный раствор иода в спирте), превосходного антисептического и кровеостанавливающего средства. Кроме того, иод входит в состав целого ряда важнейших фармацевтических препаратов.

Наконец, свободные галогены, особенно хлор, имеют огромное значение для промышленности, работающей на оборону, входя в состав большинства боевых отравляющих веществ (БОВ).

**104. Адсорбция.** В мировую войну 1914—1918 гг. Германия впервые воспользовалась химическим оружием при нападении на противника. Как известно, сущность химического нападения сводится к отравлению воздуха в районе расположения противника ядовитыми веществами. Первым из боевых отравляющих веществ, примененных Германией, был хлор. Вслед за ним были пущены в ход некоторые другие ядовитые газы, а затем наряду с газами вошли в употребление многие жидкие и твердые вещества, распространяемые в воздухе в виде мельчайших частиц тумана и дыма. К концу войны 1914—1918 гг. применялось уже несколько десятков ОВ с разнородным действием на организм человека.

Появление нового вида оружия в виде отравляющих веществ повлекло за собою и изобретение нового средства защиты. Таким явились общеизвестные теперь противогазы, получившие широкое применение не только на войне, но и в мирной деятельности человека — в различных вредных производствах, в пожарном деле и т. п.

Действие противогазов, освобождающих вдыхаемый воздух от ядовитых примесей, основано на явлении адсорбции, т. е. на способности различных веществ поглощать на своей поверхности газы, пары и растворенные вещества. Поглощающими веществами или адсорбентами могут быть как твердые вещества, так и жидкости; однако наилучшими адсорбентами являются твердые вещества.

Явление адсорбции объясняется тем, что частицы, расположенные на поверхности вещества, находятся в иных условиях, чем частицы, лежащие внутри вещества. В то время как последние связаны со своими соседями по всем направлениям, так что все действующие между ними силы взаимно уравновешиваются, у частиц, находящихся на поверхности, уравновешены только силы, направленные внутрь вещества и в плоскости самой поверхности. Поэтому у поверхности остается свободное силовое поле, за счет которого поверхностный слой частиц может притягивать к себе частицы из соприкасающейся с ним жидкой или газообразной фазы. Во многих случаях адсорбированный слой частиц является мономолекулярным, т. е. имеет толщину одной молекулы, но при известных условиях могут удерживаться и несколько слоев молекул.

Адсорбированные молекулы не находятся в покое на поверхности вещества, но совершают определенные колебания. Некоторые из молекул отрываются и переходят обратно в окружающую среду, на их место поступают новые молекулы, и в результате устанавливается определенное состояние адсорбционного равновесия, при котором в единицу времени столько же молекул поглощается поверхностью, сколько и уходит с нее.

Положение адсорбционного равновесия зависит как от концентрации поглощаемого вещества в соприкасающейся с адсорбентом фазе, так и от температуры. С увеличением концентрации абсолютное количество адсорбированных молекул растет, хотя в процентном отношении их адсорбируется меньше, чем при малых концентрациях.

Смещение равновесия при изменении температуры определяется тем, что адсорбция сопровождается выделением тепла. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры смещает адсорбционное равновесие в сторону десорбции, т. е. в сторону уменьшения величины адсорбции; наоборот, понижение температуры увеличивает количество адсорбированного вещества.

Так как адсорбция есть явление, происходящее только на поверхности вещества, то понятно, что чем больше общая поверхность адсорбента, тем больше молекул он может поглотить. Поэтому вещества пористые и порошкообразные, в общем, обладают большей поглотительной способностью, чем вещества сплошные. Наглядное представление о том, как сильно увеличивается поверхность вещества при его дроблении, дает табл. 30. В ней

Таблица 30

Длина ребра куба	Число кубиков в 1 см <sup>3</sup>	Общая поверхность
1 см	1	6 см <sup>2</sup>
1 мм	10 <sup>3</sup>	60 "
0,1 "	10 <sup>6</sup>	600 "
0,01 "	10 <sup>9</sup>	6 000 "
1 м	10 <sup>12</sup>	6 м <sup>2</sup>
1 мμ	10 <sup>21</sup>	6 000 "
0,1 мμ	10 <sup>24</sup>	60 000 "

показано увеличение поверхности куба с ребром в 1 см при последовательном делении его на кубики с ребром 1 мм, 0,1 мм и т. д.

Одним из веществ, обладающих очень большой адсорбционной способностью, является обыкновенный древесный уголь, что отчасти связано с его пористым строением. Уголь хорошо поглощает не

только газы, но также многие растворенные вещества.

Чтобы наблюдать поглощение газов углем, произведем следующий опыт. Наполним аммиаком стеклянный цилиндр и опустим открытый конец его в чашку с ртутью. Затем, прокалив на горелке кусочек древесного угля, погрузим его для охлаждения в ртуть и, не вынимая из нее, подведем под отверстие цилиндра с аммиаком. Уголь всплывает на поверхность ртути в цилиндре, и последняя сейчас же начинает подниматься вверх вследствие поглощения аммиака (рис. 88).

Количество поглощаемого углем (а также и другими адсорбентами) газа зависит от природы газа. Здесь наблюдается некоторая закономерность, состоящая в том, что газ, как правило, поглощается тем лучше, чем выше его критическая

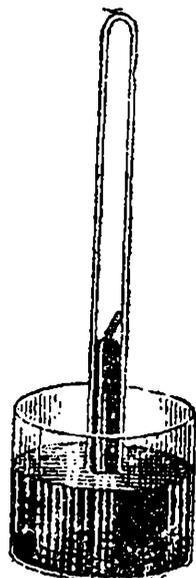


Рис. 88. Поглощение аммиака углем.

## Адсорбция газов углем (по Реми)

Газ	Темп. кип. в °С	Адсорбированное количество в см <sup>3</sup>	Газ	Темп. кип. в °С	Адсорбированное количество в см <sup>3</sup>
Сернистый газ . . .	—10	380	Метан . . . . .	—161,4	16,2
Хлор . . . . .	—33,9	235	Окись углерода .	—191,5	9,3
Аммиак . . . . .	—33,4	181	Кислород . . . .	—183	8,2
Сероводород . . .	—60,2	99	Азот . . . . .	—195,7	8,0
Углекислый газ .	—78,5	47,6	Водород . . . . .	—252,8	4,7

температура, т. е. чем легче он сжижается. В табл. 31 указаны количества различных газов в кубических сантиметрах, адсорбированные 1 г активированного (см. ниже) угля при 15° и нормальном давлении.

Как поглощающее газы вещество уголь и был использован в мировую войну 1914—1918 гг. для наполнения противогазовых коробок. Особенно хорошо поглощает газы активированный уголь. Один из лучших способов приготовления активированного угля был изобретен академиком Н. Д. Зелинским. Этот способ заключается в том, что обыкновенный березовый уголь подвергается сильному нагреванию в струе водяного пара. От такой обработки уголь становится очень пористым и его поглотительная способность сильно увеличивается<sup>1</sup>.

Современный противогаз изображен на рис. 89. 1 — резиновая маска, 2 — очки, 3 — выдыхательный клапан, 4 — гофрированная трубка, соединяющая маску с поглотительной коробкой 5. Последняя кроме активированного угля содержит вещества, химически связывающие ядовитые газы, и слой войлока или ваты для задерживания распыленных твердых частиц.

Способностью угля поглощать растворенные вещества с давних пор широко пользуются в технике. На сахарорафинадных заводах фильтрованием сквозь уголь производится очищение сахара от веществ, сообщающих ему желтоватую окраску; для этого обыкновенно употребляют ко-

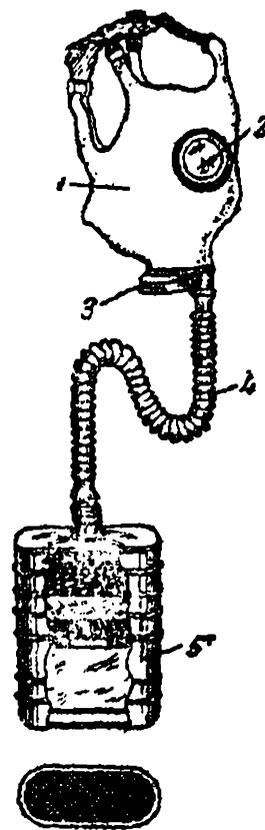


Рис. 89. Противогаз.

<sup>1</sup> В активированном угле имеются поры двоякого рода: а) более крупные, видимые в микроскоп, диаметром от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  см и б) ультрапоры, невидимые в микроскоп, диаметром от  $9,2 \cdot 10^{-7}$  до  $2,8 \cdot 10^{-7}$  см. Последние и играют главную роль в адсорбционных процессах. Общая поверхность этих пор в 1 г активированного угля может достигать до 1000 м<sup>2</sup>.

стяной или вообще животный уголь, который лучше древесного поглощает красящие вещества. На винокуренных заводах фильтрованием сквозь уголь освобождают винный спирт от содержащихся в нем примесей сивушных масел. Активированный уголь помимо противогазов применяется для поглощения паров летучих жидкостей из воздуха и газовых смесей. Бензин, например, улавливается из природных газов, выделяющихся в больших количествах в нефтеносных районах. Поглощенные вещества выделяются потом из угля при нагревании или обработке его водяным паром. Сильно охлажденный активированный уголь служит прекрасным средством для получения высоких степеней разрежения, поглощая последние следы газа, которые уже не могут быть удалены насосом. Активированный уголь используется также в качестве катализатора в некоторых химических производствах.

Кроме угля и целый ряд других веществ обладает ярко выраженной способностью к адсорбции. На адсорбции растворенных веществ растительными и животными волокнами основаны процессы крашения тканей, дубления кож и др.

**105. Соединения галогенов с водородом.** Из соединений галогенов наиболее важными в практическом отношении являются галогеноводороды и соли галогеноводородных кислот.

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом, довольно легко обрабатываемые в жидкость. Фтористый водород сгущается уже при  $19,5^{\circ}$ , остальные при более низких температурах.

Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. Так, например, 1 объем воды растворяет при  $0^{\circ}$  около 500 объемов хлористого водорода и приблизительно такие же количества бромистого и иодистого водорода. Фтористый же водород неограниченно растворим в воде.

Огромную растворимость галогеноводородов в воде можно иллюстрировать следующим опытом. Цилиндр с узким горлом наполняют хлористым водородом и закрывают пробкой, через которую пропущена стеклянная трубка с оттянутым концом. Перевернув цилиндр, опускают наружный конец трубки в сосуд с водою. Как только первые капли воды попадают в цилиндр, они сейчас же поглощают почти весь хлористый водород, и вода начинает бить фонтаном из отверстия трубки (рис. 90).

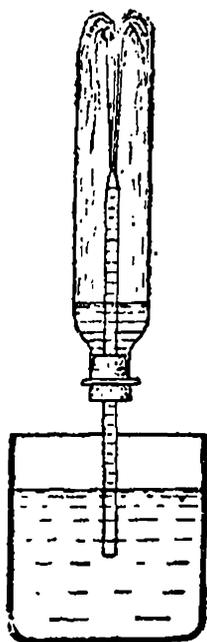


Рис. 90 Растворение хлористого водорода в воде.

Водные растворы галогеноводородов представляют собой типичные кислоты, причем только фтористоводородная кислота диссоциирована сравнительно слабо, остальные же принадлежат к числу наиболее сильных кислот.

На воздухе все галогеноводороды дымят вследствие образования с водяными парами воздуха мелких капелек соответствующих кислот.

Устойчивость галогеноводородов по отношению

к нагреванию сильно падает при переходе от HF к HI вследствие уменьшения сродства атомов к электрону. В то время как HF даже при очень высоких температурах не диссоциирует сколько-нибудь заметно на атомы, иодистый водород уже при 300° в значительной степени распадается на иод и водород.

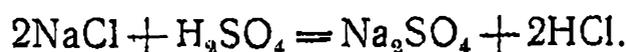
Важнейшие константы галогеноводородов сопоставлены в табл. 32.

Таблица 32

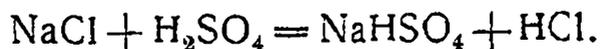
Галогено-водород	Удельный вес (жидк.)	Тем. пл. в °С	Темп. кип. в °С	Теплота образования в ккал
HF	0,987	— 92,3	+19,5	+64
HCl	1,19	—114	—85	+22
HBr	2,16	— 86	—68,7	+ 8,4
HI	2,80	— 50,8	—35,7	— 6

Общий способ получения галогеноводородов заключается в действии концентрированной серной кислоты на соли галогеноводородных кислот.

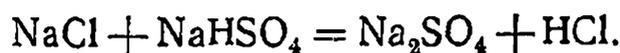
Так, например, *хлористый водород* обычно получают путем нагревания хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



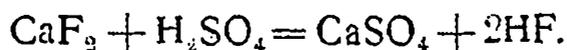
В лабораторных условиях, где стеклянная посуда не допускает слишком сильного нагревания, в реакцию вступает только 1 атом водорода серной кислоты и получается кислая соль — гидросульфат натрия:



Даже если взять на каждую молекулу серной кислоты 2 молекулы NaCl, все-таки процесс не идет дальше образования кислой соли. Только при очень сильном нагревании (в технике) образовавшийся гидросульфат взаимодействует со второй молекулой NaCl с образованием нормальной соли:



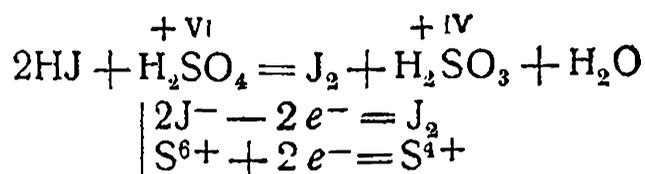
Аналогично хлористому водороду получается *фтористый водород* из природного соединения фтора — фторида кальция:



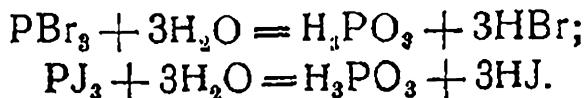
Так как фтористый водород сильно разъедает стекло, то реакция ведется обычно в свинцовых сосудах, на стенках которых образуется защитный слой PbF<sub>2</sub>, предохраняющий металл от дальнейшего разрушения.

*Бромистый водород* и *иодистый водород* также могут быть получены действием серной кислоты на бромистые и иодистые металлы, но при этом часть галогеноводородов окисляется серной кислотой с выделением свободных брома и иода. Особенно легко

окисляется иодистый водород:



Поэтому указанные галогеноводороды обычно получают действием воды на соединения брома и иода с фосфором  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PJ}_3$ . Последние подвергаются при этом полному гидролизу, образуя фосфористую кислоту и соответствующий галогеноводород:



В отличие от получения свободных галогенов реакции получения галогеноводородов не связаны с окислением-восстановлением. Как видно из приведенных примеров, никакого перемещения электронов, характеризующего окислительно-восстановительные процессы, при этих реакциях не происходит.

На практике приходится иметь дело преимущественно с водными растворами галогеноводородов, представляющими собою кислоты. Самой важной из них является соляная кислота.

*Соляная кислота* представляет собой раствор хлористого водорода в воде. Насыщенный при  $18^\circ$  раствор содержит 42%  $\text{HCl}$ . Продажная концентрированная соляная кислота содержит около 37%  $\text{HCl}$  и имеет удельный вес 1,19. Такая кислота дымит на воздухе вследствие выделения хлористого водорода и потому называется дымящей.

Чистая соляная кислота бесцветна, техническая же окрашена в желтый цвет различными примесями (главным образом трихлоридом железа).

При нагревании концентрированной соляной кислоты сперва улетучивается хлористый водород с небольшим количеством влаги, пока в остатке не получится 20,2%-ный раствор; последний перегоняется уже без изменения состава при постоянной температуре  $110^\circ$ .

Наоборот, если нагревать разведенную соляную кислоту, то сперва отгоняется вода. Когда концентрация остатка достигнет 20,2%, жидкость начинает перегоняться без изменения состава, как и в предыдущем случае. Таким образом весь хлористый водород не может быть удален из воды кипячением.

Состав постоянно кипящего раствора изменяется в зависимости от давления, поэтому его нельзя рассматривать как определенное химическое соединение  $\text{HCl}$  с водой, хотя при низких температурах из соляной кислоты и могут быть выделены различные гидраты (например  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Соляная кислота — одна из важнейших кислот в химической практике. Она легко вступает в реакцию со многими металлами, выделяя водород и образуя соли — хлористые металлы, или хлориды. Применяется соляная кислота главным образом для получения хлористых металлов, для получения водорода, хлора, для приготовления нашатыря, клея, угольной кислоты, в кожевенной промышленности (для обработки кож перед хромовым дублением), в пищевой промышленности, в лудильном и паяльном деле и во многих других производствах. Небольшое количество

соляной кислоты содержится в желудочном соке человека и животных и играет важную роль в процессе пищеварения.

Хлориды большинства металлов хорошо растворимы в воде и поэтому широко применяются в лабораторной практике, когда требуется ввести в реакцию тот или иной металлический ион. Нерастворимыми являются только хлориды серебра и одновалентных ртути и меди ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Очень мало растворим хлорид свинца  $\text{PbCl}_2$ .

Отметим важнейшие из хлоридов.

1. *Хлорид натрия*, или *поваренная соль*  $\text{NaCl}$  имеет очень большое значение в нашей жизни. Прежде всего соль является необходимой приправой к пище. Затем соль играет важную роль как средство, предохраняющее от порчи многие пищевые продукты, как-то: мясо, сало, масло, рыбу и др. Поваренная соль служит сырьем для производства хлора, соляной кислоты, едкого натра и соды, применяется в красильном деле, в мыловарении и во многих других производствах.

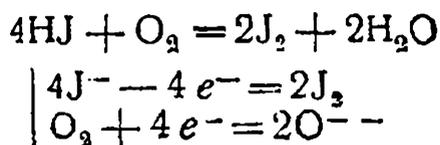
2. *Хлорид калия*  $\text{KCl}$  в огромных количествах потребляется сельским хозяйством в качестве удобрения.

3. *Хлорид кальция*  $\text{CaCl}_2$  широко применяется в лабораторной практике как вещество, жадно поглощающее воду, для осушения газов, для обезвоживания эфира и многих других жидких органических веществ. В больших количествах употребляется для приготовления охлаждающих смесей.

4. *Хлорид двухвалентной ртути*, или *сулема*  $\text{HgCl}_2$  очень сильный яд. Применяется для консервирования дерева, чучел, анатомических препаратов и для приготовления других соединений ртути. Очень разведенные растворы сулемы (1 : 1000) применяются в медицине как прекрасное дезинфицирующее средство.

5. *Хлорид серебра*  $\text{AgCl}$  является наименее растворимой солью соляной кислоты. Образование осадка  $\text{AgCl}$  при взаимодействии ионов  $\text{Cl}'$  с ионами  $\text{Ag}'$  служит характерной реакцией на ионы хлора. Хлорид серебра применяется в фотографической промышленности при изготовлении некоторых сортов светочувствительных пластинок и бумаг.

*Бромистоводородная и иодистоводородная кислоты* очень похожи по своим свойствам на соляную кислоту, но отличаются меньшей устойчивостью. Так как бром и иод более легко отдают свой электрон, чем хлор, то ионы  $\text{Br}'$  и  $\text{I}'$  легче окисляются, чем ионы  $\text{Cl}'$ , что мы уже видели на примере реакции взаимодействия серной кислоты с бромистыми и иодистыми металлами. Особенно легко отдает свой электрон ион иода, который окисляется уже кислородом воздуха. Поэтому раствор иодистого водорода быстро бурит на воздухе вследствие выделения свободного иода:



Свет сильно ускоряет эту реакцию. Ввиду легкости, с которой ионы иода отдают свои электроны, иодистый водород является энергичным восстановителем.

Соли бромистоводородной и иодистоводородной кислот называются соответственно бромидами и иодидами. Большинство из них легко растворимы в воде. Не растворимы соли тех же металлов, которые образуют нерастворимые хлориды.

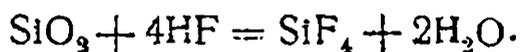
Растворы бромидов натрия и калия под названием «бром» применяются в медицине как успокоительное средство при расстройствах нервной системы. Бромид серебра в больших количествах идет на изготовление фотографических пластинок, пленок и бумаг. Иодид калия также применяется в медицине при лечении некоторых болезней.

*Плавиковая кислота* представляет собой раствор фтористого водорода в воде. Название плавиковой кислоты происходит от плавикового шпата, из которого обычно получают фтористый водород.

По своим свойствам как фтористый водород, так и плавиковая кислота отличаются от остальных галогеноводородов и галогеноводородных кислот. Это различие, проявляющееся уже в физических свойствах фтористого водорода, точки плавления и кипения которого не соответствуют его малому молекулярному весу, объясняется отчасти довольно большим дипольным моментом HF, обуславливающим сильную ассоциацию его молекул. Плотность пара фтористого водорода при 32° соответствует формуле (HF)<sub>2</sub>, и только при 90° пары его состоят из простых молекул HF. Точно так же и в растворах молекулы HF сильно ассоциированы.

По сравнению с HCl, HBr и HI плавиковая кислота диссоциирует очень слабо и наряду с ионами F<sup>-</sup> содержит большой процент ионов HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, образовавшихся путем соединения ионов F<sup>-</sup> с молекулами HF. Поэтому плавиковая кислота образует ряд кислых солей, как, например, KNF<sub>2</sub>, являясь как бы двухосновной кислотой.

Замечательным свойством плавиковой кислоты является ее способность взаимодействовать с двуокисью кремния или кремневым ангидридом SiO<sub>2</sub>, входящим в состав стекла, с образованием газообразного тетрафторида кремния SiF<sub>4</sub> и воды:



На этой реакции основано важное практическое применение плавиковой кислоты для вытравливания на стекле рисунков, надписей, а также для сообщения матовой поверхности стеклянным предметам (например электрическим лампочкам).

Для получения рисунка стекло покрывают сперва слоем воска или парафина, на которые HF не действует, затем счищают воск в тех местах, где должен получиться рисунок, и подвергают обнаженные места в течение некоторого времени действию плавиковой кислоты или паров фтористого водорода.

Плавиковая кислота применяется также в аналитических лабораториях для растворения различных силикатов (солей кремневой кислоты).

Пары плавиковой кислоты очень ядовиты. При соприкосновении с кожей концентрированная плавиковая кислота производит тяжелые ожоги, переходящие в трудно заживающие язвы. Поэтому в обращении с нею необходима большая осторожность. Хранят плавиковую кислоту в сосудах из эбонита или воска, на которые она не действует.

Соли плавиковой кислоты — фториды — в большинстве своем не растворимы в воде, что отличает их от солей других галогеноводородных кислот. Но  $\text{AgF}$  легко растворим, тогда как  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  практически нерастворимы.

Фторид натрия  $\text{NaF}$  применяется для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и в качестве консервирующего вещества для пропитки дерева.

**106. Кислородные соединения галогенов.** Галогены не соединяются непосредственно с кислородом, поэтому их кислородные соединения получают только косвенным путем и представляют собой вещества более или менее неустойчивые. Наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее устойчивы — окислы.

Во всех кислородных соединениях галогены проявляют положительную валентность, достигающую 7 у высших кислородных соединений хлора и иода.

Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородные соединения хлора, которые мы и рассмотрим несколько подробнее.

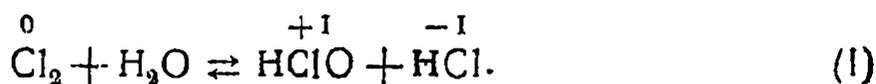
В табл. 33 для общей ориентировки приведены формулы окислов и кислот, образуемых хлором, а также названия кислот и соответствующих им солей. В скобки заключены предполагаемые, но не полученные пока соединения.

Таблица 33

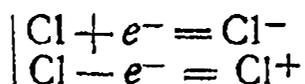
Окислы	Кислоты	Названия кислот	Названия солей
$\text{Cl}_2\text{O}$ ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) $\text{ClO}_2$ ( $\text{Cl}_2\text{O}_5$ ) $\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{HClO}$ $\text{HClO}_2$ — $\text{HClO}_3$ $\text{HClO}_4$	Хлорноватистая Хлористая — Хлорноватая Хлорная	Гипохлориты Хлориты — Хлораты Перхлораты

Все кислородные соединения хлора являются сильными окислителями. Производя окисление, положительно заряженные ионы хлора обычно восстанавливаются или до нейтрального хлора или до отрицательно заряженных ионов  $\text{Cl}^-$ . Важное практическое применение имеют соли хлорноватистой и хлорноватой кислот — гипохлориты и хлораты.

*Гипохлориты.* В основе их получения лежит реакция хлора с водой, приводящая к образованию хлорноватистой кислоты:

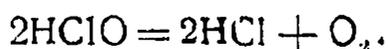


При этой реакции один атом хлора из молекулы  $\text{Cl}_2$  окисляет другой атом, отнимая у него электрон, в результате чего первый превращается в отрицательный ион, второй — в положительно заряженный ион:



Так как получающиеся  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}$  в свою очередь могут взаимодействовать друг с другом, снова образуя хлор и воду, то реакция не идет до конца. Равновесие устанавливается, когда прореагирует приблизительно  $\frac{1}{3}$  растворенного хлора. Таким образом хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами  $\text{Cl}_2$  и значительное количество соляной и хлорноватистой кислот.

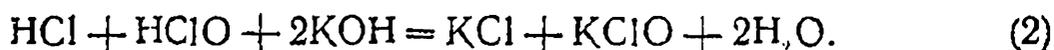
*Хлорноватистая кислота*  $\text{HClO}$  очень неустойчива и в растворе постепенно распадается на хлористый водород и кислород:



По мере ее разложения равновесие приведенной выше реакции (1) смещается вправо, и, в конце концов, весь хлор вступает во взаимодействие с водой, а в растворе остается только  $\text{HCl}$ . Свет очень ускоряет эту реакцию, поэтому хлорную воду следует всегда хранить в темноте.

Хлорноватистая кислота — очень сильный окислитель; ее образованием при взаимодействии хлора с водой объясняются белящие свойства хлора. Совершенно сухой хлор не белят, но в присутствии влаги происходит быстрое разрушение красящих веществ образующейся хлорноватистой кислотой.

Если к хлорной воде прибавлять понемногу щелочь, то вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот равновесие реакции (1) тоже сдвигается вправо и в результате получается раствор, содержащий соли хлорноватистой и соляной кислот:



Тот же результат, очевидно, получится, если непосредственно пропускать хлор в холодный раствор щелочи:



Полученная таким путем жидкость, содержащая в растворе смесь солей хлорноватистой и соляной кислот, называется *жавелевой водой* (Javelle — местечко около Парижа, где впервые стали изготовлять эту воду) и применяется для беления; ее белящие свойства обуславливаются тем, что гипохлорит калия

<sup>1</sup> Это же уравнение можно получить, сложив уравнения (1) и (2).

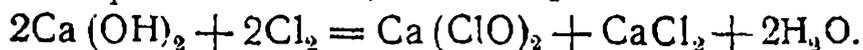
легко разлагается уже под влиянием углекислого газа воздуха, причем выделяется хлорноватистая кислота:



Последняя и действует обесцвечивающим образом на красящие вещества.

Аналогичный раствор, содержащий гипохлорит натрия, получается при пропускании хлора в раствор едкого натра. Оба раствора могут быть получены также путем электролиза  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , если дать возможность выделяющемуся хлору реагировать с образующимися при электролизе  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  (см. стр. 477).

Жавелевой водой пользуются для белиenia преимущественно в домашнем обиходе. На фабриках для этой цели применяют более дешевый продукт — так называемую *белильную*, или *хлорную известь*, получающуюся при действии хлора на гашеную известь. Ее можно рассматривать как смесь гипохлорита кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  с хлористым кальцием  $\text{CaCl}_2$ :



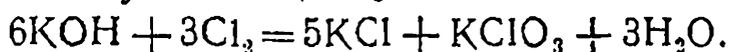
Хлорная известь широко применяется для отбеливания растительного волокна (тканей, бумаги), для дезинфекции выгребных ям, отхожих мест, сточных канав и пр. В противогазовой обороне хлорная известь играет важную роль как средство для дегазации местности, отравленной ипритом.

*Хлораты* представляют собой соли довольно неустойчивой хлорноватой кислоты  $\text{НСlO}_3$ . Общеизвестной и самой важной из них является хлорат калия, или *бертолетова соль*  $\text{KClO}_3$ .

Если нагревать раствор гипохлорита калия, то он утрачивает свои белящие свойства. Это происходит вследствие разложения  $\text{KClO}$  с образованием бертолетовой соли по следующему уравнению:

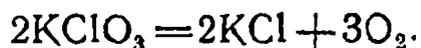


Поэтому, если пропускать хлор в горячий раствор едкого кали, то вместо  $\text{KClO}$  получается  $\text{KClO}_3$ :



Так как бертолетова соль трудно растворима в холодной воде, то при охлаждении раствора она выпадает в виде кристаллов и таким образом отделяется от остающегося в растворе хлорида калия.

При нагревании бертолетова соль легко разлагается с выделением кислорода:



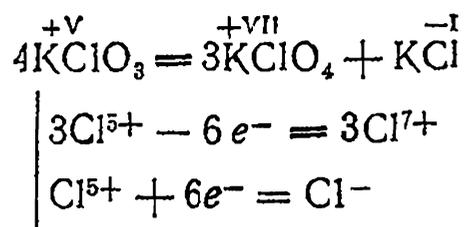
С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) бертолетова соль образует смеси, сильно взрывающиеся при ударе. На этом основано применение бертолетовой соли в артиллерийском деле для устройства запалов.

Бертолетова соль употребляется в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легко воспламеняющихся сме

сей. Головки шведских спичек тоже состоят из горючей смеси бертолетовой соли с серой или сульфидом сурьмы.

Соответствующая бертолетовой соли *хлорноватая кислота*  $\text{HClO}_3$  известна только в виде водного раствора, который может быть сгущен выпариванием до концентрации в 50%. Хлорноватая кислота действует как сильный окислитель. Ангидрид хлорноватой кислоты неизвестен. Вместо него при разложении хлорноватой кислоты, например, при действии концентрированной серной кислоты на бертолетову соль, выделяется желто-бурый газ с характерным запахом — *двуокись хлора*  $\text{ClO}_2$ . Двуокись хлора очень неустойчива и легко разлагается со взрывом на хлор и кислород от нагревания, соприкосновения с органическими веществами и т. п. Смесь бертолетовой соли с сахаром воспламеняется при смачивании ее каплей серной кислоты, так как выделяющаяся двуокись хлора является сильным окислителем.

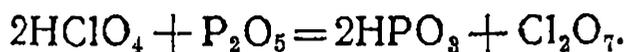
При осторожном нагревании в отсутствии катализатора бертолетова соль частично разлагается с выделением кислорода, частично же переходит в соль хлорной кислоты — *перхлорат калия*  $\text{KClO}_4$ :



Перхлораты — более прочные соединения, чем хлораты. Действуя на перхлорат калия серной кислотой, можно получить свободную хлорную кислоту  $\text{HClO}_4$ , которая в чистом виде представляет собой бесцветную жидкость, замерзающую при  $-112^\circ$ .

*Хлорная кислота*  $\text{HClO}_4$  наиболее устойчивая из кислородных кислот хлора. В то же время она самая сильная из всех известных кислот: ее кажущаяся степень диссоциации в 0,5 *N* растворе равна 88%, она больше, чем у соляной кислоты при тех же условиях. Окислительные свойства выражены у хлорной кислоты слабее, чем у хлорноватой.

Если нагревать хлорную кислоту с фосфорным ангидридом, отнимающим от нее воду, то получается *хлорный ангидрид*  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  в виде маслянистой жидкости, кипящей при  $83^\circ$  и сильно взрывающейся при ударе:



Сопоставление свойств важнейших кислородных соединений хлора позволяет сделать следующий общий вывод: с увеличением валентности хлора растет устойчивость его кислородных кислот, но их окислительная способность уменьшается. Наиболее сильный окислитель — хлорноватистая кислота, наименее сильный — хлорная кислота.

**Кислородные соединения фтора.** Единственным изученным соединением фтора с кислородом является окись фтора, или *дифторид кислорода*  $OF_2$ , впервые в небольших количествах полученный в 1927 г. Лебо и затем в больших количествах Руфом в 1930 г. Это — бесцветный газ, сгущающийся в жидкость при  $-145^\circ$ , очень ядовитый, мало растворимый в воде.

Дифторид кислорода получается при действии фтора на 2%-ный раствор щелочи:



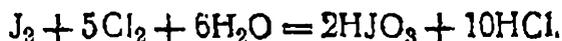
Существует предположение, что в дифториде кислорода фтор заряжен отрицательно, а кислород положительно ( $O^{++}F_2^{-}$ ), но более вероятно, что это соединение ковалентного типа.

**Кислородные соединения брома и иода.** Из кислородных соединений брома известны *бромноватистая*  $HBrO$  и *бромноватая*  $HBrO_3$  кислоты и их соли, которые получают аналогично соответствующим соединениям хлора, но отличаются меньшей устойчивостью.

Ни бромной кислоты, ни ее солей неизвестно. Из окислов брома известен только  $Br_2O_8$ , впервые полученный в виде тонких игол Льюисом в 1929 г. при действии озона на бром; это очень неустойчивое соединение, существующее только при низких температурах.

Иод также образует только один окисел  $I_2O_5$  — *иодноватый ангидрид*, которому соответствует *иодноватая кислота*  $HIO_3$ . Калиевая и натриевая соли этой кислоты встречаются как примесь в чилийской селитре. Их можно получить тем же способом, что и бертолетову соль, действуя иодом на горячий раствор щелочи.

Свободная иодноватая кислота получается окислением иода в присутствии воды. Если в качестве окислителя взять хлор, то реакция идет по следующему уравнению:



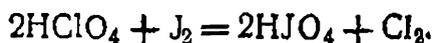
Иодноватая кислота представляет собой белое кристаллическое вещество, вполне устойчивое при обыкновенной температуре.

При нагревании до  $200^\circ$  иодноватая кислота теряет элементы воды и переходит в твердый иодноватый ангидрид:



Выше  $300^\circ$  иодноватый ангидрид в свою очередь распадается на иод и кислород.

Кроме иодноватой кислоты известна еще *иодная кислота*  $HIO_4$ , которая может быть получена действием иода на  $HClO_4$ :



При выпаривании раствора  $HIO_4$  получают бесцветные кристаллы, имеющие состав  $HIO_4 \cdot 2H_2O$  и плавящиеся при  $130^\circ$ . Этот кристаллогидрат следует, однако, рассматривать как новую пятиосновную кислоту  $H_5JO_6$  (ортоиодную), так как в нем все 5 атомов водорода могут замещаться металлами с образованием солей (например  $Ag_5JO_6$ ).

Иодный ангидрид  $I_2O_7$  не получен.

**107. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.** Знакомясь со свойствами галогенов, мы уже много раз встречались с реакциями окисления-восстановления. Эти реакции нередко выражаются довольно сложными уравнениями с большими коэффициентами при формулах участвующих в реакции веществ. При составлении таких уравнений главное затруднение представляет подбор правильных коэффициентов. Существует несколько приемов нахождения коэффициентов, но наиболее простым

и быстрее всего приводящим к цели является прием, основанный на подсчете электронов, приобретаемых и отдаваемых вступающими в реакцию веществами.

Так как при реакциях окисления-восстановления электроны не берутся откуда-то со стороны, а только переходят от одних атомов или ионов к другим, то очевидно, что число электронов, приобретаемых окислителем, должно равняться числу электронов отдаваемых в то же время восстановителем. Поэтому, составляя уравнение реакции между окисляющим и восстанавливающим веществами, коэффициенты при формулах этих веществ подбирают так, чтобы произведение из числа реагирующих атомов или молекул окисляющего вещества на число приобретаемых им электронов равнялось аналогичному произведению для восстанавливающего вещества.

Подсчет числа электронов, отдаваемых восстановителем и приобретаемых окислителем, нетрудно произвести, зная, как изменяется в результате реакции валентность атомов или ионов окислителя и восстановителя.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо, конечно, знать, во что превращаются окисляющее и восстанавливающее вещества в результате реакции. Нередко это можно заранее предсказать на основании известных свойств обоих веществ. Нужно также учитывать, что если реакция протекает в растворе, то в ней может принимать участие вода; вопрос об участии воды выясняется в процессе составления уравнения реакции.

Руководствуясь вышеизложенным, попробуем составить несколько уравнений окислительно-восстановительных реакций, чтобы на конкретных примерах ознакомиться с приемом нахождения коэффициентов.

1. Окисление иодистого водорода концентрированной серной кислотой.

При действии концентрированной серной кислоты на иодистый водород выделяется свободный иод, а серная кислота восстанавливается до сероводорода.

Схема этой реакции такова:

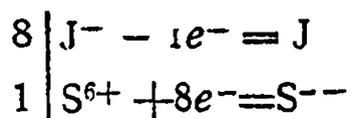


Определяем валентность участвующих в окислении-восстановлении элементов до и после реакции и отмечаем её римскими цифрами над символами элементов:



Из схемы (2) видно, что валентность иода повысилась с  $-I$  до  $0$ . Следовательно, иод окислился и каждый ион его потерял в процессе реакции один электрон. Валентность же серы понижалась с  $+VI$  до  $-II$ , т. е. сера восстановилась, причем каждый

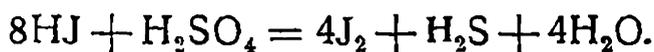
ион серы присоединил 8 электронов. Изображаем эти процессы в виде электронных уравнений:



Так как число электронов, отдаваемых ионами иода, должно равняться числу электронов, присоединяемых ионами серы, то, очевидно, на каждый ион серы надо взять 8 ионов иода, т. е. на одну молекулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восемь молекул  $\text{HJ}$ , что и отмечено цифрами слева от написанных уравнений. Таким образом мы находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а вместе с тем и коэффициенты для веществ, получающихся в результате окисления-восстановления, так как совершенно ясно, что из 8 молекул  $\text{HJ}$  должны образоваться 4 молекулы  $\text{J}_2$  и из одной молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  только одна молекула  $\text{H}_2\text{S}$ . Подставляя найденные коэффициенты в схему (2), получаем:



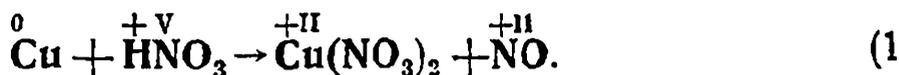
Сравнивая теперь число атомов водорода в левой и правой частях схемы, находим, что в последней недостаёт 8 атомов водорода. Очевидно, что помимо указанных в схеме непосредственных продуктов окисления-восстановления при реакции образуется еще вода. Число молекул воды устанавливаем, исходя из числа недостающих атомов водорода. Приписав воду к правой части схемы, получаем окончательное уравнение реакции:



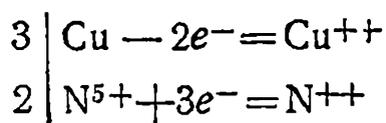
Наконец, проверяем число атомов кислорода в обеих частях уравнения и убеждаемся, что уравнение составлено правильно.

2. Окисление меди разведенной азотной кислотой.

При взаимодействии меди с разведенной азотной кислотой продуктами окисления-восстановления является нитрат меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и окись азота. Схема реакции:

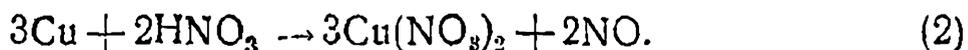


Из схемы видно, что в результате реакции атом меди окисляется, теряя 2 электрона, а пятивалентный ион азота восстанавливается, присоединяя 3 электрона:



Следовательно, для окисления 3 атомов меди требуются 2 молекулы азотной кислоты и в результате окисления-восста-

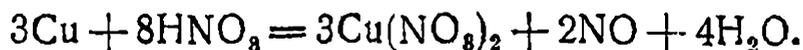
новления должны получиться 3 молекулы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 2 молекулы  $\text{NO}$ :



Однако, сравнивая теперь число атомов меди и азота в обеих частях схемы, мы видим, что справа на 6 атомов азота больше, чем слева. Чтобы уравнять азот, нужно приписать к левой части схемы еще 6 молекул азотной кислоты. Таким образом всего в реакции будут участвовать 8 молекул азотной кислоты; но из них только две расходуются на окисление меди, так как только два иона азота понижают свою валентность с  $+V$  до  $+II$ :



Проверяем теперь число атомов водорода. В левой части схемы 8 атомов водорода, тогда как в правой водород совсем отсутствует. Очевидно, при реакции образуются еще 4 молекулы воды. Приписав их к правой части схемы, получаем окончательное уравнение реакции:



Подсчет числа атомов кислорода в обеих частях уравнения показывает, что последнее составлено правильно.

Аналогичные реакции, при которых окислитель или восстановитель кроме выполнения своей основной функции расходуется еще на связывание образующихся при реакции ионов, встречаются довольно часто. Во всех таких случаях подбор коэффициентов производится, как указано выше.

На основании разбора приведенных примеров можно рекомендовать придерживаться следующего порядка при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций:

1. Составить схему реакции, указав в ней вступающие в реакцию вещества и продукты окисления-восстановления.

2. Определить валентность участвующих в реакции элементов до и после реакции и установить, какие атомы или ионы окисляются и какие восстанавливаются.

3. Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и найти наименьшие числа, на которые нужно умножить каждое уравнение, чтобы число электронов в обоих стало одинаковым.

Найденные числа являются коэффициентами при окислителе и восстановителе. Тем самым определяются коэффициенты для веществ, получающихся в результате окисления-восстановления. Коэффициенты для остальных веществ, если таковые участвуют в реакции, подбираются в последнюю очередь путем подсчета атомов (ионов) в обеих частях уравнения.

## ГЛАВА XV

### ГРУППА КИСЛОРОДА

Таблица 34

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	18	18	6	6	
Кислород . .	O	16,000	8	2	6					
Сера . . . .	S	32,06	16	2	8	6				
Селен . . . .	Se	78,96	34	2	8	18	6			
Теллур . . . .	Te	127,61	52	2	8	18	18	6		
Полоний . .	Po	210	84	2	8	18	32	18	6	6

108. Общая характеристика группы кислорода. К группе кислорода принадлежат типичные элементы VI группы периодической системы — кислород и сера — и сходные с ними по строению атомов элементы нечетной подгруппы — селен, теллур и полоний; последний является радиоактивным элементом и в химическом отношении почти не изучен.

Наличие шести электронов в наружном слое атома характеризует рассматриваемые элементы как металлоиды, хотя и менее активные, чем галогены. Присоединяя 2 электрона, атомы элементов этой группы превращаются в отрицательные двухзарядные ионы, в виде которых эти элементы входят в состав соединений с водородом и металлами. Но они могут также и отдавать электроны, соединяясь, например, с кислородом и образуя положительные 4- или 6-зарядные ионы.

Исключение составляет только сам кислород, у которого 6 наружных электронов так прочно связаны с ядром, что, по видимому, нет ни одного элемента (кроме разве фтора), который мог бы сорвать их. Поэтому кислород во всех соединениях бывает только отрицательно двухвалентен.

Как и в группе галогенов, физические и химические свойства элементов группы кислорода закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных слоев влечет за собой увеличение радиусов атомов, вследствие чего уменьшается сродство к электрону, понижается окислительная активность нейтральных атомов и растут восстановительные свой-

ства отрицательно заряженных ионов. В общем, металлоидные свойства, ярко выраженные у кислорода, оказываются очень ослабленными у теллура.

Важнейшие константы элементов группы кислорода приведены в табл. 35.

Таблица 35

Элементы	Кислород O	Сера S	Селен Se	Теллур Te
Удельный вес . . . . .	1,20 (жидк.)	2,07 (ромб.)	4,8	6,24
Темп. пл. в °С . . . . .	-218,8	112,8	220,2	452
Темп. кип. в °С . . . . .	-183	444,5	688	1390
Радиус атома в Å . . . . .	0,60	1,04	1,16	1,43
Радиус R <sup>n</sup> -иона в Å . . . . .	1,32	1,74	1,91	2,11

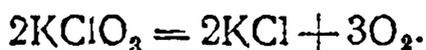
КИСЛОРОД (Oxygenium) O = 16,000

**109. Кислород.** Из всех элементов, встречающихся на земле, кислород является наиболее распространенным. В свободном состоянии он находится в атмосферном воздухе, который содержит 23,2% по весу или 20,9% по объему кислорода. В связанном виде кислород входит в состав воды (88,9%), различных минералов и горных пород, а также в состав тела всякого растения и животного. Общее количество кислорода в наружной оболочке земного шара (воздухе, воде и земной коре) равно приблизительно половине ее веса.

Кислород был впервые получен в чистом виде Шееле в 1772 г., а затем в 1774 г. Пристли, который выделил его из окиси ртути. Так как Шееле опубликовал свои работы значительно позже, то обычно честь открытия кислорода приписывают Пристли. Однако Пристли не знал, что полученный им газ входит в состав воздуха. Только спустя несколько лет Лавуазье, подробно изучивший свойства этого газа, установил, что он является составной частью воздуха и назвал его кислородом.

Кислород — бесцветный газ, не имеющий никакого запаха. Он немного тяжелее воздуха: 1 л кислорода при нормальных условиях весит 1,43 г, а 1 л воздуха 1,29 г. При температуре -183° и обыкновенном давлении кислород превращается в легкоподвижную, голубоватую жидкость, а при температуре -218,8° затвердевает в снегообразную массу. Кислород растворяется в воде, хотя и в небольшом количестве: 100 объемов воды растворяют при 0° 4,9, а при 20° 3,1 объема кислорода.

В лабораториях кислород обычно получают из бертолетовой соли, которая в присутствии двуокиси марганца в качестве катализатора легко разлагается при нагревании на кислород и хлорид калия:



Для технических целей кислород добывают в больших количествах из жидкого воздуха, представляющего собою в основном смесь жидкого кислорода (54%), жидкого азота (44%) и жидкого аргона (2%).

При испарении жидкого воздуха в специальных установках, позволяющих улавливать выделяющийся азот (используемый для технических целей), в остатке получается почти чистый кислород, содержащий не более 3% примесей (главным образом аргона, точка кипения которого очень близка к точке кипения кислорода).

Другой способ добывания кислорода заключается в электролизе воды. Полученный таким путем кислород является более чистым, но обходится дороже, чем кислород из жидкого воздуха. В продажу кислород поступает в стальных баллонах, сжатый под давлением до 150 ат.

Одним из наиболее характерных свойств кислорода является его способность соединяться со многими элементами с выделением тепла и света. Этот процесс, как известно, называется горением. Правильное объяснение явлению горения впервые было дано Лавуазье в 1774—1775 гг., доказавшим, что горение заключается в соединении горящего вещества с кислородом воздуха.

Горение в чистом кислороде происходит гораздо энергичнее, чем в воздухе. Хотя при этом выделяется такое же количество тепла, как и при горении в воздухе, но так как процесс протекает быстрее и выделяющееся тепло не тратится на нагревание азота воздуха, то температура горения в кислороде значительно выше, чем в воздухе.

Кислород играет исключительно важную роль в жизни природы. При участии кислорода совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание, доставляющее организмам необходимую для жизни энергию. Не менее важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение умерших растений и животных; при этом сложные органические вещества, входившие в состав их тела, превращаются в более простые (в конечном результате в углекислый газ, воду и азот), а последние вновь вступают в общий круговорот материи в природе.

Практические применения кислорода довольно многообразны. В технике кислородом пользуются для получения высоких температур, сжигая различные горючие газы (водород, ацетилен, светильный газ) в специальных горелках при усиленном притоке кислорода (см. § 60). При условии дешевого получения по методу, разработанному академиком Капица (срав. стр. 255), кислород можно будет с выгодой применять для интенсификации химических процессов во многих производствах (например, в производстве серной и азотной кислот, в доменном процессе и др.).

Жидкий кислород применяется в смеси с угольным порошком, древесной мукой, маслом или другими горючими веществами в качестве взрывчатого вещества. Такие смеси, получившие название оксиквитов, обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются при подрывных работах.

В медицине вдыхание кислорода практикуется при затрудненном дыхании, при угаре, отравлениях светильным газом, для оживления утонувших или задохнувшихся и т. п. Наконец, в последнее время все возрастающее значение приобретает кислород в качестве газа для дыхания через посредство различных приборов, употребляемых летчиками, водолазами, пожарными и всякого рода спасательными командами.

**110. Озон.** Уже давно было замечено, что при пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, хорошо знакомый каждому, кто имел дело с электрической машиной или спиралью Румкорфа. Однако лишь Шенбейн в 1840 г. установил, что причиной запаха является образование нового газообразного вещества, которому он дал название озона. Так как озон может быть получен из совершенно чистого, сухого кислорода при действии электрических искр, то отсюда следует, что озон состоит только из кислорода и представляет собой особое видоизменение этого элемента.

Определение молекулярного веса озона на основании закона Авогадро дает число 48, тогда как молекулярный вес кислорода 32. Так как атомный вес кислорода 16, то, следовательно, молекула озона состоит из трех атомов ( $O_3$ ), а молекула кислорода только из двух таких же атомов ( $O_2$ ).

Таким образом элемент кислород в свободном состоянии может существовать в виде двух аллотропических видоизменений — обыкновенного кислорода и озона.

Для получения озона пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород в различных приборах, носящих название озонаторов. На рис. 91 изображен озонатор Броди, в основном состоящий из двух стеклянных трубок, вставленных одна в другую. Кислород медленно протягивается через промежуток между трубками. Во внутреннюю трубку наливается разбавленный раствор серной

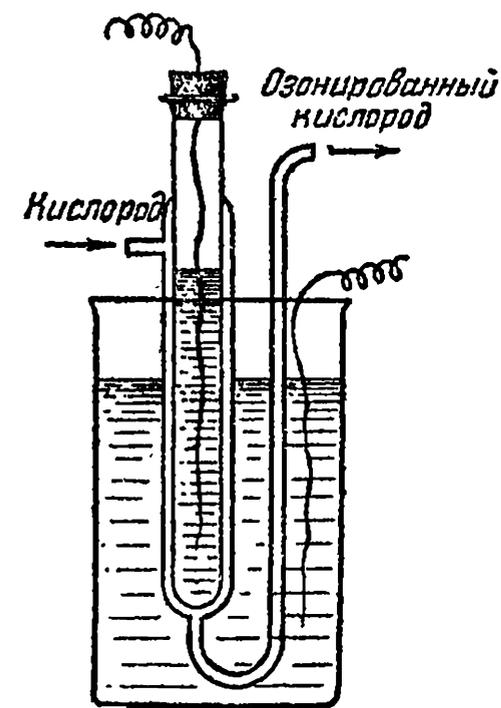


Рис 91. Озонатор Броди.

кислоты или медного купороса и весь прибор помещается в стакан с тем же раствором. В растворы погружают провода от индукционной катушки (см. рисунок). Таким образом растворы являются электродами и в то же время служат для охлаждения газа. При работе катушки на поверхности стекла наблюдается голубоватое свечение. Выходящий из прибора кислород содержит до 15% озона. Чем ниже температура, тем больше получается озона.

Озонатор Сименса состоит из двух вставленных одна в другую трубок, оклеенных изнутри и снаружи оловянной фольгой (рис. 92).

Озон можно отделять от кислорода сильным охлаждением, причем озон сгущается в синюю жидкость, кипящую при  $-112^{\circ}$ . Жидкий озон легко взрывается.

Растворимость озона в воде значительно больше, чем растворимость кислорода: 100 объемов воды при  $0^{\circ}$  растворяют 49 объемов озона.

При обыкновенной температуре озон довольно устойчив, но при нагревании легко разлагается, снова превращаясь в кислород.

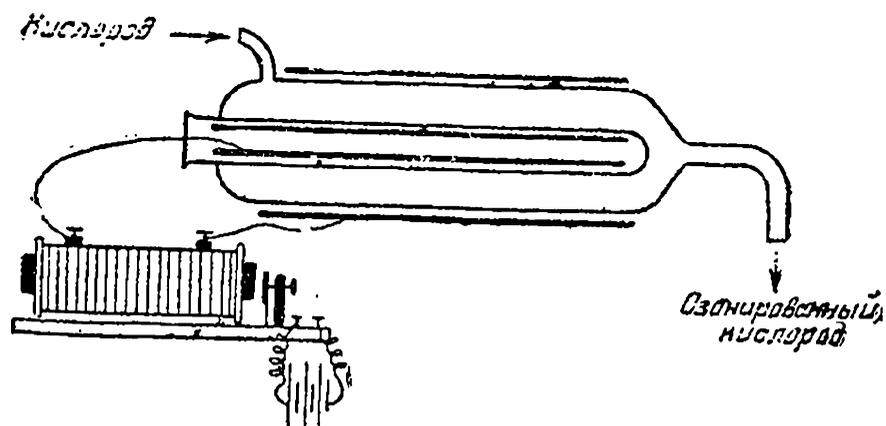
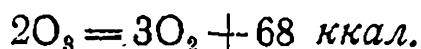


Рис. 92. Озонатор Сименса.

Распад его сопровождается выделением тепла и увеличением объема в  $1\frac{1}{2}$  раза, так как из каждой двух молекул озона получают 3 молекулы кислорода:



В химическом отношении озон отличается от кислорода более сильной окислительной способностью: при действии озона блестящая серебряная пластинка быстро чернеет, покрываясь слоем перекиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ; бумага, смоченная скипидаром, воспламеняется; многие красящие вещества обесцвечиваются. При этом молекула озона теряет один атом кислорода и озон переходит в обыкновенный кислород.

Из раствора иодида калия  $\text{KI}$  озон выделяет иод:



Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную раствором иодида калия и крахмальным клейстером, то она тотчас же синее. Этой реакцией пользуются для открытия озона.

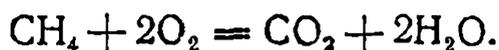
Как сильный окислитель озон убивает бактерии и потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха.

Озон постоянно образуется в небольших количествах при электрических разрядах в атмосфере. Образование озона может происходить также при различных процессах окисления, например при окислении влажного фосфора, скипидара, смолистых веществ и т. п. Последним обстоятельством объясняется присутствие озона в воздухе хвойных лесов; этот воздух считается особенно здоровым как не содержащий бактерий.

**111. Окислы и их гидраты.** Продукты соединения кислорода с другими элементами называются **о к и с л а м и**.

Очень многие окислы получаются в результате непосредственного соединения элементов с кислородом при горении или окислении различных простых веществ ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  и др.).

При горении сложных веществ обычно тоже получаются окислы тех элементов, из которых состоит сложное вещество. Например, при горении метана  $\text{CH}_4$  получаются окислы углерода и водорода:



Окислы могут образоваться и при различных других реакциях, в которых участвуют вещества, содержащие кислород. Так, при нагревании серной кислоты с углем получаются сернистый газ, углекислый газ и вода:



Почти все элементы тем или иным путем образуют окислы. Исключение составляют только содержащиеся в воздухе инертные газы, вообще не соединяющиеся ни с какими другими элементами.

По своим физическим свойствам окислы чрезвычайно различны. При обыкновенной температуре большинство окислов — твердые вещества, сравнительно немногие — газообразны, некоторые окислы — жидкости. Удельные веса, точки плавления и кипения окислов тоже колеблются в очень широких пределах.

Из химических свойств окислов прежде всего следует отметить отношение окислов к воде.

Большинство окислов прямо или косвенным путем образует соединения с водою, которые носят общее название **гидратов окислов** или **гидроокисей**. При нагревании почти все гидроокиси снова разлагаются на окисел и воду. Гидроокиси относятся к различным классам неорганических соединений; одни гидроокиси имеют кислотный характер и принадлежат к классу кислот, другие являются основаниями, третьи — амфотерны.

На отношении окислов к воде и на различии в свойствах образуемых ими гидроокисей основана классификация окислов. Все они могут быть разбиты на следующие пять групп:

**1. Кислотные окислы.** Кислотными называются окислы, гидраты которых представляют собою кислоты. В состав этой группы входят как окислы металлоидов, так и некоторые высшие окислы металлов (например  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и др.). Многие из кислотных окислов непосредственно соединяются с водою, образуя кислоты. Так, например, при взаимодействии окисла шестивалентной серы с водою получается гидрат этого окисла — серная кислота; окисел азота  $\text{N}_2\text{O}_5$  дает с водою гидрат — азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  и т. д.

Гидраты тех кислотных окислов, которые не соединяются непосредственно с водою, получаются косвенным путем.

Главным отличительным признаком кислотных окислов является их способность взаимодействовать со щелочами с образованием солей; например:



Кислоты, как правило, не действуют на кислотные окислы. В тех же немногих случаях, когда взаимодействие происходит, оно не сопровождается образованием соли (ср. действие HF на SiO<sub>2</sub>, стр. 276).

2. *Основные окислы.* К этой группе относятся окислы, гидраты которых являются основаниями.

Только окислы наиболее активных металлов — калия, натрия, кальция и некоторых других, непосредственно соединяются с водой, образуя растворимые в воде основания — щелочи.

Большинство же основных окислов не взаимодействует с водой. Отвечающие этим окислам гидраты (основания) нерастворимы в воде и получают действием щелочей на соли соответствующих металлов, например:



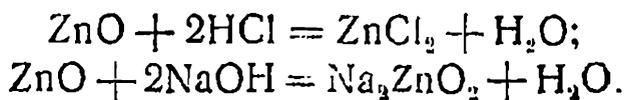
Основные окислы образуются исключительно металлами.

Все основные окислы взаимодействуют с кислотами с образованием солей; например:



Со щелочами основные окислы не взаимодействуют.

3. *Амфотерные окислы.* Амфотерными называются окислы, обладающие свойствами и кислотных, и основных окислов. По отношению к кислотам они ведут себя как основные окислы, растворяясь в них с образованием солей; но в то же время они растворяются и в щелочах, образуя соли. Примером может служить окись цинка, которая с кислотами дает соли этих кислот, а со щелочами образует соли цинковой кислоты:



Таким же двойственным характером обладают и гидраты амфотерных окислов — амфотерные гидроокиси, являющиеся одновременно и кислотами, и основаниями (см. § 87).

Самым важным свойством рассмотренных нами трех групп окислов является их свойство образовывать соли: кислотные окислы образуют соли при действии щелочей, основные — при действии кислот, амфотерные — при действии как тех, так и других. Поэтому все окислы, относящиеся к первым трем группам, объединяются под общим названием *солеобразующих окислов*.

4. *Безразличные окислы.* Кроме солеобразующих окислов имеется еще очень небольшое число окислов, которые ни прямо, ни косвенным путем не образуют гидратов и не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами. Такие окислы называются *безразличными окислами*. Примером их может служить окись азота NO.

5. *Перекиси.* Особую группу окислов образуют так называемые перекиси. В то время как в остальных окислах кислород всеми своими единицами валентности связан с другим элементом, в перекисях атомы кислорода связаны не только с другими элементами, но и между собою. Перекиси только формально могут быть отнесены к классу окислов, по существу же являются солями очень слабой кислоты — перекиси водорода. Подробнее о них сказано в следующем параграфе.

112. *Перекись водорода*  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Чистая перекись водорода представляет собой почти бесцветную, сиропообразную жидкость удельного веса 1,46, затвердевающую при  $-1,7^\circ$  с образованием игольчатых кристаллов. Это очень непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород, причем выделяется большое количество тепла:

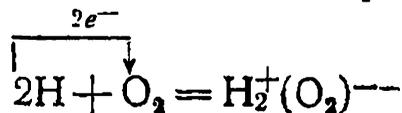


Более устойчивыми являются водные растворы перекиси водорода, которые в прохладном месте могут сохраняться довольно долго. Нагревание и свет сильно ускоряют процесс разложения; из раствора начинают выделяться пузырьки кислорода и в конце концов остается чистая вода.

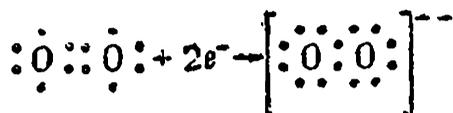
Разложение перекиси водорода ускоряется также на свету и в присутствии различных катализаторов. Если, например, в пробирку с раствором перекиси водорода бросить немного двуокиси марганца  $\text{MnO}_2$ , то происходит бурная реакция и из пробирки выделяется кислород.

Перекись водорода образуется в качестве промежуточного продукта при горении водорода, но ввиду высокой температуры пламени тотчас же разлагается на воду и кислород. Однако если направить водородное пламя на кусок льда, то в образующейся воде можно обнаружить следы перекиси водорода.

Образование перекиси водорода при действии атомарного водорода на обыкновенный кислород (см. § 61) дает основание предполагать, что молекула ее состоит из двух ионов водорода, соединенных с ионами  $(\text{O}_2)^{--}$ . Последний образовался из молекулы кислорода, присоединившей к себе 2 электрона, отданных атомами водорода:

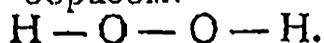


При образовании иона  $(\text{O}_2)^{--}$  из молекулы  $\text{O}_2$  двойная связь между атомами кислорода, обусловленная двумя парами общих электронов, переходит в простую:



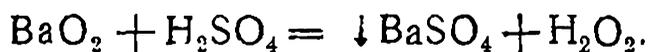
молекула  $\text{O}_2$                       ион  $\text{O}_2^{--}$

В связи с этим структурную формулу перекиси водорода изображают следующим образом:



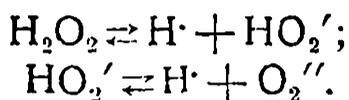
Здесь два атома кислорода связаны между собой атомной связью, тогда как связь между атомами водорода и кислорода несколько приближается к ионной.

В технике перекись водорода готовится обычно действием разведенной серной кислоты на перекись бария  $BaO_2$  или перекись натрия  $Na_2O_2$ :

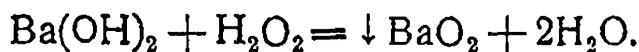


Получающийся раствор  $H_2O_2$  легко может быть отделен фильтрованием от нерастворимого  $BaSO_4$ . В продажу перекись водорода поступает в виде 30%-ного раствора под названием «пергидроля».

Перекись водорода обладает свойствами очень слабой двухосновной кислоты ( $K = 1,5 \cdot 10^{-12}$ ). В водном растворе она распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:



С некоторыми основаниями перекись водорода непосредственно вступает в реакцию обмена, образуя соли. Так, при действии перекиси водорода на водный раствор гидрата окиси бария выпадает осадок бариевой соли перекиси водорода:

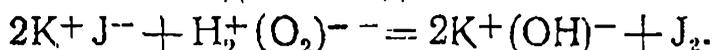


Все такие соли называются перекисями.

При действии кислот на перекиси снова получают перекись водорода и соль соответствующей кислоты.

Таким образом приведенная выше реакция получения перекиси водорода представляет собой не что иное, как вытеснение слабой кислоты из ее соли более сильной кислотой.

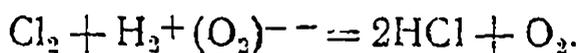
Наиболее характерным химическим свойством перекиси водорода является ее резко выраженная окислительная способность. Обычно окислительные свойства перекиси водорода объясняют легкостью ее разложения на воду и кислород. Последний в момент выделения и действует окисляющим образом. Однако с электронной точки зрения, принимая, что в молекуле перекиси водорода содержится ион  $O_2^{--}$ , процесс окисления можно рассматривать как присоединение двух электронов к иону  $O_2^{--}$  и превращение его в два иона  $O^{--}$ . В качестве примера разберем реакцию окисления иодида калия перекисью водорода, сопровождающуюся выделением свободного иода:



При этой реакции ионы иода отдают два электрона иону  $O_2^{--}$  и превращаются в нейтральные атомы, соединяющиеся затем в молекулу  $J_2$ , а ион  $O_2^{--}$ , присоединяя 2 электрона, превращается в 2 иона  $O^{--}$ , образующие с ионами водорода два гидроксильных иона. Ион  $O_2^{--}$  является окислителем, а ион  $J^-$  восстановителем.

Гораздо реже, только при взаимодействии с очень сильными окислителями, перекись водорода может проявлять восстанови-

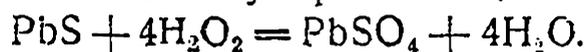
тельные свойства. Так, например, при взаимодействии перекиси водорода с хлором происходит следующая реакция:



В этом случае ион  $\text{O}_2^{-}$  является восстановителем. Отдавая два электрона атомам хлора, сам он превращается в нейтральную молекулу  $\text{O}_2$ .

На окислительных свойствах перекиси водорода основано ее довольно обширное практическое применение. Действуя окисляющим образом на различные красящие вещества, она является прекрасным средством для отбеливания тканей, соломы, перьев: разрушая красящие вещества, перекись водорода почти не затрагивает отбеливаемый материал. Волосы окрашиваются под действием перекиси водорода в золотисто-желтый цвет.

Перекись водорода применяется также для обновления старых картин, написанных масляными красками и потемневших от времени вследствие превращения свинцовых белил в черный сульфид свинца под действием содержащихся в воздухе следов сероводорода. При промывании перекисью водорода черный сульфид свинца окисляется в белый сульфат свинца:



В медицине слабый (обычно 3%-ный) раствор перекиси водорода применяется как дезинфицирующее средство для промывания ран, для полоскания горла и т. п.

СЕРА (Sulfur) S = 32,1

**113. Сера в природе и ее получение.** Сера встречается в природе как в свободном состоянии, в виде так называемой «самородной» серы, так и в различных соединениях.

Самородная сера встречается обычно вблизи действующих или потухших вулканов. Главные месторождения ее находятся в США, в штатах Луизиана, Техас и др., в Италии, на острове Сицилия и в Японии. У нас в СССР месторождения серы находятся в Туркменистане в пустыне Кара-Кум, в Узбекистане, на Кавказе, на Керченском полуострове и в некоторых местах по берегам Волги.

Из соединений серы очень распространены соединения с различными металлами. Многие из них являются ценными рудами и служат для добывания металлов (например свинцовый блеск  $\text{PbS}$ , цинковая обманка  $\text{ZnS}$ , медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$  и др.).

Большое распространение имеют также некоторые соли серной кислоты. Так, кальциевая соль  $\text{CaSO}_4$  входит в состав минералов гипса и ангидрита, образующих местами целые горы. Магнезиевая соль  $\text{MgSO}_4$  содержится в морской воде и вместе с  $\text{MgCl}_2$  придает ей характерный горьковатый вкус. Наконец, сера входит в состав веществ, находящихся в растениях и животных. Общее содержание серы в земной коре составляет около 0,06%.

Самородная сера обыкновенно содержит большую или меньшую примесь землистых веществ. Для отделения серы от примесей пользуются ее способностью легко плавиться.

В Сицилии сера перемешана с известняками, гипсом и другими горными породами. Выплавка серы в Сицилии до сих пор нередко производится самым первобытным способом. Куски породы *A*, содержащей серу, складывают в большие углубления в земле, выложенные камнем и имеющие покатое дно (рис. 93). Сверху породу засыпают землей *B*, оставляя каналы *C* для доступа воздуха. Затем серу поджигают. Около  $\frac{1}{3}$  всей серы сгорает, а оставшаяся плавится и стекает вниз. Полученная таким образом сера содержит все еще много примесей и называется *комовой*.

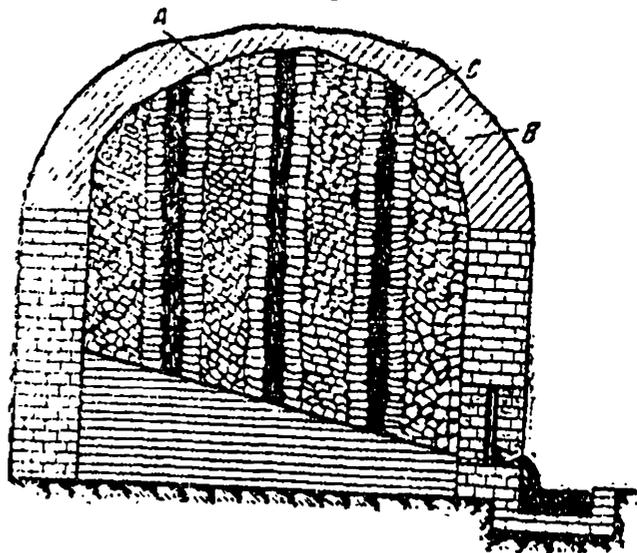


Рис. 93. Выплавка серы в Сицилии.

Дальнейшая очистка серы производится перегонкой ее из чугунных сосудов. Образующиеся при кипении пары поступают в огромные, выложенные кирпичом камеры.

Вначале, пока камера холодная, пары серы прямо переходят в твердое состояние и осаждаются на стенках камеры в виде светложелтого порошка, известного под названием *серного цвета*. Когда же камера нагреется выше  $120^\circ$ , то сера начинает сгущаться в жидкость и выпускается из камеры в деревянные формы, где застывает в виде палочек. Такая сера называется *черенковой*.

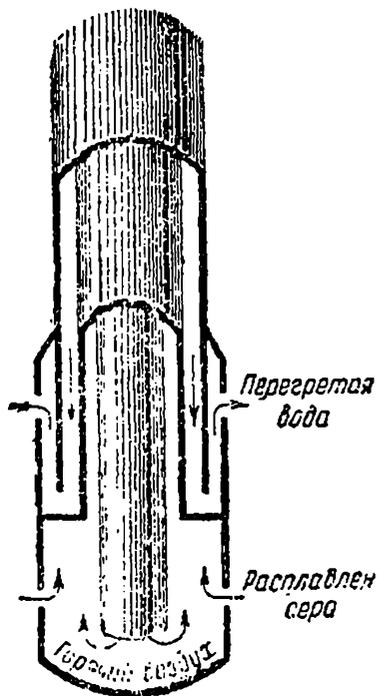


Рис. 94. Нижняя часть аппарата Фраша для дообывания серы.

В Луизиане и в Техасе, где количество примесей невелико, выплавка серы производится очень рациональным способом (метод Фраша). Сера расплавляется непосредственно в месте ее нахождения под землей. Для этого к пластам серы, залегающим на некоторой глубине, прокладывают систему из трех труб, вложенных одна в другую (рис. 94). В промежуток между наружной и средней трубой пропускают нагретую под давлением до  $170^\circ$  воду, которая расплавляет серу. Затем по внутренней трубе накачивают горячий воздух, поднимающий своим давлением расплавленную серу на поверхность земли. Здесь сера собирается в разборные деревянные

ящики, где и застывает. Сера сразу получается настолько чистой, что в дальнейшей очистке не нуждается.

В 1937 г. общая мировая добыча серы составила 3,4 млн. т из которых 2,8 млн. т было добыто в США. В 1942 г. добыча серы в США достигла 3,5 млн. т.

**114. Свойства и применение серы.** Сера принадлежит к числу элементов, которые в свободном состоянии образуют несколько аллотропических видоизменений.

Чистая природная сера — твердое, кристаллическое вещество желтого цвета с удельным весом 2,07, плавящееся при  $112,8^{\circ}$ . Она не растворима в воде, но довольно хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле и некоторых других жидкостях. При испарении этих растворов сера выделяется в виде прозрачных желтых кристаллов ромбической системы, имеющих форму октаэдров, у которых обычно часть углов или ребер как бы срезана (рис. 95).

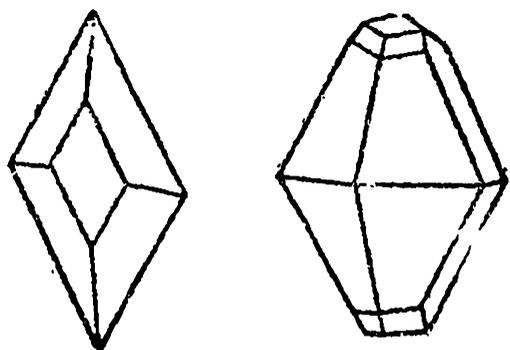


Рис. 95. Кристаллы ромбической серы.

Продажная черенковая сера состоит из таких же кристаллов, но только очень мелких и плохо образованных. Такая сера называется *ромбической*.

Совершенно иной формы кристаллы получаются, если медленно охлаждать расплавленную серу в каком-нибудь сосуде, и когда она частично затвердеет, слить еще не успевшую застыть часть серы. При этих условиях стенки сосуда оказываются покрытыми изнутри множеством длинных, прозрачных игольчатых кристаллов моноклинической системы (рис. 96).

Эта *моноклиническая* сера имеет удельный вес 1,96 и плавится при  $119^{\circ}$ . Однако она может оставаться без изменения только при температуре выше  $96^{\circ}$ . При обыкновенной температуре кристаллы моноклинической серы скоро светлеют и приобретают все свойства ромбической серы. Хотя внешне эти кристаллы сохраняют еще призматическую форму, но уже состоят из мельчайших кристалликов-октаэдров, на которые и распадаются при сотрясении. Вместе с тем их температура плавления и удельный вес становятся такими же, как у ромбической серы.



Рис. 96. Кристалл моноклинической серы.

Очень интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать ее до точки кипения. При  $112,8^{\circ}$  она плавится, превращаясь в желтую, легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и при температуре около  $250^{\circ}$  становится настолько густой, что некоторое время не выливается из опрокинутого сосуда. Выше  $300^{\circ}$  жидкая сера снова становится подвижной, но цвет ее остается таким же темным. Наконец, при  $444,5^{\circ}$  сера закипает, образуя оранжево-желтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке.

Если расплавленную серу, нагретую почти до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую, резиноподобную, коричневую массу, растягивающуюся в нити. Это видоизменение серы называется *пластической серой* (рис. 97).

Пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает желтый цвет и постепенно превращается в ромбическую серу.

Кроме трех рассмотренных видоизменений серы известны также и другие, на которых мы не будем останавливаться. Но все они неустойчивы и более или менее быстро превращаются в ромбическую серу. По этой причине и вся природная сера представляет ромбическое видоизменение.

Определение молекулярного веса серы по понижению точки замерзания ее растворов в бензоле приводит к заключению, что молекулы ее при этих условиях состоят из 8 атомов ( $S_8$ ). Из таких же молекул построены, по видимому, и кристаллы серы. Таким образом, различие в свойствах твердых аллотропических модификаций серы обуславливается не различным числом атомов в молекулах (как, например, у кислорода и озона), а неодинаковой структурой кристаллов (полиморфизм).

Пары серы при низких температурах состоят из молекул  $S_6$ , а выше  $800^\circ$  — из молекул  $S_2$ .

Расплавленная сера состоит, вероятно, из молекул  $S_8$  и  $S_6$ , находящихся в равновесии друг с другом. Чем выше температура, тем больше образуется молекул  $S_6$ . Этим объясняются наблюдаемые при нагревании расплавленной серы изменения свойств.

При быстром охлаждении нагретой почти до кипения серы молекулы  $S_6$  не успевают превратиться в молекулы  $S_8$ , и получается пластическая сера, лишь постепенно переходящая в кристаллическую.

По своим химическим свойствам сера является типичным металлоидом. Со многими металлами, например с медью, железом, цинком и др., она соединяется непосредственно с выделением значительного количества тепла. Сера соединяется также почти со всеми металлоидами, но далеко не так легко и энергично, как с металлами. С кислородом сера дает несколько окислов, из которых два самые важные —  $SO_2$  и  $SO_3$  — являются ангидридами кислот сернистой  $H_2SO_3$  и серной  $H_2SO_4$ . Соединение серы с водородом — газ сероводород  $H_2S$  — в водном растворе также обладает кислотными свойствами.

Сера имеет весьма широкое применение. В виде серного цвета она применяется в больших количествах для истребления паразитов, поселяющихся на виноградной лозе. В резиновой промышленности сера является важнейшим материалом, участвующим в процессе превращения каучука в резину. Свои ценные свойства — упругость, эластичность и др. — каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной темпе-

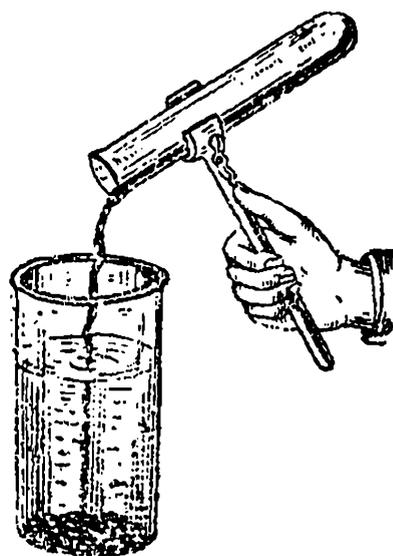


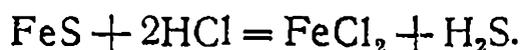
Рис. 97. Получение пластической серы.

ратуры. Такой процесс называется вулканизацией каучука. Каучук с очень большим содержанием серы образует эбонит — твердое вещество, являющееся очень хорошим электрическим изолятором. Затем сера применяется для приготовления черного пороха, спичек, бенгальских огней, ультрамарина (синяя краска), сероуглерода и целого ряда других веществ. В странах, богатых серой, она служит также исходным сырьем для получения серной кислоты.

В медицине сера применяется для лечения многих кожных болезней.

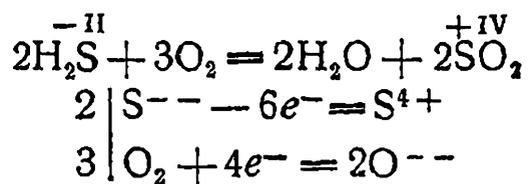
**115. Сероводород  $H_2S$ .** При высокой температуре сера может непосредственно соединиться с водородом, образуя газ сероводород.

Практически сероводород обычно получают действием разведенных кислот на сернистые металлы, например, на сульфид железа:

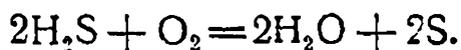


Так как реакция не требует нагревания, то удобнее всего вести ее в приборе Киппа.

Сероводород — бесцветный газ с характерным запахом гнилых яиц. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при  $-60^\circ$  и затвердевает при  $-83^\circ$ . На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя сернистый газ и воду, т. е. окислы тех элементов, которые входят в его состав:



Если внести в пламя сероводорода какой-нибудь холодный предмет, например фарфоровую чашку, то благодаря значительному понижению температуры сгорает только входящий в состав сероводорода водород, сера же выделяется, образуя на чашке желтый налет:



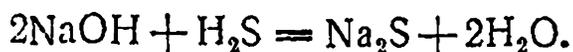
Вследствие горючести сероводорода смесь его с воздухом взрывает.

Сероводород ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего много сероводорода, может вызвать обморок и даже смерть.

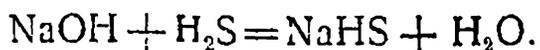
Вода растворяет сероводород в довольно значительном количестве. При  $20^\circ$  1 объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется сероводородной водой. При стоянии на воздухе, особенно на свету, сероводородная вода скоро становится мутной от выделяющейся серы, так как сероводород окисляется кислородом воздуха (см. предыдущую реакцию).

Раствор сероводорода в воде окрашивает синий лакмус в красный цвет и, вообще, обладает всеми свойствами кислоты. Кислота эта двухосновна, так как оба атома водорода в молекуле  $H_2S$

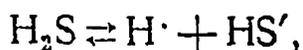
могут замещаться атомами металлов, причем образуются соли сероводородной кислоты. Так, например, если пропускать сероводород в раствор едкого натра, то образуется растворимая в воде натриевая соль сероводородной кислоты:



При избытке сероводорода, например при пропускании его в раствор до насыщения, получается кислая соль—гидросульфид натрия по уравнению:



Сероводородная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот. Степень диссоциации её в 0,1 *N* растворе составляет только 0,07%. Диссоциация протекает главным образом по уравнению:

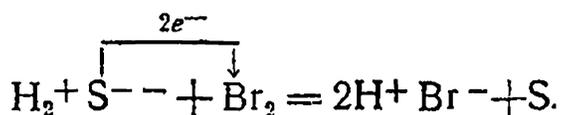


но наряду с этим, хотя и в очень небольшом количестве, образуются ионы  $\text{S}^{2-}$ :



Сероводород характеризуется резко выраженной восстановительной способностью. Восстановительные свойства сероводорода обусловлены присутствием в его молекулах ионов  $\text{S}^{2-}$ , которые очень легко отдают свои электроны, превращаясь в нейтральные атомы серы. По этой причине сероводород, постоянно образующийся в природе при гниении органических веществ, не накапливается в воздухе в сколько-нибудь значительном количестве, так как кислород воздуха быстро окисляет его в свободную серу.

Еще легче окисляется сероводород галогенами, восстанавливая их в галогеноводородные кислоты, например:

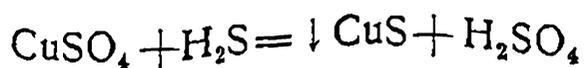


Вообще, всё окислители, даже сравнительно мало энергичные, быстро окисляют сероводород с выделением серы. Таким образом сероводород является одним из сильнейших восстановителей.

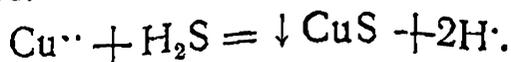
Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах минеральных источников, например на Кавказе в Пятигорске и Мацесте, в Старой Руссе и других местах. Кроме того, он постоянно образуется при гниении белковых веществ, находящихся в трупах животных и в растениях, а также при гниении всевозможных отбросов. По этой причине запах сероводорода часто распространяется от выгребных ям, сточных вод, свалок мусора и т. п. Особенно много сероводорода образуется при гниении яичного белка, чем и объясняется характерный запах тухлых яиц.

**116. Сернистые металлы.** Соли сероводородной кислоты называются сернистыми металлами, или сульфидами. Они могут

получены непосредственным соединением металлов с серой. Многие сульфиды легко получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Так, например, если прилить сероводородной воды к раствору какой-нибудь соли, то сейчас же появляется черный осадок сульфида:

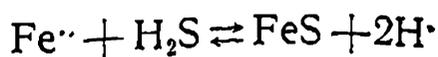


в ионной форме:



Осадок не растворим не только в воде, но и в разведенных кислотах. Если бы осадок растворялся в разведенных кислотах, как это видно из уравнения, он, вообще, не мог бы образоваться, так как при реакции получаются ионы водорода. Подобным солям относятся к действию сероводорода соли серебра, ртути и некоторых других металлов.

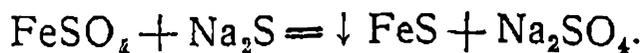
Если прилить сероводородной воды к раствору какой-нибудь железной соли, то никакого осадка не получается. Сульфид железа растворяется в разведенных кислотах с выделением сероводорода, а так как при реакции одновременно с сульфидом же образуются и ионы водорода, то последние, вступая во взаимодействие с  $\text{FeS}$ , снова дают сероводород и ионы железа. Таким образом реакция между сероводородом и железными солями образует и приводит к состоянию равновесия:



равновесие практически полностью сдвинуто в сторону сероводорода и ионов  $\text{Fe}^{++}$ .

Чтобы заставить реакцию идти слева направо, нужно все время удалять образующиеся ионы водорода. Этого можно достигнуть прибавив к раствору щелочи. Гидроксильные ионы будут связывать ионы водорода, и реакция пойдет до конца вправо.

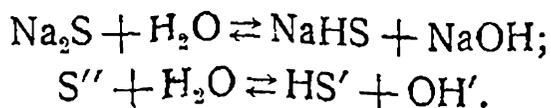
Еще проще действовать на соль железа вместо сероводорода какой-нибудь растворимым в воде сернистым металлом, например  $\text{Na}_2\text{S}$ ; тогда при реакции совсем не образуется ионов водорода, сульфид железа сейчас же выделяется в виде черного осадка:



Очень так же получают сульфиды марганца и цинка, которые растворимы в воде, но растворяются в разведенных кислотах. Наконец, существуют сульфиды, которые растворимы в воде, например,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ . Понятно, что они не могут быть получены из соответствующих солей ни действием сероводорода ни действием других сернистых металлов.

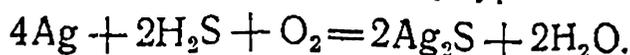
Так, одни сульфиды растворимы в воде, другие растворяются только в разведенных кислотах и третьи не растворимы ни в воде ни в разведенных кислотах. Этим различием в характере сульфидов пользуются в аналитической химии для выделения металлов по группам из смеси их солей при помощи сероводорода

Сульфиды как соли очень слабой кислоты легко подвергаются гидролизу. Например, сульфид натрия при растворении в воде почти целиком гидролизуется с образованием кислой соли:



Сероводород может и непосредственно вступать в реакцию с некоторыми металлами, как-то: медью, серебром, свинцом, образуя сульфиды.

Опустим, например, блестящую серебряную монету в сероводородную воду. Монета тотчас же чернеет вследствие образования на ее поверхности сульфида серебра. Реакция эта идет при участии кислорода воздуха по следующему уравнению:



По этой причине серебряные и медные вещи довольно быстро покрываются темным налетом в воздухе, содержащем сероводород.

**Многосернистые металлы.** При взбалтывании раствора какого-нибудь сульфида, например  $\text{Na}_2\text{S}$ , с серой последняя растворяется в нем, и после выпаривания получается остаток, содержащий кроме  $\text{Na}_2\text{S}$  также соединения переменного состава от  $\text{Na}_2\text{S}_2$  до  $\text{Na}_2\text{S}_5$ .

Такие соединения называются многосернистыми металлами, или полисульфидами.

При сплавлении серы с содой или поташом тоже получается смесь полисульфидов. Этот продукт был известен еще алхимикам и получил от них название серной печени.

При действии кислот полисульфиды разлагаются с выделением сероводорода и свободной серы, например:



Если, наоборот, постепенно вносить полисульфиды натрия или калия в концентрированную соляную кислоту, то сероводород не выделяется, а на дне сосуда собирается желтая маслообразная жидкость, содержащая различные многосернистые водороды, из которой можно выделить  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  и др. Многосернистые водороды непрочны и на воздухе постепенно разлагаются на сероводород и серу.

Строение многосернистых водородов, вероятно, сходно со строением перекиси водорода. В состав их входят ионы  $\text{S}_2^{--}$ ,  $\text{S}_3^{--}$  и т. д., в которых атомы серы связаны между собой ковалентной связью так же, как атомы кислорода в перекиси водорода. Например, строение трехсернистого водорода  $\text{H}_2\text{S}_3$  можно изобразить так:



Обыкновенная структурная формула того же соединения будет иметь вид:

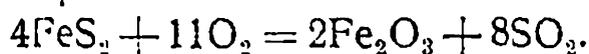


Сульфиды и полисульфиды широко применяются в красильном деле, а также в кожевенном производстве, где смесь  $\text{K}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$  с известью применяется для обезволаживания шкур.

### КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Сера образует с кислородом пять окислов:  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{S}_2\text{O}_7$ ; из них наибольшее значение имеют сернистый газ, или сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  и серный ангидрид  $\text{SO}_3$ .

117. Сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  и сернистая кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :  
*Сернистый ангидрид*, называемый также двуокисью серы и сернистым газом, образуется непосредственно из серы и кислорода при сжигании серы в воздухе или кислороде. Он получается также при прокаливании на воздухе («обжигании») различных сернистых металлов, например серного колчедана:



С помощью этой реакции сернистый ангидрид получается обыкновенно в технике.

Сернистый ангидрид представляет собой бесцветный газ с резким, всем знакомым запахом горящей серы. Он довольно легко сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при  $-10^\circ$ . При испарении жидкого сернистого ангидрида происходит сильное понижение температуры до  $-50^\circ$ .

На практике сернистый ангидрид применяется для беления соломы, шерсти, шелка, которые не переносят беления хлором. Затем сернистый ангидрид применяют как дезинфицирующее вещество, убивающее зародыши многих микроорганизмов. Поэтому сернистым ангидридом окуривают для уничтожения плесневых грибов сырые подвалы и погреба, винные бочки, бродильные чаны и пр.

Сернистый ангидрид хорошо растворяется в воде. При  $20^\circ$  один объем воды растворяет около 40 объемов сернистого ангидрида, который частично вступает в реакцию с водою, образуя сернистую кислоту по уравнению:



При нагревании, вследствие уменьшения растворимости сернистого ангидрида, равновесие этой реакции смещается влево, и постепенно весь растворенный сернистый ангидрид снова выделяется из раствора.

*Сернистая кислота*  $\text{H}_2\text{SO}_3$ — очень непрочное соединение. Она известна только в водных растворах. При всех попытках выделить ее из воды или получить как-либо иначе в чистом виде она сейчас же распадается на сернистый ангидрид и воду. Так, например, при действии серной кислоты на  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  следовало бы ожидать, согласно общему способу получения кислот, что образуется сернистая кислота и сульфат натрия. В действительности вместо сернистой кислоты выделяется сернистый ангидрид:



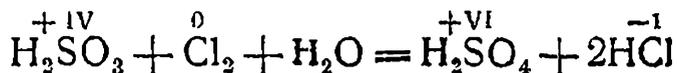
Эта реакция является очень удобной для получения сернистого ангидрида; поэтому в лабораториях часто добывают сернистый ангидрид, приливая по каплям концентрированную серную кислоту к сухой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или к концентрированному ее раствору.

Раствор сернистой кислоты должен храниться хорошо защищенным от доступа воздуха. В противном случае сернистая кисло-

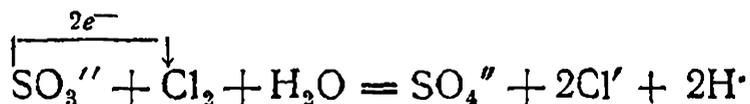
та, поглощая из воздуха кислород, довольно быстро окисляется в серную кислоту:



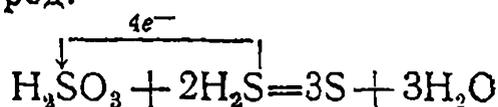
Легко окисляясь, сернистая кислота является хорошим восстановителем. Так, например, свободные галогены восстанавливаются ею в галогеноводородные кислоты:



или в ионной форме:



Однако иногда сернистая кислота может играть и роль окислителя, например при взаимодействии с таким сильным восстановителем, как сероводород:



В этом случае ион  $\text{S}^{4+}$  отнимает 4 электрона от двух ионов  $\text{S}^{2-}$ , вследствие чего все три иона превращаются в нейтральные атомы серы.

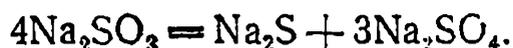
Сернистая кислота двухосновна и образует два ряда солей — средние и кислые соли. Если пропускать сернистый газ до насыщения в раствор какой-нибудь щелочи, например едкого натра, то получается кислая соль:



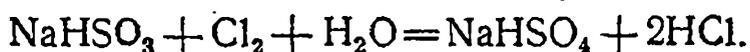
При избытке щелочи получается нормальная соль.

Нормальные соли сернистой кислоты называются сульфитами, а кислые — гидросульфитами.

Как и свободная сернистая кислота, сульфиты легко окисляются уже кислородом воздуха, переходя в сульфаты. При нагревании сульфиты разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов:



В настоящее время некоторые соли сернистой кислоты готовятся в больших количествах ввиду их важного технического значения. Так, гидросульфит натрия  $\text{NaHSO}_3$  применяется в качестве антихлора для уничтожения следов хлора в отбеленных тканях, так как он восстанавливает хлор в хлористый водород:



Гидросульфит кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  применяется для переработки древесины в так называемую сульфитную клетчатку, из которой потом получается бумага.

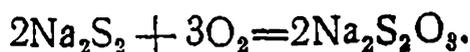
**118. Тиосерная (серноватистая) кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** Если прокипятить водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с серой и, отфильтровав излишек

серы, оставить охлаждаться, то из раствора выделяются бесцветные прозрачные кристаллы нового вещества, состав которого выражается формулой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество представляет собой натриевую соль *тиосерной кислоты*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Тиосерную кислоту можно рассматривать как серную кислоту, в молекуле которой один атом кислорода замещен серой.

Вещества, получающиеся из обыкновенных кислот путем замещения в них всего или части кислорода серой, носят общее название *тиокислот*, а соответствующие им соли — *тиосолей*. Поэтому и для  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в настоящее время принято название *тиосерная кислота* вместо старого названия «серноватистая кислота».

В свободном состоянии тиосерная кислота не получена, но известны многие ее соли — *тиосульфаты*. Из них наиболее употребителен *тиосульфат натрия*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , более известный под неправильным названием «гипосульфит».

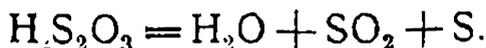
В технике тиосульфат натрия обычно получается путем окисления полисульфидов кислородом воздуха. Например



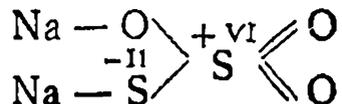
Если к раствору тиосульфата натрия прибавить какой-нибудь кислоты, например соляной, то появляется запах сернистого газа, и через некоторое время жидкость становится мутной от выделившейся серы. Повидимому, здесь сперва образуется тиосерная кислота:



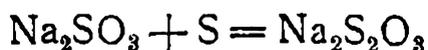
которая, однако, очень скоро разлагается по следующему уравнению:



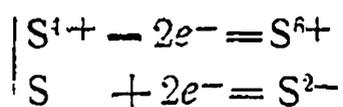
Изучение свойств тиосульфата натрия показывает, что ионы серы, входящие в состав его молекулы, заряжены различно: один из них несет 2 отрицательных заряда, а другой 6 положительных зарядов. Поэтому структурная формула тиосульфата натрия изображается так:



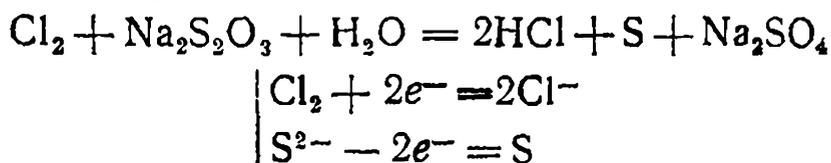
Отсюда следует, что реакция образования тиосульфата натрия



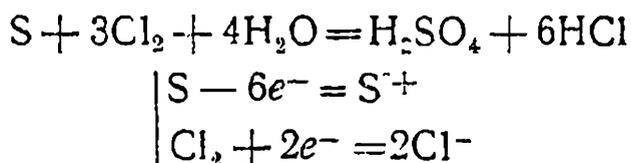
является реакцией окисления-восстановления. Окислителем служит атом серы, а восстановителем ион  $\text{S}^{4+}$ . В процессе реакции ион  $\text{S}^{4+}$  отдает 2 электрона атому серы, восстанавливая его в ион  $\text{S}^{2-}$ , а сам окисляется в ион  $\text{S}^{6+}$ . Происходящие процессы можно изобразить следующими электронными уравнениями:



Благодаря присутствию иона  $S^{2-}$  в молекуле тиосульфата натрия последний тоже обладает восстановительными свойствами. Например, хлор восстанавливается тиосульфатом натрия в хлористый водород по уравнению:



При избытке хлора выделяющаяся сперва сера может быть окислена дальше до серной кислоты:



На этой реакции было основано применение тиосульфата натрия в первых противогазах для поглощения хлора. Тиосульфат натрия применяется в больших количествах в фотографии для фиксирования проявленных пластинок и бумаг, так как обладает способностью растворять хлорид и бромид серебра.

**119. Серный ангидрид  $SO_2$ .** Сернистый ангидрид может присоединять к себе кислород, переходя при этом в серный ангидрид.

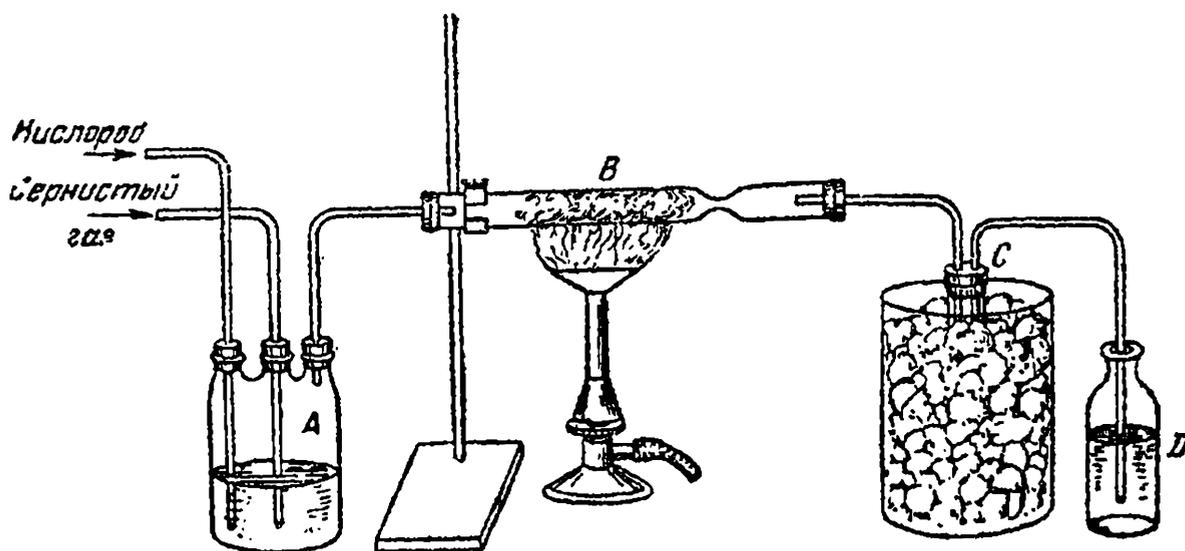


Рис. 98. Получение серного ангидрида.

При обыкновенных условиях непосредственное соединение сернистого ангидрида с кислородом совершается чрезвычайно медленно. Гораздо быстрее и легче протекает реакция при высокой температуре и в присутствии некоторых катализаторов, как-то: мелкоизмельченной платины, окислов железа, хрома и др.

Для получения небольшого количества серного ангидрида в лабораториях пользуются прибором, изображенным на рис. 98. Через трехгорлую склянку А с концентрированной серной кислотой пропускают для осушения кислород и сернистый газ. Из склянки

месь обоих газов поступает в трубку *B*, содержащую платинированный асбест; трубка нагревается горелкой. Здесь происходит объединение кислорода с сернистым газом, и пары образующегося серного ангидрида вместе с избытком газов переходят в охлаждаемую льдом колбу *C*. В колбе часть серного ангидрида сгущается, а не успевшие сгуститься пары попадают в склянку *D*, где, соединяясь с водой, дают серную кислоту.

При получении серного ангидрида заводским путем процесс ведется следующим образом. Нужный для производства сернистый ангидрид добывается обжиганием сернистых металлов, главным образом железного колчедана  $\text{FeS}_2$ , в особых печах при доступе воздуха:

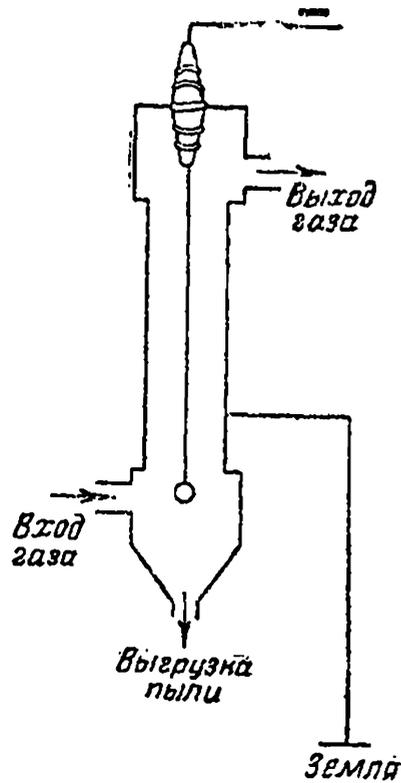
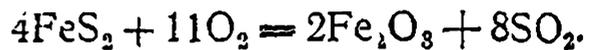


Рис. 99. Схема электрофильтра.

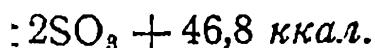
Образующаяся при этом окись железа («колчеданный огарок») удаляется из печей и может быть использована для получения железа, а смесь сернистого ангидрида с кислородом и азотом воздуха пропускается через ряд аппаратов, в которых она освобождается от пыли и других посторонних примесей. Полное удаление примесей является одним из обязательных условий успешного протекания процесса, так как даже ничтожные следы некоторых примесей (соединений мышьяка, фосфора и др.) «отравляют» катализатор, вызывая быструю потерю им своей активности.

Для освобождения газов от пыли и взвешенных частиц в настоящее время широко пользуются электростатическим методом очистки, введенным в промышленность в 1906 г. американским инженером Коттрелем. Подлежащие очистке газы пропускаются сквозь электрофильтр, в простейшем случае состоящий из широкой железной трубы, вдоль оси которой проходит тонкий железный провод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока высокого напряжения. Труба и положительный провод заземлены (рис. 99). При огромной разности потенциалов, достигающей до 200 тыс. вольт, напряжение поля в непосредственной близости от провода достигает такой величины, что здесь происходит ионизация воздуха. Образующиеся отрицательно заряженные ионы движутся к внутренней поверхности трубы, а положительно заряженные к проводу. Встречаясь с пылинками, ионы заряжают их. Так как вне области ионизации, составляющей ничтожную часть всего пространства трубы, движутся только отрицательные ионы, то основная масса пыли, проходящей через электрофильтр, заряжается отрицательно и, притягиваясь к внутренней поверхности трубы, оседает на ней. Пылинки, заряжающиеся положительно, оседают на отрицательном проводе. Осаждение происходит практически полностью.

После освобождения от примесей смесь сернистого газа и воздуха проходит через особый подогреватель, обогреваемый выходящими из контактного аппарата газами, и поступает в контактный аппарат. Схема одного из таких аппаратов дана на рис. 100.

собой большой цилиндр, внутри которого находится несколько труб, наполненных платинированным асбестом. Асбест играет только роль «носителя» платины и в некоторых случаях заменяется другими веществами (например, оксидом магния, аморфным кремнеземом в виде так называемого «кагеля» и пр.).

В аппарате происходит окисление сернистого ангидрида в серную кислоту, сопровождающееся выделением определенного количества тепла:



В контактом аппарате температура около  $450^\circ$ , так как понижение температуры происходит по мере продвижения газов, а выше  $450^\circ$  усиливается обратная реакция. Например, при окислении газовой смеси, состоящей из  $\text{SO}_2$  и  $82\%$   $\text{N}_2$ , только окисляется в  $\text{SO}_3$ . Увеличение содержания кислорода в смеси повышает выход сернистого ангидрида, смещая реакцию вправо. На

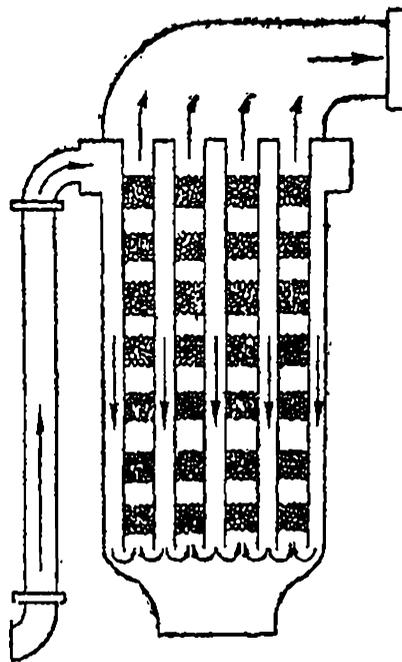


Рис. 100. Контактный аппарат.

температуре  $450^\circ$  и имеющемся в газовой смеси избытке кислорода конверсия  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  достигает  $95\text{--}97\%$ . В настоящее время в качестве катализатора для окисления  $\text{SO}_2$  стали применять ванадиевый ангидрид  $\text{V}_2\text{O}_5$  и соединения ванадия. Ванадиевые катализаторы по активности уступают платине, но дешевле ее и не окисляются, что позволяет значительно упростить

конструкцию аппарата. Ванадиевый ангидрид представляет бесцветную легколетучую жидкость уд. веса 1,92, кипящую при  $44,6^\circ$  и застывающую при  $34,8^\circ$  в кристаллическую прозрачную массу. При охлаждении в присутствии следов влаги, это вещество превращаясь в длинные шелковистые кристаллы, не плавясь, возгоняются. Второе видоизменение ванадиевого ангидрида — полимерный вес, соответствующий формуле  $\text{S}_2\text{O}_6$ . Полимерный ангидрид жадно соединяется с водой, выделяя большое количество тепла и образуя серную кислоту:



Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чистая серная кислота представляет бесцветную маслянистую жидкость, превращающуюся при охлаждении в твердую кристаллическую массу. При нагревании она плавится. При растворении в воде серная кислота (так называемый «моногидрат») сперва

отщепляет  $\text{SO}_3$ , пока не получится раствор, содержащий 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кипящий без изменения его состава при  $338^\circ$ .

Продажная концентрированная кислота содержит обыкновенно 96,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и имеет уд. вес 1,84. Благодаря маслянистому виду ее иногда называют купоросным маслом. Это название сохранилось еще с тех пор, когда серную кислоту добывали, подвергая накаливанию железный купорос.

Серная кислота может растворять в себе еще значительные количества серного ангидрида. Такие растворы носят название олеумов. Из них можно выделить твердое соединение серной кислоты с серным ангидридом, называемое *пиросерной кислотой*  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

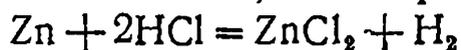
При растворении серной кислоты в воде выделяется большое количество тепла (19 ккал на 1 моль кислоты) вследствие образования гидратов, которые могут быть выделены из раствора в твердом виде при низких температурах. Например, гидрат  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  плавится при  $-38^\circ$ , гидрат  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при  $-27^\circ$  и т. д.

Серная кислота обладает способностью жадно поглощать пары воды и потому часто применяется для осушения газов. Этой же способностью поглощать воду объясняется обугливание многих органических веществ, особенно относящихся к классу углеводов (клетчатка, сахар и др.), при действии на них концентрированной серной кислоты. В состав углеводов водород и кислород входят в таком же весовом отношении, в каком они находятся в воде. Серная кислота отнимает от углеводов элементы воды, а углерод выделяется в виде угля.

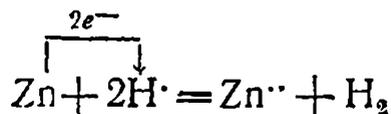
Вследствие ее малой летучести серной кислотой постоянно пользуются для вытеснения других, более летучих кислот из их солей.

В химическом отношении серная кислота является довольно энергичным окислителем. Рассмотрим ее окислительные свойства несколько подробнее.

Строго говоря, всякая кислота может проявлять окислительные свойства, поскольку в состав ее обязательно входят ионы водорода, способные отнимать электроны от других веществ. Так, например, при действии соляной кислоты на цинк ионы водорода отнимают электроны от нейтральных атомов цинка, превращая их в положительно заряженные ионы, т. е. производя окисление:



или в ионной форме:



В этом случае соляная кислота играет роль окислителя.

Однако когда говорят об окислительных свойствах какой-либо кислоты, то имеют в виду не ионы водорода, а ионы того металлоида, который входит в состав кислоты и от которого кислота обычно получает свое название (например, ионы серы в случае серной кислоты, ионы азота в случае азотной кислоты и т. д.).

В состав серной кислоты входят положительные шестизарядные ионы  $\text{S}^{6+}$ . Эти ионы (в отличие от ионов  $\text{S}^{4+}$ ) уже не могут боль-

ше отдать ни одного электрона, так как их наружная оболочка подобна оболочке инертного газа. Но они могут присоединять электроны, превращаясь в ионы  $S^{4+}$  или в нейтральные атомы серы, или даже в ионы  $S^{2-}$ . Таким образом ионы  $S^{6+}$  обладают окислительными свойствами.

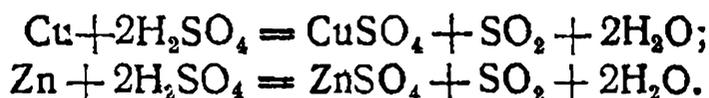
Нужно заметить, что окислительные свойства ионов  $S^{6+}$  проявляются только в том случае, когда взята концентрированная серная кислота. Например, при нагревании концентрированной серной кислоты с углем происходит следующая реакция:



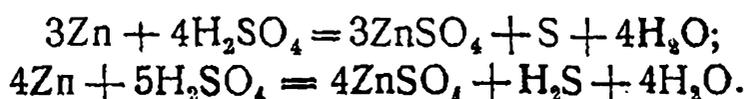
Уголь окисляется в углекислый газ, а серная кислота восстанавливается до  $SO_2$  (ион  $S^{6+}$  переходит в ион  $S^{4+}$ ). Аналогичным образом действует концентрированная серная кислота на серу и на многие металлы.

Особенно важно обратить внимание на различие в действии разведенной и концентрированной серной кислоты на металлы.

При действии разведенной серной кислоты на металлы окислителем является ион водорода. Но этот ион может окислять только более активные металлы, стоящие в ряду активности перед водородом, как, например, Mg, Zn, Fe и др. На металлы, стоящие после водорода, например на Cu, Ag, Hg, разведенная серная кислота не действует. Концентрированная же серная кислота окисляет при нагревании почти все металлы, но водород при этом не выделяется, так как окисление производится шестизарядными ионами серы. В зависимости от активности металла последние могут восстанавливаться до ионов  $S^{4+}$ , свободной серы или до ионов  $S^{2-}$ . Чаще всего восстановление идет до образования четырехзарядных ионов, т. е. серная кислота восстанавливается в  $SO_2$ ; например:



В последнем случае, ввиду активности цинка, одновременно протекают еще следующие реакции:

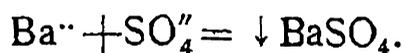


Серная кислота является одной из наиболее сильных кислот. В водных растворах она диссоциирует главным образом на ионы H и  $HSO_4'$ . Как кислота двухосновная она образует два ряда солей — нормальные и кислые соли. Нормальные соли серной кислоты называются сульфатами, а кислые — гидросульфатами.

Большинство солей серной кислоты довольно хорошо растворяется в воде. Из солей более известных металлов практически не растворимыми являются сульфат бария  $BaSO_4$  и сульфат свинца  $PbSO_4$ . Очень мало растворим сульфат кальция  $CaSO_4$ .

Сульфат бария не растворим не только в воде, но и в кислотах. А так как другие соли бария растворимы или в воде или в кислотах

тах, то образование белого, не растворимого в кислотах осадка при действии на какой-нибудь раствор бариевой солью служит указанием на присутствие в растворе серной кислоты или ее солей, т. е. ионов  $\text{SO}_4''$ :



Таким образом растворимые соли бария являются реактивом на ион  $\text{SO}_4''$ .

Важное практическое применение имеют следующие соли серной кислоты:

1. *Сульфат натрия*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Из водных растворов кристаллизуется с 10 молекулами воды —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — и в таком виде называется *глауберовой солью* по имени врача и химика Глаубера, который первый получил ее действием серной кислоты на поваренную соль и стал применять как лекарство. Безводная соль применяется в больших количествах при получении соды по способу Леблана (см. § 152) и при изготовлении стекла.

2. *Сульфат магния*  $\text{MgSO}_4$ . Содержится в морской воде. Из растворов кристаллизуется в виде гидрата  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Под названием *горькой соли* применяется как слабительное.

3. *Сульфат кальция*  $\text{CaSO}_4$ . Встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до  $150\text{--}170^\circ$  гипс теряет три четверти содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в так называемый *жженный гипс*, или *алебастр* ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Будучи смешан с водой в жидкое тесто, такой жженный гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Благодаря этому свойству гипс нашел применение для отливки различных фигур, статуэток и пр. Применяется также как примесь к известке для штукатурки стен и потолков.

4. *Купоросы*. Так называются сульфаты меди, железа, цинка и некоторых других металлов, содержащие кристаллизационную воду.

Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует синие кристаллы, содержащие пять молекул кристаллизационной воды. Применяется для покрытия металлов медью, для приготовления некоторых минеральных красок, а также в качестве исходного вещества при получении других соединений меди.

В сельском хозяйстве разведенным раствором медного купороса пользуются для опрыскивания растений и протравливания зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибов.

Железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в светлозеленых кристаллах, содержащих семь молекул кристаллизационной воды. Имеет обширное техническое применение. Применяется для консервирования дерева, для приготовления чернил, берлинской лазури, для очистки светильного газа от сероводорода, в красильном деле как протрава, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, в фотографии.

5. *Квасцы*. Если к раствору сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  прибавить раствора сульфата калия  $K_2SO_4$  и оставить жидкость кристаллизоваться, то из нее выделяются красивые бесцветные кристаллы, состав которых может быть выражен формулой  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  или  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Это и есть обыкновенные, или алюминиевые квасцы, являющиеся двойной солью серной кислоты и металлов калия и алюминия.

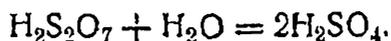
Двойные соли могут существовать только в твердом виде. При растворении квасцов в воде получается раствор, содержащий ионы  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ .

Квасцы бывают различного состава. Вместо алюминия могут входить в их состав другие трехвалентные металлы — железо, хром, вместо калия — натрия или аммония. Например, хромовые квасцы имеют состав  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ . Квасцы применяются при дублении кожи и в красильном деле.

121. *Пироксерная кислота*  $H_2S_2O_7$ . При растворении серного ангидрида в серной кислоте молекулы  $SO_3$  соединяются с молекулами  $H_2SO_4$ , образуя новую кислоту — пироксерную:



Из полученного раствора (олеума) пироксерная кислота выделяется при охлаждении в виде бесцветных кристаллов, плавящихся при  $35^\circ$ . Вода разлагает ее с образованием серной кислоты:



Пироксерную кислоту можно рассматривать как соединение двух молекул  $SO_3$  с одной молекулой воды ( $2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7$ ). По своим свойствам она является сильным окислителем, действующим аналогично серной кислоте. В виде олеума пироксерная кислота часто применяется в промышленности, например для очистки нефтепродуктов, для производства некоторых красителей, взрывчатых веществ и т. д.

Соли пироксерной кислоты — пироксерные сульфаты — получают нагреванием гидросульфатов, например:



При более сильном нагревании (выше температуры плавления) пироксерные сульфаты разлагаются с выделением серного ангидрида, переходя в сульфаты:



122. *Техническое получение серной кислоты*. В промышленности серная кислота получается тремя способами — контактным, камерным и башенным.

1. *Контактный способ* получения серной кислоты основан на присоединении кислорода к сернистому ангидриду под влиянием катализаторов, из которых наилучшими являются мелко-раздробленная платина и ванадиевый ангидрид  $V_2O_5$ , и на взаимодействии получающегося серного ангидрида с водою. Первая стадия этого процесса протекает, как уже было описано (стр. 307), в специальных аппаратах, где сернистый ангидрид и кислород воздуха, приходя в тесное соприкосновение (контакт) с катализатором, образуют серный ангидрид.

Образовавшийся серный ангидрид выходит из контактного аппарата в состоянии очень мелкого распыления. В таком виде он не поглощается водою. Для поглощения его пропускают в 96—98%-ную серную кислоту, которая превращается при этом в олеум.

Разбавляя последний водой, можно получить очень чистую серную кислоту любой концентрации.

2. *Камерный способ.* Контактный способ получения серной кислоты стал применяться сравнительно недавно. До тех пор серную кислоту получали исключительно так называемым камерным способом, которым и сейчас еще продолжают пользоваться многие заводы. Сущность камерного процесса заключается в окислении сернистого газа двуокисью азота  $\text{NO}_2$  в присутствии воды. Двуокись азота, получаемая из азотной кислоты, представляет собой красно-бурый газ, который реагирует с сернистым газом по следующему уравнению:



Отдавая сернистому газу часть своего кислорода, двуокись азота превращается в бесцветный газ — окись азота. Реакция эта ведется в громадных свинцовых камерах, так как на свинец продукты реакции мало действуют. Отсюда и самый способ получил название камерного.

Образующаяся при реакции окись азота  $\text{NO}$  обладает замечательной способностью присоединять к себе кислород прямо из воздуха и снова превращаться в двуокись азота:



которая опять идет в дело для окисления новых порций сернистого газа. Окись азота таким образом является катализатором, обуславливая передачу кислорода воздуха сернистому газу.

Последовательные стадии камерного процесса можно проследить по схеме рис. 101.

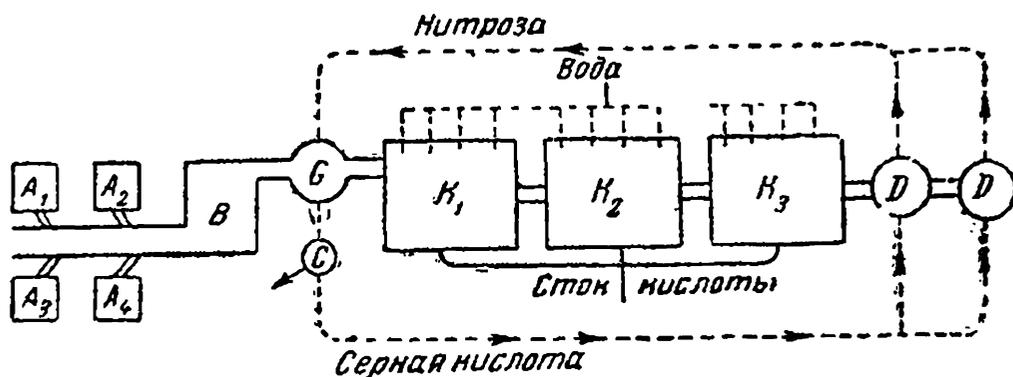


Рис. 101. Схема производства серной кислоты по камерному способу.

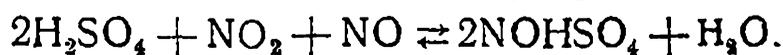
Выходящие из колчеданных печей ( $A_1 — A_4$ ) горячие газы, содержащие  $\text{SO}_2$ , проходят через пылеочиститель B и поступают в башню Гловера G, наполненную кислотоупорными кирпичами, по которым сверху стекает серная кислота, содержащая окислы азота, так называемая «нитроза». Под влиянием высокой температуры газов нитроза отдает им окислы азота и в виде серной кислоты вытекает из башни в холодильник C.

Некоторое количество сернистого газа (до 20%) окисляется в серную кислоту уже в башне Гловера. Поэтому из башни Гловера вытекает больше серной кислоты, чем поступает в нее в виде

нитрозы. Часть этой «гловерной» кислоты идет на продажу, другая же часть подается из холодильника по трубам в башни Гей-Люссака D.

Оставшийся в башне Гловера неизменным сернистый газ вместе с окислами азота поступает в свинцовые камеры, куда одновременно вводится вода в виде пара или в виде мельчайших брызг. В камерах весь сернистый газ превращается в серную кислоту, собирающуюся на дне камер. В выходящих из последней камеры газах содержатся окислы азота, избыточный кислород и азот. Эта смесь газов проходит последовательно через 1-ю и 2-ю башни Гей-Люссака, наполненные коксом, по которому стекает концентрированная серная кислота, подаваемая сюда из холодильника С. В башнях Гей-Люссака серная кислота поглощает окислы азота, образуя вышеупомянутую нитрозу, которая по трубам снова поступает в башню Гловера. Отработанные газы, не содержащие ни окислов азота, ни  $\text{SO}_2$ , выходят из башни Гей-Люссака наружу.

Нитроза представляет собой серную кислоту, в которой растворено сложное соединение — нитрозилсерная кислота, получающаяся путем замещения одного атома водорода в молекуле серной кислоты группой  $\text{NO}$ . Образование ее происходит в башне Гей-Люссака по следующему уравнению:



В башне Гловера происходит выделение окислов азота из нитрозы, т. е. эта же реакция идет в обратном направлении. Так как некоторая часть окислов азота непрерывно уходит из процесса, растворяясь в камерной кислоте, то для пополнения потерь в верхнюю часть башни Гловера приходится вводить азотную кислоту.

Получающаяся при камерном способе кислота содержит 63—65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и много посторонних примесей. Но и в таком виде она вполне пригодна для очень многих химических производств. Однако для некоторых целей требуется более концентрированная кислота. Поэтому камерную кислоту приходится выпаривать, что представляет много затруднений. Для очистки от примесей кислоту подвергают еще перегонке.

**3. Башенный способ.** В последнее время кроме описанных двух способов получения серной кислоты большим распространением пользуется еще третий, так называемый башенный способ, являющийся некоторым видоизменением камерного. Башенные установки отличаются от камерных тем, что в них камеры заменены башнями, из которых одни играют роль башен Гловера, другие — башен Гей-Люссака. У нас в СССР большинство новых заводов работает по башенному способу.

Преимущества башенной системы перед камерной заключаются в меньшем расходе свинца на ее установку, в меньшем расходе азотной кислоты и в получении более концентрированной серной кислоты (75—78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

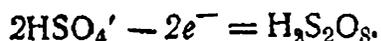
Серная кислота является одним из важнейших продуктов так

называемой основной химической промышленности, в задачу которой входит производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора. Ни один химический продукт не готовится в таком огромном количестве, как серная кислота. Это объясняется тем, что нет почти ни одной отрасли химической промышленности, где не применялась бы серная кислота. Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений (например суперфосфата и сульфата аммония). Затем она служит для приготовления почти всех других кислот из их солей, применяется в большом количестве при производстве взрывчатых веществ, для очистки керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола), для получения различных купоросов, при изготовлении красок, травлении черных металлов (снятие окалины) и т. д.

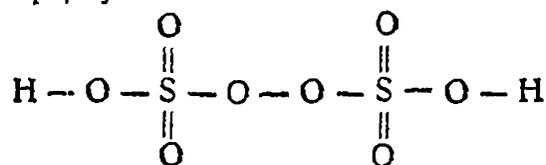
Мировое производство серной кислоты по данным за 1937 г. достигло 18,3 млн. т. Первое место по выработке серной кислоты занимают США, продукция которых в 1937 г. равнялась 5,1 млн. т., а в 1943 г. возросла до 8,1 млн. т.

В нашей стране до сравнительно недавнего времени производство серной кислоты было ничтожным по сравнению с производством ее в других странах, особенно в США. Быстрое развитие сернокислотной промышленности в СССР началось в первой пятилетке. В настоящее время у нас работает целый ряд новых мощных, технически совершенных сернокислотных заводов.

123. Надсерная кислота  $H_2S_2O_8$ . При пропускании электрического тока сквозь 50%-ный раствор серной кислоты, содержащий почти исключительно ионы  $HSO_4'$ , на катоде выделяется водород, а на аноде ионы  $HSO_4'$ , теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют надсерную кислоту  $H_2S_2O_8$ :



Надсерная кислота является производным перекиси водорода. Строение ее выражается следующей формулой:



Так же как в перекиси водорода, два атома кислорода связаны здесь ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для перекисей. Поэтому надсерная кислота и ее соли обладают сильными окислительными свойствами.

Соли надсерной кислоты — персульфаты — применяются для некоторых технических целей и как средство для отбеливания.

124. Катализ. Рассмотрение технических способов получения серной кислоты, основанных на действии катализаторов, дает некоторое представление о той важной роли, которую играют каталитические явления в химии. В настоящем параграфе мы ознакомимся несколько подробнее с сущностью каталитических процессов.

Влияние различных «посторонних» веществ на скорость химических реакций впервые было замечено еще в начале XIX в. Берцелиус (1835 г.) предложил для таких веществ название к а т а л и з а т о р ы, сохранившееся за ними и до сих пор. Определение этого

понятия почти не изменилось со времен Бёрцелиуса. Катализаторами мы называем вещества, которые изменяют скорость реакции, но сами после реакции остаются в прежнем количестве и химически неизменными.

Следует заметить, что согласно этому определению катализатор не может вызвать реакцию, которая без него совсем не идет. Действительно, во многих случаях, когда казалось, что в отсутствие катализатора не происходит реакции, удалось доказать, что реакция все-таки идет, но с неизмеримо малой скоростью. Оствальд сравнивает действие катализаторов при химической реакции с действием масла в механизмах, уменьшающим трение и тем как бы приводящим механизм в движение.

Обычно действие катализатора заключается в увеличении скорости реакции. Известны, однако, и такие реакции, которые замедляются в присутствии посторонних веществ. Так, например, прибавка небольшого количества глицерина, сахара или спирта к раствору сульфита натрия сильно задерживает его окисление кислородом воздуха. Аналогичное действие оказывают те же вещества и на растворы некоторых других солей. Такие вещества называются отрицательными катализаторами.

Изучение многочисленных каталитических реакций показывает, что не существует общих для всех реакций катализаторов: каталитическое влияние посторонних веществ строго специфично. Можно было бы предположить, что универсальным катализатором является вода, поскольку для течения целого ряда реакций обязательно присутствие хотя бы следов воды. Однако, например, совершенно сухая двуокись углерода под действием ультрафиолетовых лучей разлагается на окись углерода и кислород, в то время как влажная не разлагается. Это значит, что вода, обычно ускоряющая реакцию, здесь препятствует ей.

До сих пор наукой не установлено, какие именно свойства катализатора делают его пригодным для той или иной реакции. Иногда для ускорения одного и того же процесса оказываются пригодными совершенно различные вещества, которые казалось бы ничего общего между собой не имеют, как, например, платина и ванадиевый ангидрид  $V_2O_5$  при реакции окисления сернистого ангидрида в серный. Химически близкие реакции также не обнаруживают никакого параллелизма в своей способности подвергаться действию катализаторов. Поэтому отыскание подходящего катализатора для той или иной реакции часто представляет очень сложную задачу, так как нет никаких теоретических предпосылок для его выбора.

Явления катализа пока еще не удалось охватить строгими количественными законами, однако некоторые закономерности можно уже считать твердо установленными. Отметим две из них: 1) каталитическое действие пропорционально количеству катализатора; 2) катализатор не влияет на состояние равновесия при обратимых реакциях, одинаково изменяя скорость как прямой, так и обратной реакции.

В настоящее время принято различать два вида катализа: гомогенный катализ и гетерогенный катализ.

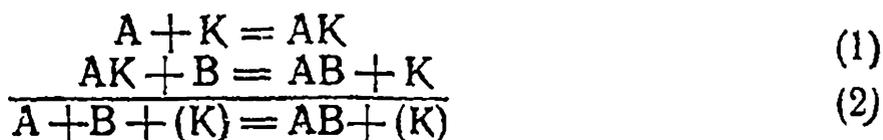
Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одинаковой фазе, то катализ называется гомогенным. Примером может служить ускоряющее действие водородных (а иногда и других) ионов на многие реакции между растворенными веществами. Наоборот, если катализатор и реагирующие вещества образуют различные фазы, как, например, при реакции соединения водорода с кислородом в присутствии платинированного асбеста, то мы говорим о гетерогенном катализе.

При чрезвычайном многообразии явлений, объединяемых понятием катализа, трудно было бы ожидать, чтобы все они могли быть объяснены одной общей причиной. Естественно, что в различных случаях и причины могут быть различны. Мы остановимся здесь только на двух важнейших теориях, которыми чаще всего пользуются для объяснения действия катализаторов.

Ускоряющее влияние катализаторов при гомогенном катализе обычно объясняется при помощи «теории промежуточных реакций». Может, например, случиться, что реакция типа

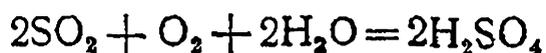


идет очень медленно, тогда как в присутствии катализатора К происходят следующие, быстро протекающие реакции:

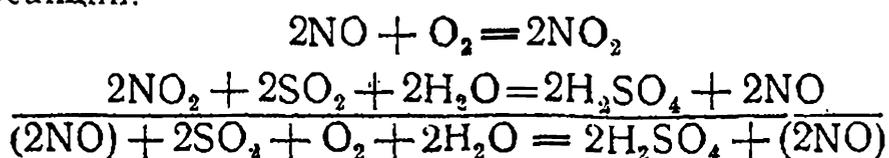


Эта схема хорошо объясняет конечную неизменяемость катализатора и находится в согласии с тем фактом, что каталитическое действие пропорционально количеству катализатора (так как скорость реакции (1) должна быть пропорциональна концентрации вещества К).

Во многих случаях образование промежуточных соединений, подобных АК в приведенной схеме, удалось экспериментально доказать и тем подтвердить правильность этой теории. Наглядной ее иллюстрацией может служить камерный способ получения серной кислоты. Сама по себе (без катализатора) реакция



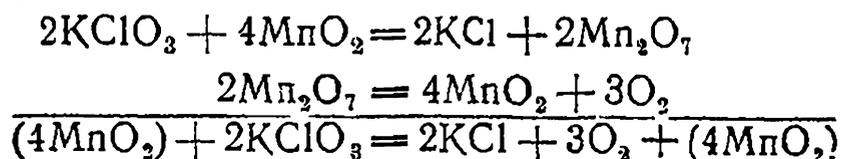
идет чрезвычайно медленно. Но в присутствии окиси азота, служащей в данном случае катализатором, быстро протекают следующие реакции:



в результате которых катализатор NO остается неизрасходованным.

Образованием промежуточных соединений могут быть объяснены и некоторые случаи гетерогенного катализа. Установлено, например, что кристаллическая двуокись марганца, ускоряющая

реакцию разложения бертолетовой соли, превращается в результате реакции в тонкий порошок. На этом основании предполагают, что процесс разложения соли идет в две стадии:



В качестве промежуточного продукта образуется неустойчивый высший окисел  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Однако главную роль при гетерогенном катализе, особенно если катализатор находится в твердой фазе, а реагирующие вещества—в растворе или в газообразном состоянии, играет адсорбция, происходящая на поверхности катализатора. Уже одно увеличение концентрации реагирующих веществ у поверхности катализатора вследствие адсорбции должно влиять на скорость реакции, но этого влияния еще недостаточно, чтобы объяснить то увеличение скорости, которое наблюдается в подобных случаях. Кроме того, если бы здесь играло роль только увеличение концентрации вследствие адсорбции, то нельзя было бы объяснить специфичность действия катализаторов. Поэтому считают, что главным фактором, обуславливающим ускорение реакции, является повышение активности адсорбированных молекул под действием сил, исходящих от поверхности катализатора. Не исключена также возможность образования неустойчивых промежуточных продуктов, как и в случае гомогенного катализа.

Для объяснения природы отрицательного катализа Лютер высказал предположение, что действие отрицательных катализаторов заключается в связывании или разрушении положительных катализаторов. Это предположение находит себе экспериментальное подтверждение в том, что даже имеющиеся в обыкновенной дистиллированной воде ничтожные примеси солей могут быть положительными катализаторами, ускоряя, например, окисление сульфита натрия, о котором мы говорили выше. И действительно, растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , приготовленные на особенно чистой воде, окисляются так же медленно, как и приготовленные на обыкновенной воде, к которой прибавлено немного глицерина или сахара.

Некоторые вещества, даже в ничтожных количествах, резко понижают активность катализатора или совершенно уничтожают его действие, отравляя его. Мы уже упоминали о необходимости тщательной очистки газов при контактном получении серной кислоты, так как в противном случае катализатор—платина быстро отравляется. Такими отравляющими веществами для платины являются соединения мышьяка,  $\text{H}_2\text{S}$ , синильная кислота и др. Как и сам катализатор, эти каталитические яды действуют специфически: отравляя одни катализаторы, они не вредят другим. Причиной отравления, вероятно, является адсорбция поверхностью катализатора отравляющих веществ, вследствие чего последние как бы обволакивают катализатор и тем затрудняют доступ к нему молекул реагирующих веществ.

Если некоторые вещества вызывают отравление катализаторов, то другие, наоборот, будучи прибавлены к катализатору

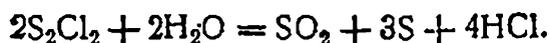
в небольшом количестве, сильно увеличивают его активность, хотя сами по себе не являются катализаторами для данной реакции. Такие вещества называются промоторами и служат как бы «катализаторами для катализаторов». Так, например, прибавка 0,5% церия к никелю повышает его активность в 10 раз. В чем заключается действие промоторов, точно еще не установлено.

Роль катализа в химии исключительно велика. Уже один тот факт, что содержащиеся в обыкновенной воде примеси могут служить катализаторами для многих реакций, показывает, насколько широко распространены каталитические явления. Если при этом учесть, что и стенки сосудов, в которых проводятся химические реакции, зачастую действуют каталитически, то можно сказать, что в скрытой форме с катализом приходится иметь дело почти при всякой химической реакции.

В настоящее время целый ряд важнейших химических производственных процессов основан на применении катализаторов. И чем дальше развивается химическая промышленность, тем больше оправдываются слова Оствальда, предсказавшего, что развитие химической технологии будет идти по линии широкого использования каталитических воздействий.

**125. Соединения серы с галогенами.** При пропускании хлора в расплавленную серу последняя соединяется с ним, образуя *моноклорид серы* в виде оранжевой жидкости, кипящей при 138°. Молекулярный вес этого вещества, как показывает плотность его пара, отвечает формуле  $S_2Cl_2$ .

Моноклорид серы легко разлагается водой с образованием сернистого ангидрида, хлористого водорода и серы:



Моноклорид серы растворяет в себе серу в количестве до 66% и применяется для вулканизации каучука.

Известны еще два соединения серы с хлором —  $SCl_2$  и  $SCl_4$ , не имеющие практического значения. Аналогичные соединения дает сера и с другими галогенами.

## ПОДГРУППА СЕЛЕНА

К этой подгруппе принадлежат элементы селен, теллур и полоний. В химическом отношении из них изучены только селен и теллур, очень похожие по своим свойствам на серу.

**126. Селен (Selenium)  $Se=78,96$  и теллур (Tellurium)  $Te=127,6$ .** Селен довольно распространенный в природе элемент, но встречающийся обычно в малых количествах, главным образом в виде примеси к природным соединениям серы с металлами ( $PbS$ ,  $FeS_2$  и др.). При обжигании железного колчедана селен накапливается в пылеочистительных камерах серноокислотных заводов. Эта пыль служит главным источником получения селена. Теллур же принадлежит к числу очень редких элементов; содержание его в земной коре составляет всего  $1 \cdot 10^{-6}$  %.

В свободном состоянии селен подобно сере образует несколько аллотропических видоизменений, из которых наиболее известны: аморфный селен в виде красно-бурого порошка, уд. в. 4,3 и кристаллический селен — хрупкое вещество серого

цвета с металлическим блеском, уд. в. 4,8. Последнее видоизменение обладает замечательным свойством: его электропроводность, сама по себе очень ничтожная, сильно увеличивается при освещении. На этом свойстве селена основано его применение в различных оптических приборах — фотометрах, световых сигнализаторах и т. п., а также в телевидении. Теллур тоже известен в виде аморфной модификации и в виде кристаллического вещества светлосерого цвета, обладающего металлическим блеском. Теллур хорошо проводит тепло и электрический ток, приближаясь в этом отношении к металлам. Сходство селена и теллура с серой проявляется особенно ярко в их соединениях.

*Селенистый водород*  $H_2Se$  и *теллуристый водород*  $H_2Te$  представляют собой бесцветные ядовитые газы с отвратительным запахом. Водные растворы их являются кислотами, степень диссоциации которых, однако, несколько больше, чем у  $H_2S$ , так как по мере увеличения радиусов отрицательных ионов притяжение между этими ионами и ионами водорода становится слабее.

В химическом отношении  $H_2Se$  и  $H_2Te$  чрезвычайно похожи на  $H_2S$ . Как и сероводород, они легко окисляются кислородом воздуха, при нагревании разлагаются и обладают сильными восстановительными свойствами. Соли их — селениды и теллуриды получают подобно сульфидам действием  $H_2Se$  или  $H_2Te$  на растворимые соли металлов и совершенно сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде в кислотах. Действуя на них сильными кислотами, можно получить  $H_2Se$  и  $H_2Te$ .

При сжигании селена и теллура на воздухе или в кислороде получаются окислы  $SeO_2$  и  $TeO_2$  — твердые вещества, являющиеся ангидридами *селенистой*  $H_2SeO_3$  и *теллуристой*  $H_2TeO_3$  кислот. В отличие от сернистого ангидрида  $SeO_2$  и  $TeO_2$  проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь при этом до свободных селена и теллура. Действием сильных окислителей  $SeO_2$  и  $TeO_2$  могут быть переведены в селеновую кислоту  $H_2SeO_4$  и теллутовую кислоту  $H_2TeO_4$ .

*Селеновая кислота*  $H_2SeO_4$  — твердое кристаллическое вещество, плавящееся при  $58^\circ$ . Подобно серной кислоте она мало летуча, энергично соединяется с водой, обугливает органические вещества и обладает сильными окислительными свойствами.

Селеновая кислота принадлежит к числу сильных кислот. Соли ее — *селенаты* — поразительно похожи на сульфаты. Даже нерастворимыми являются те же соли, что и у серной кислоты, —  $BaSeO_4$  и  $PbSeO_4$ . Селеновый ангидрид неизвестен.

*Теллутовая кислота* в противоположность селеновой и серной кислотам является очень слабой кислотой. Из раствора она выделяется в виде кристаллов состава  $H_6TeO_6$ . Это — шестисловная кислота, образующая ряд солей, например  $Ag_6TeO_6$ . При нагревании она отщепляет две молекулы воды и переходит в аналогичную серной кислоте двухосновную кислоту  $H_2TeO_4$ . Последняя при более сильном нагревании превращается в теллутовый ангидрид  $TeO_3$ .

## ГЛАВА XVI

### ГРУППА АЗОТА

Таблица 36

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
				2	5				
Азот . . . .	N	14,008	7	2	5				
Фосфор . . .	P	30,98	15	2	8	5			
Мышьяк . . .	As	74,91	33	2	8	18	5		
Сурьма . . .	Sb	121,76	51	2	8	18	18	5	
Висмут . . .	Bi	209,00	83	2	8	18	32	18	5

127. **Общая характеристика группы азота.** Приведенные в табл. 36 элементы относятся к V группе периодической системы. Первые два из них — азот и фосфор — являются типичными элементами, остальные три — мышьяк, сурьма и висмут образуют нечетную подгруппу V группы. Ввиду сходства типичных элементов с элементами нечетной подгруппы их объединяют в одну (главную) подгруппу под общим названием группы азота.

Имея 5 электронов в наружном слое, элементы группы азота в целом характеризуются как металлоиды. Однако способность к присоединению электронов выражена у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов VI и VII групп. Наоборот, отдача электронов происходит легче, в связи с чем кислородные соединения элементов группы азота более устойчивы.

При наличии пяти наружных электронов высшая положительная валентность у членов группы азота равна 5, а отрицательная 3. Благодаря сравнительно большому заряду отрицательно заряженных ионов связь последних с ионами водорода (в водородных соединениях) гораздо прочнее, чем у элементов VI и VII групп. Поэтому водородные соединения элементов группы азота не могут отщеплять в растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами.

Физические и химические свойства элементов группы азота изменяются с увеличением порядкового номера в той же последовательности, которую мы наблюдали в ранее изученных группах. А так как металлоидные свойства у азота выражены слабее, чем у кислорода и тем более фтора, то ослабление их при перехо-

де к следующим элементам влечет за собой быстрое нарастание металлических свойств. Последние довольно заметно проявляются уже у мышьяка, сурьма приблизительно в равной степени обладает и металлоидными и металлическими свойствами, а висмут с полным правом может быть отнесен к металлам.

Важнейшие константы элементов группы азота сопоставлены в табл. 37.

Таблица 37

Элементы	Азот N	Фосфор P	Мышьяк As	Сурьма Sb	Висмут Bi
Удельный вес . . .	0,88	1,83	5,72	6,69	9,8
Темп. пл. в °С . . .	(жидк.) -210,1	44	817	630	271
Темп. кип. в °С . .	-195,7	280,5	(под давл.) 630	1635	~1500
Радиус атома в Å .	0,71	—	(возгон) 1,16	1,61	1,82

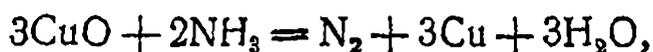
АЗОТ (Nitrogenium) N = 14

128. Азот в природе, его получение и свойства. Большая часть азота находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот, как известно, является главной составной частью воздуха, который содержит около 78% азота по объему. Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах, если не считать натриевую селитру  $\text{NaNO}_3$ , образующую мощные пласты на побережье Чили в Южной Америке. Почва содержит незначительные количества азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты. Но в виде сложных органических соединений — белковых веществ — азот входит в состав тела каждого растения и животного. Из белковых веществ построены самые важные части клеток — протоплазма и ядро. Изумительные превращения, которым подвергаются белковые вещества в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. Без белка нет жизни, а так как азот является обязательной составной частью белка, то понятно, какую важную роль играет этот элемент в жизни природы.

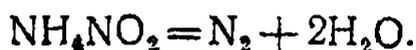
Общее количество азота в природе составляет 0,05% всей массы земной оболочки.

Получение азота из воздуха сводится в основном к отделению его от кислорода. В технике это осуществляется в огромном масштабе путем испарения жидкого воздуха в специальных установках.

Совершенно чистый азот может быть получен из его соединений, например из аммиака путем пропускания его над раскаленной окисью меди:



или разложением нитрита аммония при нагревании:



Чистый азот — бесцветный газ, не имеющий никакого запаха и весьма мало растворимый в воде. Он немного легче воздуха, 1 л его весит 1,25 г. При сильном охлаждении под высоким давлением азот переходит в жидкость, которая кипит при  $-195,7^{\circ}$ , а при  $-210,1^{\circ}$  затвердевает в снегообразную массу. В химическом отношении азот отличается большой инертностью. При обыкновенной температуре он мало способен вступать в соединения. При нагревании азот довольно легко соединяется с некоторыми металлами, как, например, с литием, магнием, кальцием, титаном. Наконец, при очень высокой температуре азот может непосредственно соединяться с кислородом и водородом.

Животные, помещенные в атмосферу азота, очень быстро умирают, но не вследствие ядовитости азота, а просто из-за отсутствия кислорода. Этим и объясняется название азота, которое происходит от греческого слова azoos, что значит безжизненный. Латинское название азота — nitrogenium — буквально значит «рождающий селитру».

Молекула азота состоит из двух атомов ( $N_2$ ). Эти атомы очень прочно связаны друг с другом, чем и объясняется большая инертность азота. Однако, несмотря на это, азот образует очень много соединений, которые получают косвенным путем и легко подвергаются различным превращениям.

Свободный азот применяется в электротехнической промышленности для наполнения «полуваттных» ламп. Но главная масса добываемого из воздуха азота идет на производство синтетического аммиака и кальцийцианамиды.

## СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

Азот образует несколько соединений с водородом; из них наибольшее значение имеет аммиак.

129. Аммиак  $NH_3$ . Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным, резким запахом, хорошо знакомым каждому по запаху нашатырного спирта.

В лаборатории аммиак обыкновенно получают, нагревая смесь нашатыря  $NH_4Cl$  с гашеной известью  $Ca(OH)_2$ . Происходящая реакция выражается уравнением:



Выделяющийся аммиак содержит пары воды. Для осушения его пропускают сквозь склянку с натронной известью (смесь извести с едким натром).

Так как аммиак значительно легче воздуха, то его можно собирать просто в перевернутые вверх дном сосуды.

1 л аммиака весит при нормальных условиях 0,77 г.

При охлаждении до  $-33,4^{\circ}$  аммиак под обыкновенным давлением превращается в прозрачную жидкость, затвердевающую при  $-77,7^{\circ}$ . Жидкий аммиак можно сохранять в стальных цилиндрах и при обыкновенной температуре под давлением 6—7 ат.

Сравнительно высокая температура кипения аммиака ( $-33,4^{\circ}$ ), не соответствующая его малому молекулярному весу ( $M = 17$ ),

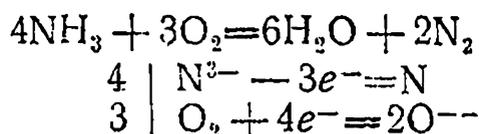
объясняется сильной ассоциацией молекул  $\text{NH}_3$  в жидком состоянии, которая обуславливается их ясно выраженной полярностью.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды растворяет при обыкновенной температуре около 700 объемов аммиака. Раствор этот называется нашатырным спиртом. Продажный концентрированный раствор содержит 25%  $\text{NH}_3$  и имеет уд. вес 0,91. Обыкновенный медицинский нашатырный спирт содержит 10%  $\text{NH}_3$ . С повышением температуры растворимость аммиака уменьшается; поэтому аммиак выделяется при нагревании из концентрированного раствора, чем иногда пользуются в лабораториях для получения небольших количеств аммиака.

При низкой температуре из раствора аммиака может быть выделен кристаллогидрат  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , плавящийся при  $-79^\circ$ . Известен также кристаллогидрат  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В химическом отношении аммиак довольно активен и вступает во взаимодействие со многими веществами. По Косселю молекула аммиака состоит из отрицательного трехзарядного иона азота и трех положительно заряженных ионов водорода. Ион  $\text{N}^{3-}$ , очевидно, может только отдавать электроны, переходя при этом или в нейтральные атомы, или в положительно заряженные ионы. Поэтому аммиак обладает восстановительными свойствами.

На воздухе аммиак не горит. Но если пропускать ток аммиака по трубке, вставленной в другую более широкую трубку, по которой проходит кислород, то аммиак можно легко зажечь; он горит в кислороде бледным, зеленоватым пламенем (рис. 102). При горении аммиака ионы  $\text{N}^{3-}$  окисляются кислородом до нейтральных атомов азота и одновременно образуется вода:



При других условиях, как увидим впоследствии, окисление аммиака может идти дальше с образованием окислов азота.

В отличие от водородистых соединений металлоидов шестой и седьмой групп аммиак не обладает сколько-нибудь ясно выраженными кислотными свойствами. Однако водород его может замещаться металлами. Образующиеся при этом соединения азота с металлами носят название *нитриды*. Некоторые из них, как, например, нитриды кальция и магния, получают путем непосредственного соединения азота с указанными металлами при высокой температуре:

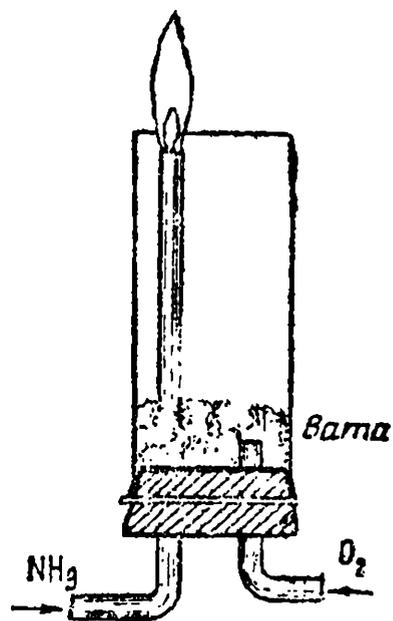
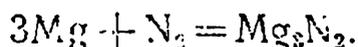
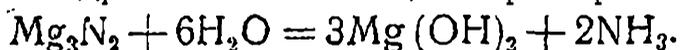


Рис. 102. Горение аммиака в кислороде.

Этим обстоятельством воспользовался Рамзай для отделения азота от инертных газов (стр. 256).

Многие нитриды полностью гидролизуются водой с образованием аммиака и гидроокиси металла; например:



При замещении в молекулах аммиака только одного атома водорода металлами образуются *амиды металлов*. Так, например, пропуская аммиак над расплавленным натрием, можно получить натрий-амид  $\text{NaNH}_2$  в виде бесцветных кристаллов, плавящихся при  $210^\circ$ :



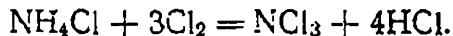
Обладая сильными восстановительными свойствами, натрий-амид нашел себе применение при некоторых органических синтезах. Известны также амиды других металлов.

Продуктом замещения одного из атомов водорода в аммиаке на гидроксильную группу является *гидроксиламин*  $\text{NH}_2\text{OH}$  — твердое вещество с точкой плавления  $33^\circ$ .

Гидроксиламин получается восстановлением азотной кислоты водородом в момент выделения. Он легко растворяется в воде, образуя гидрат  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , частично диссоциирующий на ионы  $\text{NH}_2\text{OH}'$  и  $\text{OH}'$ . Поэтому водный раствор гидроксиламина обладает основными свойствами; при нейтрализации его кислотами получаются соли гидроксиламина, например  $\text{NH}_2\text{OHCl}$ . (Ср. ниже с аммиаком).

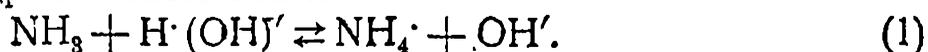
Гидроксиламин и его соли широко применяются при изготовлении многих органических препаратов.

Водород в аммиаке может также замещаться галогенами, причем образуются очень неустойчивые соединения азота с галогенами. Так, например, при действии хлора на концентрированный раствор хлорида аммония получается *трихлорид азота*  $\text{NCl}_3$  в виде тяжелой маслянистой жидкости, отличающейся сильной взрывчатостью:



Подобными же свойствами обладает *триодид азота*, образующийся в виде твердого черного, не растворимого в воде вещества при действии иода на аммиак. Во влажном состоянии он безопасен, но высушенный взрывает с огромной силой от малейшего прикосновения, выделяя при этом фиолетовые клубы паров иода. Состав триодида азота колеблется в зависимости от температуры, при которой он получается (при обычной температуре —  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ ).

Раствор аммиака в воде имеет щелочную реакцию и, следовательно, содержит гидроксильные ионы. Появление их в растворе объясняется тем, что часть молекул  $\text{NH}_3$  соединяется с водородными ионами воды, образуя сложные однозарядные ионы  $\text{NH}_4'$  и освобождая гидроксильные ионы:

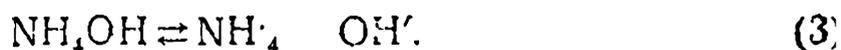


Ввиду слабой диссоциации воды равновесие (1) сильно сдвинуто влево. В растворе очень много молекул  $\text{NH}_3$ , но имеется лишь незначительное количество ионов  $\text{NH}_4'$  и столь же мало гидроксильных ионов. Поэтому описываемый раствор ведет себя как раствор слабого основания.

Раньше принимали, что процесс образования гидроксильных ионов при растворении аммиака в воде протекает в две стадии. Сперва весь аммиак, или во всяком случае большая его часть, соединяется с водой, образуя так называемый гидрат окиси аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  — основание, в котором группа  $\text{NH}_4$  играет роль одновалентного металла:



Затем гидрат окиси аммония диссоциирует в растворе на ионы аммония и гидроксильные ионы:



Так как раствор аммиака имеет слабо щелочную реакцию, то гидрат окиси аммония считался слабым основанием, лишь в незначительной степени диссоциирующим на ионы.

В настоящее время установлено, что главная масса растворенного аммиака находится в растворе в виде молекул  $\text{NH}_3$ . При таких условиях существование в растворе недиссоциированного гидрата окиси аммония является сомнительным. Скорее следует допустить, что гидрат окиси аммония — сильное, практически полностью диссоциированное основание, ионы которого не могут, однако, присутствовать в растворе в сколько-нибудь значительной концентрации вследствие сильного сдвига равновесия (1) влево<sup>1</sup>.

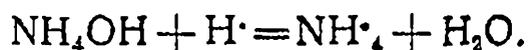
Применяя к равновесию (1) закон действующих масс и имея в виду, что для разведенных растворов концентрацию воды можно считать величиной постоянной, получаем:

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K.$$

При 18°  $K$  имеет величину  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Обычно  $K$  называют константой диссоциации гидрата окиси аммония, так как прежде ее относили к равновесию (3), причем концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$  принимали равной концентрации растворенного аммиака.

Если к раствору аммиака прибавлять какую-нибудь сильную кислоту, например соляную, то водородные ионы кислоты будут связываться как с находящимися в растворе гидроксильными ионами, так и с молекулами аммиака, образуя с последними ионы аммония. В результате получается нейтральный раствор, в котором практически остаются только ионы аммония и анионы взятой кислоты.

Обычно процесс нейтрализации раствора аммиака сильной кислотой изображают уравнением:



Однако, если принять во внимание, что существование молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  является проблематичным и что во всяком случае главная масса аммиака находится в растворе в виде молекул  $\text{NH}_3$ , то правильнее будет передать происходящую реакцию следующим уравнением:



Таким образом нейтрализация раствора аммиака сводится в конечном счете к связыванию молекул  $\text{NH}_3$  водородными ионами и образованию ионов  $\text{NH}_4^+$ .

**130. Соли аммония.** При выпаривании нейтрализованных растворов аммиака ионы аммония соединяются с анионами взятых кис-

<sup>1</sup> В учебной литературе до сих пор еще часто принимают, что в водном растворе аммиака находится слабо диссоциированная гидроокись аммония которая и вступает в реакцию как слабое основание.

лот, образуя твердые кристаллические вещества, обладающие ионной решеткой и всеми свойствами типичных солей. Они называются солями аммония.

Соли аммония образуются не только при нейтрализации водных растворов аммиака, но и путем непосредственного соединения газообразного аммиака с безводными кислотами; например:



По этой причине в лаборатории, где всегда имеются в воздухе газообразный аммиак и пары кислот, стекла вытяжных шкафов, окна, склянки с реактивами и другие предметы бывают покрыты налетом аммониевых солей.

Соли аммония очень похожи на соли щелочных металлов. Они легко растворяются в воде, полностью распадаясь на ионы. Растворы аммониевых солей, образованных сильными кислотами, имеют нейтральную реакцию.

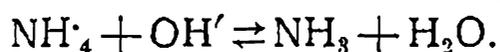
Многочисленные попытки выделить аммоний из его солей в свободном состоянии, т. е. получить вещество, состоящее из электронейтральных молекул  $\text{NH}_4$ , не увенчались успехом, так как уже в момент образования аммоний тотчас же распадается на аммиак и водород. Свободный аммоний должен был бы обладать свойствами металла. Косвенным указанием на его металлический характер может служить существование амальгамы аммония — сплава аммония с ртутью, очень похожего на амальгамы щелочных металлов.

Для получения амальгамы аммония готовят сперва амальгаму натрия, внося металлический натрий небольшими порциями в ртуть, пока не получится полужидкая масса. Если к приготовленной таким образом амальгаме натрия прилить насыщенного раствора нашатыря, то аммоний вытесняется натрием из нашатыря и образует с ртутью очень объемистую, жирную наощупь амальгаму аммония. Амальгама аммония очень непрочна и может сохраняться только при низкой температуре. Если амальгаму аммония привести в соприкосновение с холодным раствором  $\text{CuSO}_4$ , то аммоний вытесняет из  $\text{CuSO}_4$  некоторое количество меди с одновременным образованием  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :



При обыкновенной температуре амальгама аммония быстро разлагается на ртуть, аммиак и водород.

Чрезвычайно характерно отношение аммониевых солей к щелочам. Если подействовать щелочью на водный раствор какой-нибудь аммониевой соли, то происходит следующая реакция:



При нагревании раствора аммиак улетучивается, в чем не трудно убедиться по запаху или по действию его на влажную лакмусовую бумажку. Таким образом присутствие любой аммониевой соли в растворе можно обнаружить, нагревая раствор со щелочью (реакция на ион аммония).

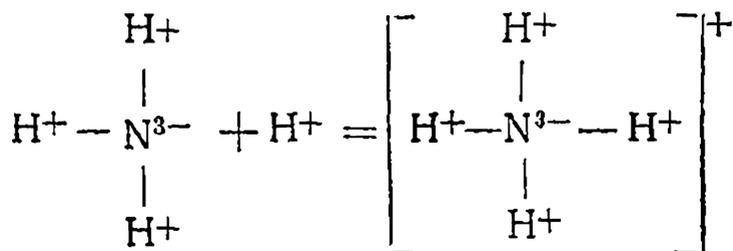
При нагревании в сухом виде соли аммония довольно легко диссоциируют на аммиак и кислоту, например:



Если входящая в состав соли кислота, как в данном случае, летуча, то она улетает вместе с аммиаком и при охлаждении снова соединяется с ним, образуя соль. Поэтому, например, при

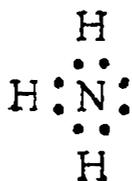
нагревании сухого хлорида аммония в пробирке соль как бы возгоняется, образуя белый налет на холодных стенках пробирки. Если же кислота нелетуча, то улетает только аммиак, а кислота остается в сосуде, в котором производилось нагревание соли, например при нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  и др.

Образование ионов аммония при взаимодействии аммиака с водой и растворами кислот объясняется по Косселю следующим образом: молекула аммиака состоит из отрицательного трехзарядного иона  $\text{N}^{3-}$ , связанного взаимным притяжением с тремя положительными ионами  $\text{H}^+$ . По законам электростатики притяжение между разноименно заряженными телами не ограничено обязательным равенством их зарядов. Поэтому ион  $\text{N}^{3-}$  должен притягивать не только 3, но все имеющиеся поблизости от него ионы  $\text{H}^+$ . Однако достаточно прочно удерживать он может лишь ограниченное число их, так как с увеличением числа притянутых ионов  $\text{H}^+$  растет взаимное отталкивание между ними, которое, наконец, может превысить силу притяжения. Действительно, принимая во внимание заряды и размеры ионов  $\text{N}^{3-}$  и  $\text{H}^+$ , Коссель путем подсчета действующих между ними сил показал, что ион азота в молекуле  $\text{NH}_3$  может притянуть к себе еще один ион  $\text{H}^+$  с образованием устойчивой группы  $\text{NH}_4^+$ , но более четырех ионов  $\text{H}^+$  он удержать не может. Схематически процесс образования иона аммония по Косселю можно изобразить так:



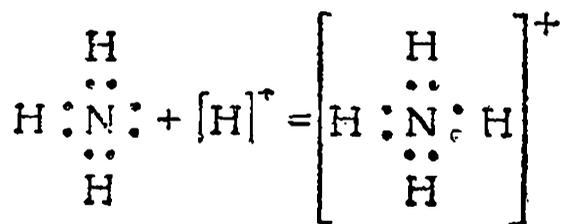
Так как молекула  $\text{NH}_3$  электрически нейтральна, а присоединившийся к ней ион несет один положительный заряд, то образовавшаяся система в целом будет представлять собой положительный одновалентный ион.

С точки зрения теории Льюиса механизм образования иона аммония объясняется несколько иначе. По Льюису связь между атомами азота и водорода в молекуле аммиака обусловлена наличием электронных пар, находящихся в общем владении азота и водорода. Строение молекул  $\text{NH}_3$  можно представить следующей схемой:



Из схемы видно, что кроме трех электронов, образовавших пары с электронами водорода, у азота остается еще «свободная» пара электронов. За счет этой пары и происходит присоединение иона водорода, после чего оба электрона уже становятся общими у иона азота и у присоединившегося иона водорода. Если ион во-

дорода как не имеющий ни одного электрона изобразить в виде  $[H]^+$ , то все сказанное можно представить в виде следующей схемы:



В конечном результате, как и у Косселя, получается положительный однозарядный ион  $\text{NH}_4^+$ .

**131. Применение аммиака и солей аммония.** Аммиак и соли аммония широко применяются на практике. Как уже говорилось, аммиак легко превращается в жидкость, температура кипения которой лежит около  $-33^\circ$ . При обыкновенной температуре для сжижения аммиака достаточно давления 7—8 ат. Так как при испарении жидкого аммиака поглощается большое количество тепла (327 кал на 1 г), то жидкий аммиак получил широкое применение в холодильном деле для охлаждения складов и кладовых, в которых сохраняют скоропортящиеся продукты, а также для приготовления искусственного льда.

На рис. 103 изображена схема холодильной машины, применяемой в технике для искусственного охлаждения.

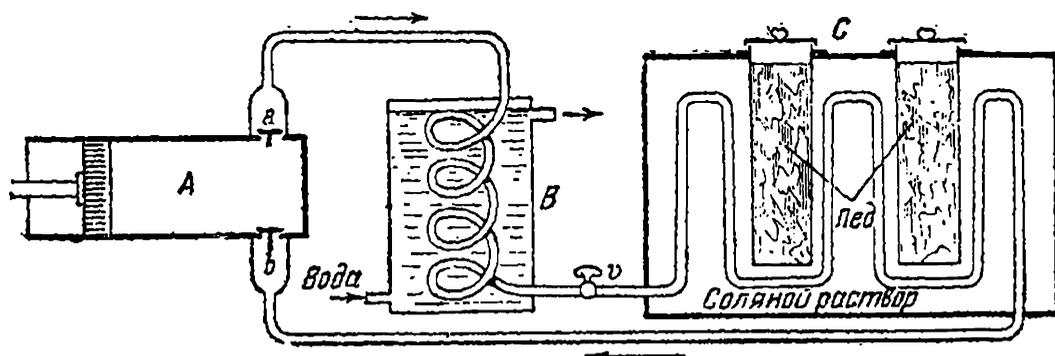


Рис. 103. Схема холодильной машины.

Компрессор А сжимает находящийся под поршнем аммиак до 9 ат. Сжатый аммиак через клапан а, открывающийся кверху, попадает в змеевик В, охлаждаемый проточной водой. Здесь аммиак сгущается в жидкость и через кран  $\nu$  переходит в длинный змеевик, находящийся в сосуде С с концентрированным раствором соли. Благодаря большому объему змеевика жидкий аммиак быстро испаряется, отнимая при этом тепло от соляного раствора. Испарившийся аммиак снова засасывается компрессором через клапан б, открывающийся только вверх, и таким образом совершает непрерывный круговорот. Если в сосуд С опустить металлический ящик, наполненный водой, то последняя замерзает, образуя прямоугольные бруски льда.

Заставляя соляной раствор, охлаждаемый в сосуде С, циркулировать по трубам, проложенным внутри кладовых, где хранятся продукты, можно поддерживать в них необходимую низкую температуру.

Водные растворы аммиака применяются в различных отраслях химической промышленности как слабое, легколетучее основание, а также в медицине и домашнем обиходе. Но главная масса добываемого в настоящее время аммиака идет для приготовления азотной кислоты и искусственных азотных удобрений.

Из солей аммония наиболее важное значение имеет *сульфат аммония*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который является хорошим удобрением и поэтому готовится в огромных количествах. Такое же применение имеет *нитрат аммония*  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . *Хлорид аммония*, или *нашатырь*  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , применяется в красильном деле, в ситцепечатании, в гальванических элементах, а также при паянии и лужении. Действие его при паянии основано на том, что в соприкосновении с накаливаемыми металлами он разлагается на аммиак и хлористый водород. Последний растворяет окислы металлов и таким образом очищает металлическую поверхность, благодаря чему к ней хорошо пристаёт припой.

**132. Получение аммиака в технике.** До конца прошлого столетия аммиак получался в технике исключительно как побочный продукт при коксовании каменного угля. Каменный уголь содержит от 1 до 2% азота. При сухой перегонке угля почти весь этот азот выделяется в виде аммиака и аммониевых солей, которые отделяются от других газообразных продуктов сухой перегонки путем поглощения их водой. Из этой аммиачной или газовой воды, как ее называют, аммиак выделяется нагреванием с известью. Полученный аммиак пропускают обыкновенно в серную кислоту, с которой он образует сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Для получения чистого аммиака сульфат аммония вторично нагревают с известью.

Долгое время газовая вода служила единственным источником получения аммиака. Но в начале XIX в. были открыты совершенно новые способы технического получения аммиака, основанные на связывании или, как говорят, фиксации атмосферного азота.

Чтобы оценить, какое огромное значение для человечества имели эти открытия, нужно предварительно составить себе ясное представление о роли азота в жизни природы.

Как мы уже говорили, азот является обязательной составной частью белковых веществ и в качестве таковой необходим для питания всякого живого существа. Однако, несмотря на неисчерпаемые запасы свободного азота в атмосфере, ни животные, ни растения (за небольшими исключениями) не могут непосредственно воспользоваться этим азотом для питания.

Растения берут азот из почвы, где он содержится, главным образом, в виде различных органических соединений, которые постепенно переходят в соли азотной кислоты. Растворяясь в почвенной воде, эти соли всасываются корнями растений, а затем перерабатываются в их клеточках в белки и другие сложные азотные соединения.

Животные не могут усваивать азот даже и в виде солей. Для питания им необходимы белковые вещества, вырабатываемые растениями или другими животными. Никакими иными соедине-

ниями белковые вещества не могут быть заменены. Поэтому существование животных находится в полной зависимости от растений; только при посредстве растений они могут получать необходимый им азот.

Почва обыкновенно содержит очень незначительные количества азота, которые все время извлекаются из нее культурными растениями и удаляются вместе с урожаем. Таким образом почва быстро истощается и становится все менее и менее плодородной. Поэтому для обеспечения достаточных урожаев необходимо постоянно пополнять убыль азота в почве путем введения в нее азотных соединений в виде различных удобрений.

До начала мировой войны 1914—1918 гг. главным азотным удобрением являлась селитра, ввозившаяся в Европу из Южной Америки. Разработка залежей селитры в Чили началась в 1830 г. и к 1914 г. добыча ее достигла 2,6 млн. т в год<sup>1</sup>. Однако как ни велики запасы селитры в Чили, при огромном потреблении ее они могут истощиться, а это грозило бы человечеству значительным понижением производительности земли, т. е. голодом, если бы не были открыты новые источники азотных соединений.

Правда, кроме селитры на рынке давно уже имеется еще одно азотное удобрение — сульфат аммония, получаемый при коксовании угля, но, во-первых, количества этого удобрения далеко не достаточны, чтобы им можно было заменить селитру, а во-вторых, и самые запасы угля, из которого он получается, являются, в конце концов, ограниченными.

Еще в 1898 г. английский ученый Уильям Крукс в знаменитой речи на заседании Британской ассоциации ученых, нарисовав яркую картину тех последствий, которыми угрожает человечеству истощение запасов селитры, выдвинул на очередь вопрос об отыскании нового источника для получения связанного азота. Таким источником, по мнению Крукса, должны были явиться огромные, практически неисчерпаемые запасы азота в атмосфере. Простой расчет показывает, что над каждым квадратным километром поверхности земли содержится около 8 млн. т азота — количество, которое может обеспечить потребность человечества в азоте примерно на 5 лет. Нужно было только найти способ «фиксировать» этот азот, переводить его в такие соединения, которые могли бы усваиваться растениями. «Фиксация атмосферного азота, — говорил Крукс, — есть одно из величайших открытий, которых надо ожидать от изобретательности химиков».

И изобретательность химиков оказалась на высоте положения. В продолжение следующих 15—20 лет были открыты не один, а даже несколько способов технического превращения азота воздуха в соединения с другими элементами. С двумя из этих способов мы сейчас познакомимся, так как они являются в то же время современными техническими способами получения аммиака.

---

<sup>1</sup> В 1936 г. вследствие конкуренции с синтетическими азотными удобрениями добыча селитры упала до 1,4 млн. т.

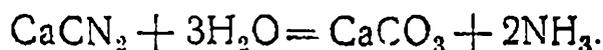
Первым по времени открытия является *цианамидный способ получения аммиака*, разработанный Франком и Каро в 1904 г. Этот способ основан на способности азота непосредственно соединяться с карбидом кальция  $\text{CaC}_2$ .

Карбид кальция получается накаливанием смеси негашеной извести с углем в электрической печи. При высокой температуре карбид кальция взаимодействует с азотом, образуя твердое вещество, так называемый *кальцийцианамид*  $\text{CaCN}_2$  и свободный углерод. Реакция идет по следующему уравнению:



Для осуществления реакции пропускают струю азота через нагретый в одном каком-нибудь месте карбид кальция. Тогда в этом месте начинается связывание азота, сопровождающееся выделением большого количества тепла. Это тепло нагревает окружающую массу карбида, и процесс связывания азота идет до тех пор, пока весь карбид не соединится с азотом.

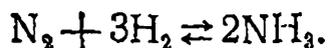
Полученный таким образом кальцийцианамид представляет собой порошкообразное вещество, окрашенное в черный цвет примесью угля. При действии на него нагретого до  $110\text{--}115^\circ$  водяного пара под давлением около 6 ат кальцийцианамид легко разлагается с образованием аммиака и карбоната кальция:



Первый завод для получения кальцийцианамидов был построен в 1906 г. в Италии с расчетом на 4000 т в год. В 1913 г. цианамидные заводы существовали уже в 9 странах с общей производительностью 170 000 т кальцийцианамидов, а в 1921 г. продукция его достигла 500 000 т в год. Но затем строительство новых заводов почти прекратилось, так как был разработан и получил преобладающее развитие другой метод технического получения аммиака — *синтез его из водорода и азота*<sup>1</sup>.

Хотя при обыкновенной температуре азот не соединяется с водородом, но уже давно было известно, что если пропускать через смесь этих газов электрические искры, то образуется некоторое количество аммиака. В 1864 г. Сен Клер Девиль, подробно изучивший эту реакцию, установил, что пропускание искр вызывает не только образование аммиака, но и обратное разложение его на азот и водород.

Таким образом реакция между азотом и водородом обратима и приводит к состоянию равновесия:



---

<sup>1</sup> В настоящее время большая часть вырабатываемого кальцийцианамидов используется непосредственно в качестве азотного удобрения, годного для многих культур, главным образом на подзолистых почвах. Часть кальцийцианамидов перерабатывается на мочевины и цианистые соединения.

При высокой температуре, создаваемой электрическими искрами, равновесие сильно сдвинуто влево, вследствие чего количество получающегося аммиака очень мало и все попытки увеличить его долгое время кончались неудачей.

Только в начале нынешнего столетия немецкому химику Габеру после долгой и упорной работы удалось, наконец, найти условия, при которых получают количества аммиака, достаточные для проведения этого процесса в заводском масштабе. Одним из главных условий оказалось высокое давление, которому подвергается смесь азота с водородом. Действительно, из приведенного выше уравнения видно, что при образовании аммиака происходит сокращение объема газовой смеси; поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, увеличение давления должно благоприятствовать образованию аммиака, что и подтвердилось на опыте. С другой стороны, выяснилось, что соединение водорода с азотом сопровождается выделением тепла:



Следовательно, чем выше температура, тем меньше будет получаться аммиака. Поэтому реакцию необходимо вести при возможно низкой температуре. Но при низких температурах скорость реакции настолько мала, что потребовалось бы слишком много времени для получения определенного количества аммиака.

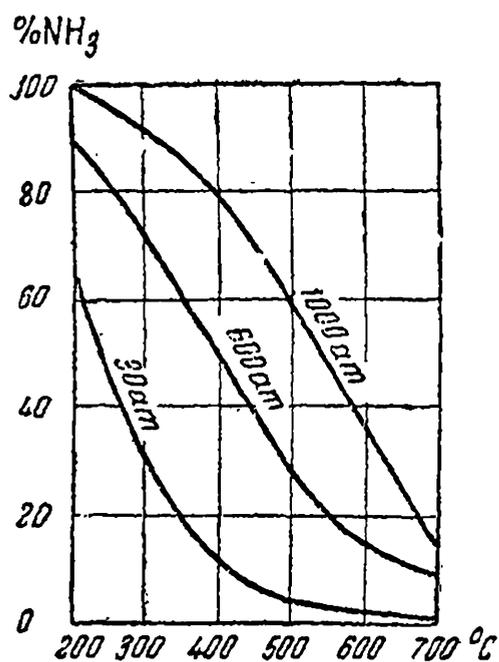


Рис. 104. Зависимость равновесия  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  от давления и температуры.

изменяются количества аммиака при равновесии в зависимости от температуры и давления. Рассматривая изображенные на рисунке кривые, нетрудно убедиться, что один и тот же выход аммиака может быть получен как при низкой, так и при более высокой температуре, если соответственно увеличить давление<sup>1</sup>.

Техническая разработка конструкций приборов, необходимых

На практике реакцию ведут при температуре около 500°, компенсируя вызываемый этим сдвиг равновесия влево большим давлением. Рис. 104 наглядно показывает, как

<sup>1</sup> При давлении 4—5 тыс. ат синтез аммиака происходит в отсутствие катализатора и выход NH<sub>3</sub> составляет 100% (Бассе, 1935 г.).

для осуществления синтеза аммиака, была выполнена Габером совместно с инженером Бошем. Самый синтез по способу Габера-Боша проводится следующим образом: смесь азота с водородом сжимается при помощи компрессора до 200—220 ат и под таким давлением прогоняется сквозь контактный аппарат, содержащий катализатор (рис. 105). Перед пуском всей системы в ход контактный аппарат нагревается током до 500—550°, а затем эта температура поддерживается сама собой за счет выделяющегося при реакции тепла.

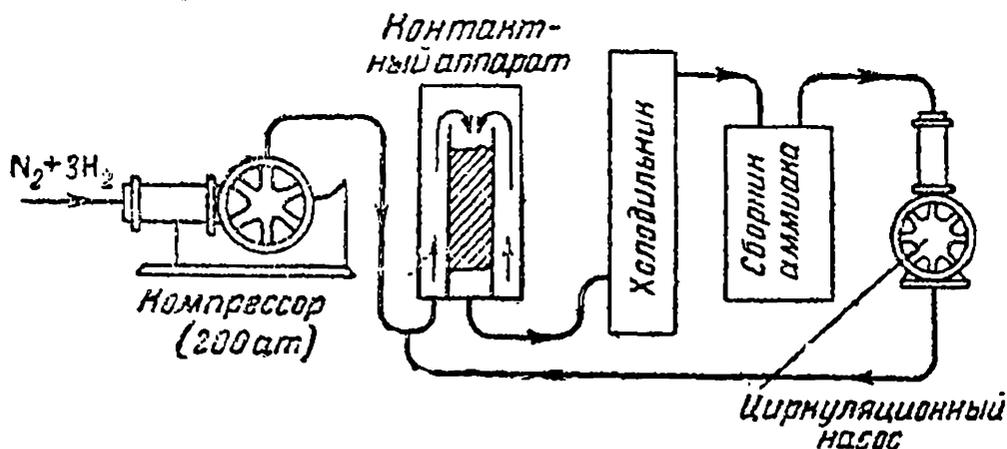


Рис. 105. Схема синтеза аммиака по Габеру.

После прохождения над катализатором газы, содержащие уже около 10% аммиака, поступают в охладитель и далее в ряд аппаратов, в которых аммиак поглощается водой. Оставшиеся неиспользованными азот и водород снова нагнетаются в контактный аппарат.

Кроме системы Габера-Боша существует еще ряд других установок, построенных на том же принципе, но отличающихся конструкцией аппаратов, условиями, при которых ведется синтез, способами получения азото-водородной смеси и т. п.

Так, например, в системе Казале давление доводится до 800 ат, благодаря чему степень превращения азото-водородной смеси в аммиак достигает 30—35% (получается непосредственно жидкий аммиак). В системе Клода применяется давление порядка 1 000 ат, а выход аммиака составляет 42—45% газовой смеси.

В настоящее время из всех способов фиксации атмосферного азота способ Габера имеет наибольшее значение. Главное его преимущество — дешевизна производства. Поэтому со времени разработки способа Габера развитие азотной промышленности шло почти исключительно по пути синтезирования аммиака.

Чтобы судить о темпе развития азотной промышленности и преобладающем значении синтетического азота, достаточно указать, что в 1913 г. производство азотных удобрений составляло в пересчете на азот 760 тыс. т, из которых только 60 тыс. т было получено синтетическим путем. В 1938 г. мощность мировой азотной промышленности достигла 5 млн. т<sup>1</sup>, причем свыше 70% всего связанного азота было получено синтезом аммиака.

В СССР первый завод синтетического аммиака был пущен в ход в 1928 г. За годы сталинских пятилеток была создана мощ-

<sup>1</sup> Эта мощность использовалась далеко не полностью.

ная азотная промышленность, которая обеспечила потребности народного хозяйства и обороны в азотной кислоте, азотных удобрениях и других азотных продуктах.

133. Гидразин  $N_2H_4$ . Азотистоводородная кислота  $HN_3$ . Кроме аммиака азот образует еще два соединения с водородом, далеко, однако, не имеющие такого значения, как аммиак.

1. Гидразин  $N_2H_4$  — бесцветная жидкость, кипящая при  $113,5^\circ$ . Получается при действии  $NaClO$  на концентрированный раствор аммиака. С водой дает прочный гидрат  $N_2H_5OH$ , обладающий сильными основными свойствами и образующий соли, подобные солям аммония, например хлорид гидразина  $N_2H_5Cl$ , сульфат гидразина  $N_2H_5HSC_4$  и др. Применяется как сильный восстановитель.

2. Азотистоводородная кислота  $HN_3$ . Это соединение может быть получено действием азотистой кислоты  $HNO_2$  на водный раствор гидразина и представляет собою бесцветную жидкость с резким запахом и точкой кипения  $37^\circ$ .

Азотистоводородная кислота принадлежит к числу слабых кислот ( $K = 3 \cdot 10^{-5}$ ). В водном растворе она диссоциирует на ионы  $H^+$  и  $N_3^-$ . Соли ее — азиды, как и сама кислота в безводном состоянии, очень взрывчаты. Азид свинца  $Pb(N_3)_2$  применяется для изготовления пистонов и различных запалов.

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Азот образует с кислородом шесть окислов. Все они могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

$N_2O_5$  — азотный ангидрид. Твердое кристаллическое вещество, образующее с водой азотную кислоту.

$N_2O_4$  — четырехокись азота. При низкой температуре — это бесцветная или слегка желтоватая жидкость. При нагревании молекулы ее диссоциируют по уравнению  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  и она превращается в двуокись азота.

$NO_2$  — двуокись азота. Красно-бурый газ.

$N_2O_3$  — азотистый ангидрид. Известен только при низкой температуре в виде темносиней жидкости; ему соответствует азотистая кислота  $HNO_2$ .

$NO$  — окись азота. Бесцветный газ.

$N_2O$  — закись азота. Бесцветный газ.

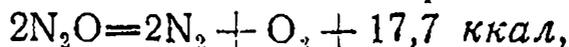
134. Закись азота  $N_2O$ . Закись азота получается при нагревании нитрата аммония:



Она представляет собой бесцветный, не имеющий запаха газ, сгущающийся в жидкость при  $0^\circ$  под давлением 30 ат.

Закись азота довольно хорошо растворима в воде. При  $0^\circ$  1 объем воды растворяет 1,3 объема  $N_2O$ , при  $25^\circ$  — 0,6 объема. При растворении закись азота не образует никакого соединения с водой.

Закись азота — эндотермическое соединение, легко разлагающееся при нагревании на азот и кислород:



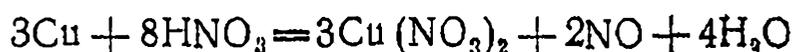
поэтому она хорошо поддерживает горение. Глеющая лучинка, опущенная в закись азота, вспыхивает в ней, как в чистом кислороде; фосфор, сера и другие вещества также энергично сгорают в закиси азота, освобождая азот.

При вдыхании закиси азота наступает бесчувственное состоя-

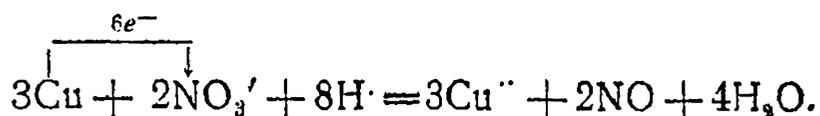
ние; поэтому она применяется иногда в смеси с кислородом при легких операциях. Так как вдыхание небольших количеств этого газа действует только возбуждающе на нервную систему, то закись азота получила название «веселящего газа».

135. Окись азота NO. Окись азота представляет собой бесцветный газ, очень трудно сжижаемый. Жидкая окись азота кипит при  $-151,8^\circ$  и затвердевает при  $-163,7^\circ$ . В воде окись азота растворима лишь незначительно: 1 объем воды растворяет при  $0^\circ$  всего 0,07 объема NO. Как и  $N_2O$ , окись азота — эндотермическое соединение, теплота ее образования равна  $-21,6$  ккал.

Окись азота постоянно образуется при окислении различных веществ азотной кислотой. В лабораториях ее обычно получают действием не слишком концентрированной азотной кислоты на медь:



или в ионной форме:



По химическим свойствам окись азота принадлежит к числу безразличных окислов, так как не образует никакой кислоты.

Окись азота наиболее устойчивый из окислов азота. Она начинает разлагаться только выше  $1000^\circ$ . Поэтому в окиси азота могут гореть лишь такие вещества, которые особенно энергично соединяются с кислородом, как, например, фосфор. Но зажженные свеча, лучинка, сера гаснут при внесении их в окись азота.

Наиболее характерным свойством окиси азота является ее способность легко соединяться без всякого нагревания с кислородом с образованием бурой двуокиси азота  $\text{NO}_2$ :

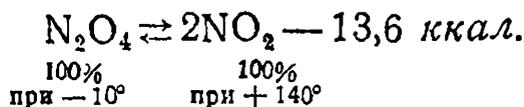


Если, например, открыть цилиндр, наполненный окисью азота, то у отверстия его тотчас же появляется бурое облако двуокиси азота.

136. Двуокись азота  $\text{NO}_2$ . Двуокись азота — бурый, ядовитый газ, обладающий характерным запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (темп. кип.  $21,2^\circ$ ), которая при охлаждении постепенно светлеет и, наконец, при  $-10^\circ$  замерзает в бесцветную кристаллическую массу. Наоборот, при нагревании газообразной двуокиси азота ее окраска усиливается, а при  $140^\circ$  становится почти черной.

Изменение окраски двуокиси азота при повышении температуры сопровождается и изменением плотности ее пара. При низкой температуре (около  $13^\circ$ ) плотность пара приблизительно отвечает удвоенной формуле  $\text{N}_2\text{O}_4$ . С повышением температуры плотность пара уменьшается и при  $140^\circ$  в точности соответствует формуле  $\text{NO}_2$ . Отсюда следует, что бесцветные кристаллы, существующие при  $-10^\circ$  и ниже, состоят, вероятно, целиком из молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$  и поэтому могут быть названы четырехокисью азота. По мере нагревания бесцветная четырехокись азота посте-

пению диссоциирует с образованием молекул темнубурой двуокиси азота  $\text{NO}_2$ . Полная диссоциация происходит при  $140^\circ$ ; при температурах от  $-10$  до  $+140^\circ$  мы всегда имеем дело со смесью молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , которые находятся в равновесии друг с другом:

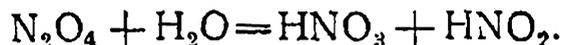


Выше  $140^\circ$  начинается диссоциация  $\text{NO}_2$  на  $\text{NO}$  и кислород.

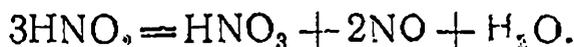
Двуокись азота очень энергичный окислитель. Многие вещества могут гореть в двуокиси азота, отнимая от нее кислород. Сернистый газ окисляется ею в серный ангидрид, на чем основаны, как известно, камерный и башенный способы получения серной кислоты.

Пары двуокиси азота довольно ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может окончиться смертельным отравлением.

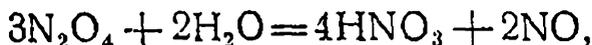
При растворении в воде двуокись или вернее четырехокись азота вступает в реакцию с водой, образуя сперва азотную и азотистую кислоты:



Но азотистая кислота очень неустойчива и быстро разлагается на азотную кислоту, окись азота и воду:



Поэтому практически взаимодействие двуокиси с водой идет по уравнению:



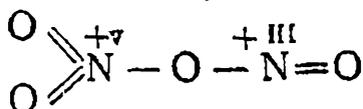
которое легко может быть получено сложением двух предыдущих уравнений, если предварительно первое из них умножить на 3.

В присутствии воздуха образующаяся  $\text{NO}$  немедленно окисляется в  $\text{NO}_2$ , так что в этом случае  $\text{NO}_2$  полностью переходит в азотную кислоту. Эта реакция имеет важное техническое значение и используется в современных способах получения азотной кислоты.

Если же растворять двуокись (четыреокись) азота в щелочах, то образуется смесь солей азотной и азотистой кислот:



Взаимодействие четырехокиси азота с водой и щелочами дает основание думать, что в ее молекуле один ион азота несет пять положительных зарядов, а другой — три. Поэтому ее часто называют смешанным ангидридом азотистой и азотной кислот и изображают ее структурную формулу следующим образом:



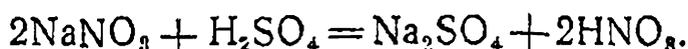
**137. Азотная кислота  $\text{HNO}_3$ .** Азотная кислота является самым важным соединением азота благодаря разнообразным применениям, которые она имеет в промышленности.

Получение азотной кислоты осуществляется в настоящее время тремя способами, которые мы опишем в том порядке, как они стали применяться в промышленности.

1. *Получение азотной кислоты из селитры.* Наиболее старый способ получения азотной кислоты, которым пользовались уже в середине XVII в., заключается в нагревании селитры с концентрированной серной кислотой, причем в технике применяют почти исключительно чилийскую селитру как более дешевую:



Выделяющиеся при нагревании пары азотной кислоты направляются в охлаждаемый водой приемник, где они сгущаются в жидкость. При слабом нагревании и избытке серной кислоты реакция идет с образованием кислой соли. Если же взять достаточное количество селитры и нагревать сильнее, то получается нормальная соль:



Однако при этом происходит значительная потеря азотной кислоты вследствие ее разложения. Поэтому в технике используется главным образом первая стадия реакции.

До начала текущего столетия описанный способ получения азотной кислоты был единственным, применяемым в промышленности. Затем он был почти вытеснен двумя другими способами, основанными на фиксации атмосферного азота.

2. *Получение азотной кислоты из воздуха.* При обыкновенных условиях азот и кислород не вступают в реакцию друг с другом. Но при очень высокой температуре, например при пропускании через воздух электрических искр, азот может непосредственно соединиться с кислородом, образуя окись азота. Возможность такого соединения была доказана еще Кэвэндишем в 1784 г.; она может быть иллюстрирована следующим опытом.

В большую колбу (рис. 106) через боковые отверстия вставляют на пробках две толстые медные проволоки и соединяют их с полюсами большой катушки Румкорфа. При пропускании тока между концами проволок образуется искра, а над ней появляется небольшое желтоватое пламя «горящего» в кислороде азота. В то же время воздух в колбе принимает желтоватую окраску от образующейся двуокиси азота.

Так как при растворении двуокиси азота в воде получается смесь азотной и азотистой кислот (стр. 336), то таким путем можно получить азотную кислоту непосредственно из воздуха.

Однако практическое осуществление этого процесса встретило целый ряд затруднений, преодолеть которые удалось только в сравнительно недавнее время.

Прежде всего следует отметить, что реакция соединения азота с кислородом есть реакция эндотермическая, сопровождающаяся поглощением огромного количества тепла:



поэтому она может идти только при условии непрерывного притока тепла извне.

Затем, как большинство реакций между газами, реакция образования окиси азота обратима, так что при данной температуре только часть азота и кислорода превращается в окись азота. Чем выше температура, тем больше обра-

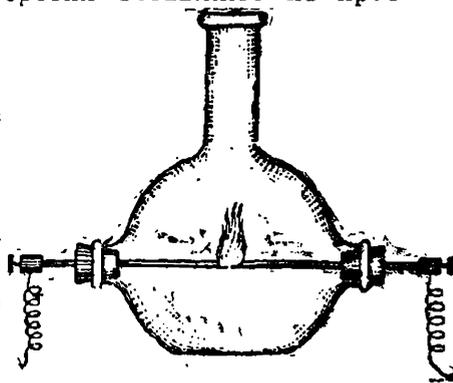


Рис. 106. Горение азота в кислороде.

зуется окиси азота. Следовательно, для получения возможно большего количества окиси азота реакцию необходимо вести при очень высокой температуре, чтобы, по возможности, сдвинуть равновесие вправо. Кроме того, высокая температура, ускоряя химический процесс, способствует более быстрому наступлению равновесия. Но после того как при высокой температуре установилось равновесие и образовалось известное количество окиси азота, нужно быстро охладить смесь газов, так как при медленном понижении температуры пойдет обратный процесс и окись азота снова разложится.

Сочетание всех этих условий было впервые технически осуществлено в 1905 г. двумя норвежцами Биркеландом и Эйде. Для получения высокой температуры они воспользовались вольтовой дугой, питаемой мощным источником переменного тока. Если пламя вольтовой дуги расположить между двумя полюсами сильного электромагнита (рис. 107), то оно принимает форму

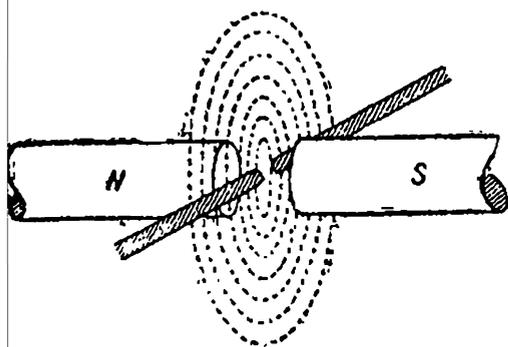


Рис. 107. Вольтова дуга в магнитном поле.

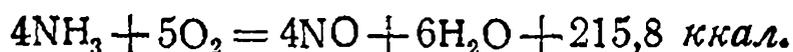
тонкого диска, благодаря чему поверхность пламени сильно увеличивается. Этот огненный диск, достигающий 3 м в диаметре, образуется в сложенной из огнеупорного кирпича печи, температура которой достигает 3300°.

Продуваемый через печь воздух, приходя в соприкосновение с пламенем, сильно нагревается и затем сейчас же быстро охлаждается до 1000—1100°. При таких условиях выходящие из печи газы содержат около 2% по объему окиси азота. В процессе дальнейшего охлаждения газовой смеси окись азота присоединяет кислород, переходя в двуокись азота. Последняя поглощается водой и

таким образом превращается в азотную кислоту.

Разработанный Биркеландом и Эйде дуговой метод получения азотной кислоты был в то же время первым успешным методом фиксации атмосферного азота. Наибольшее развитие этот метод получил в Норвегии, располагающей большими запасами дешевой энергии благодаря изобилию водопадов. К 1925 г. мировая добыча азотных соединений, получаемых по дуговому методу, достигла 40 000 т в год в пересчете на азот. Однако в последнее время дуговой метод совершенно утратил промышленное значение, так как оказалось экономически выгоднее получать азотную кислоту новым методом — окислением синтетического аммиака.

3. *Получение азотной кислоты окислением аммиака.* Наиболее важным из современных способов получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха. При описании аммиака было указано (стр. 323), что аммиак горит в кислороде, причем продуктами реакции являются вода и свободный азот. Но в присутствии катализаторов окисление аммиака может совершаться иначе. Если, например, пропускать смесь аммиака с воздухом сквозь накалившую сетку из платиновой проволоки, служащей катализатором, то при 750° и определенном составе смеси происходит почти количественное превращение аммиака в окись азота:



Так как окись азота легко переходит в двуокись азота, которая с водой образует азотную кислоту, то эта реакция может служить для получения азотной кислоты из аммиака.

Хотя возможность каталитического окисления аммиака в азот-

Эта кислота была известна довольно давно, но только в начале XX в. благодаря работам Оствальда удалось использовать этот процесс для заводского получения азотной кислоты.

В первых аппаратах для окисления аммиака катализатором служила исключительно платина. В настоящее время применяют преимущественно сплав платины с родием, содержащий 5—10% родия. Выход окиси азота составляет 96—98%.

На рис. 108 представлена схема заводской установки для окисления аммиака под атмосферным давлением. Освобожденный фильтрованием от механических примесей воздух подается вентилятором *A* в теплообменник *C*, где он нагревается за счет выходящих из контактного аппарата газов примерно до 300° и затем поступает в смеситель *D*. Сюда же вентилятором *B* подается газообразный аммиак. Для регулирования температуры газов устроена обводная линия, по которой часть воздуха может проходить в смеситель, минуя теплообменник.

Из смесителя аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10—11% аммиака, поступает в контактный аппарат *E*, состоящий из двух полых конусов, соединенных основаниями. В широкой части аппарата закреплены горизонтально несколько сеток из тонких платино-родиевых нитей.

В контактном аппарате происходит окисление аммиака в окись азота, сопровождающееся выделением значительного количества тепла. Из контактного аппарата газовая смесь, состоящая теперь из окиси азота, кислорода, азота и водяных паров (так называемые «нитрозные газы»), выходит при температуре 800—850° и направляется в теплообменник.

Здесь горячие газы охлаждаются до 500—550°, после чего проходят через паровой котел *F*, в котором их тепло используется для производства пара. По выходе из парового котла газы, еще имеющие температуру 190—200°, поступают в особые холодильники и охлаждаются в них водою до 30—50°. В холодильниках большая часть водяного пара конденсируется, а окись азота частично окисляется в двуокись азота, которая образует с водою 10—20%-ную азотную кислоту. После холодильников газы проходят сквозь ряд абсорбционных башен, где в основном и происходит окисление окиси азота и образование азотной кислоты.

Получаемая из башен кислота обычно содержит 50—55%  $\text{HNO}_3$ . Превращение ее в более концентрированную кислоту достигается путем перегонки с серной кислотой в качестве водоотнимающего средства.

В настоящее время большая часть азотной кислоты, добываемой в огромных количествах, получается окислением аммиака. А так как главная масса аммиака получается путем синтеза из элементов, то в конечном счете этот способ, как и предыдущий, основан на фиксации атмосферного азота.

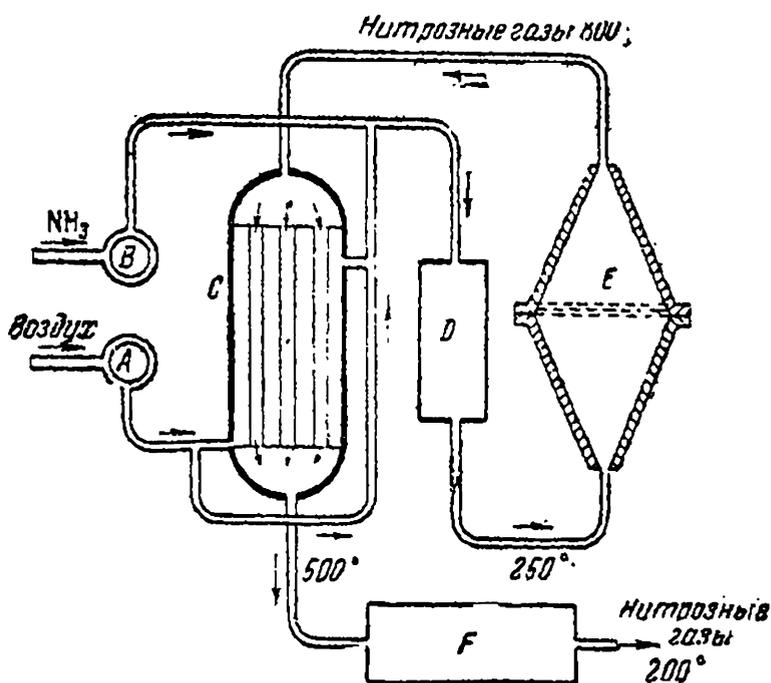
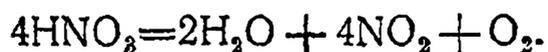


Рис. 108. Схема заводской установки для окисления аммиака.

**Свойства азотной кислоты.** Чистая азотная кислота — бесцветная жидкость уд. веса 1,53, кипящая при  $86^{\circ}$ , а при  $-41,3^{\circ}$  застывающая в прозрачную кристаллическую массу. На воздухе она подобно концентрированной соляной кислоте «дымит», так как пары ее сгущают влагу воздуха.

С водой азотная кислота смешивается в любом отношении, причем 68%-ный раствор кипит при  $120,5^{\circ}$  и перегоняется без изменения. Такой состав имеет обыкновенная продажная концентрированная азотная кислота уд. веса 1,4. Еще более концентрированная кислота, содержащая до 95%  $\text{HNO}_3$  и окрашенная растворенной в ней двуокисью азота в красно-бурый цвет, известна под названием дымящей азотной кислоты.

Азотная кислота не отличается особенной прочностью. Уже под влиянием света она постепенно разлагается на воду, кислород и двуокись азота:



Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет разложение. Поэтому получаемая из селитры азотная кислота всегда бывает окрашена двуокисью азота в желтоватый цвет. Чтобы избежать разложения, перегонку ведут под уменьшенным давлением, под которым азотная кислота закипает при температуре, близкой к обыкновенной.

В химическом отношении азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот: в разведенных растворах она сполна распадается на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .



Рис. 109. Воспламенение скипидара в азотной кислоте.

Самым характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей. Многие металлоиды легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, например, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор — в фосфорную и т. д. Тлеющий уголек, погруженный в азотную кислоту, не только не гаснет, но ярко разгорается, разлагая кислоту с образованием красно-бурой двуокиси азота.

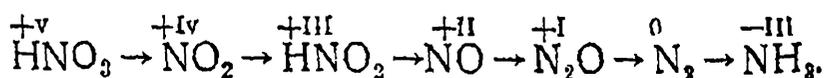
Иногда при окислении выделяется так много тепла, что окисляющееся вещество само собой загорается без предварительного подогревания.

Нальем, например, в фарфоровую чашку немного дымящей азотной кислоты, поставим чашку на дно широкого стакана, и, набрав в пипетку скипидара, будем по каплям пускать его в чашку с кислотой. Каждая капля, попадая в кислоту, воспламеняется и сгорает, образуя огромное пламя и облако копоти (рис. 109)!

Нагретые древесные опилки также загораются от капли дымящей азотной кислоты.

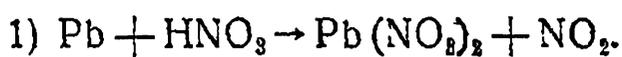
Азотная кислота действует почти на все металлы, за исключением золота, платины и некоторых редких металлов, превращая их в азотнокислые соли. Так как последние растворимы в воде, то азотной кислотой постоянно пользуются на практике для растворения металлов, особенно таких, как медь, серебро, свинец, на которые другие кислоты не действуют или действуют очень медленно.

Окислительные свойства азотной кислоты обуславливаются присутствием в ее молекуле неустойчивого положительно заряженного иона  $N^{5+}$ . Производя окисление, этот пятизарядный ион азота присоединяет к себе электроны, причем в зависимости от числа присоединенных электронов может превратиться в четырех-, трех-, двух- или однозарядный ион, в нейтральный атом азота или даже в отрицательно заряженный ион  $N^{3-}$ . В соответствии с этим азотная кислота последовательно восстанавливается в следующие соединения:

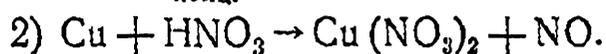


Степень восстановления азотной кислоты зависит как от ее концентрации, так и от активности восстановителя. Чем более кислота разведена, тем сильнее она восстанавливается. Концентрированная азотная кислота всегда восстанавливается до  $NO_2$ . Разведенная азотная кислота восстанавливается обычно до  $NO$  или при действии более активных металлов, как, например, Fe, Zn, Mg, — до  $N_2O$ . Если же кислота очень разведена, то главным продуктом восстановления является  $NH_3$ , образующий с избытком кислоты аммонийную соль  $NH_4NO_3$ .

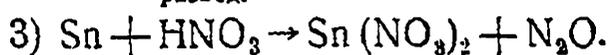
Для иллюстрации приводим схемы нескольких реакций окисления с помощью азотной кислоты:



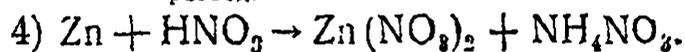
конц.



развед.



развед.

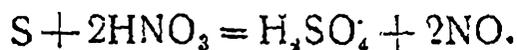


очень развед.

Учащемуся рекомендуется самому составить полные уравнения этих реакций.

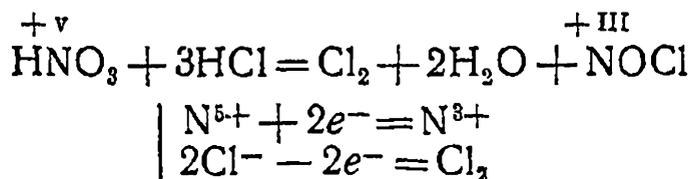
Следует особенно подчеркнуть, что при действии разведенной азотной кислоты на металлы водород, как правило, никогда не выделяется. Поэтому можно считать, что окислителем во всех случаях служит ион азота (сравни с серной кислотой).

При окислении металлоидов азотная кислота обычно восстанавливается до  $NO$ ; например:

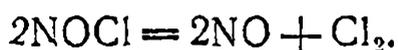


Приведенные выше схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи окислительного действия азотной кислоты. Вообще же необходимо заметить, что все реакции окисления, идущие с участием азотной кислоты, протекают очень сложно ввиду одновременного образования различных продуктов восстановления и до сих пор не могут считаться вполне выясненными.

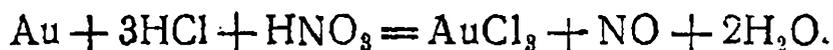
Смесь, состоящая из одного объема азотной и трех объемов соляной кислоты, называется царской водкой. Царская водка растворяет некоторые металлы, не растворяющиеся в азотной кислоте, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную кислоту с выделением свободного хлора и образованием хлористого нитрозила  $\text{NOCl}$ :



Хлористый нитрозил является промежуточным продуктом реакции и разлагается на окись азота и хлор:

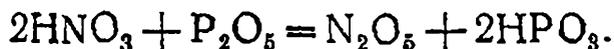


Выделяющийся хлор соединяется с металлами, образуя хлориды металлов. Таким образом при растворении металлов в царской водке получаются соли соляной кислоты, а не азотной кислоты:



На многие органические вещества азотная кислота действует таким образом, что один или несколько атомов водорода в молекуле органического соединения замещаются группами «нитро» —  $\text{NO}_2$ . Этот процесс, получивший название нитрования, играет чрезвычайно важную роль в органической химии.

При действии на азотную кислоту фосфорного ангидрида получается фосфорная кислота и азотный ангидрид:



Азотный ангидрид  $\text{N}_2\text{O}_5$  — твердое кристаллическое вещество, плавящееся при  $30^\circ$ . Он является очень сильным окислителем. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде азотный ангидрид легко растворяется с образованием азотной кислоты.

Азотная кислота имеет весьма разнообразное применение. В больших количествах она расходуется в производстве азотных удобрений и органических красителей. Азотная кислота применяется как окислитель при многих химических процессах, расходуется в производстве серной кислоты камерным и башенным способами, служит для растворения металлов, для получения нитратов и т. д.

Особенно много азотной кислоты идет на изготовление бездымного пороха и взрывчатых веществ, не только необходимых

для обороны страны, но и широко используемых в настоящее время в горно-рудном деле и при возведении различных сооружений, тоннелей, каналов и плотин и т. п.

*Соли азотной кислоты* носят общее название *нитратов*. Они получаются обычно действием азотной кислоты на соответствующие металлы или окислы металлов.

Все нитраты, производящиеся от неорганических оснований, хорошо растворяются в воде.

При нагревании в сухом виде все нитраты разлагаются с выделением кислорода. При этом нитраты наиболее активных металлов отщепляют только часть кислорода, переходя в *нитриты* — соли азотистой кислоты:



Нитраты же большинства остальных металлов распадаются на окись металла, кислород и двуокись азота; например:



Легко отщепляя кислород, нитраты являются при высокой температуре энергичными окислителями. Напротив, их водные растворы почти не имеют окислительных свойств.

Наиболее важное значение имеют нитраты натрия, калия, аммония и кальция, которые на практике носят общее название *селитр*.

*Нитрат натрия*, или *чилийская селитра*  $\text{NaNO}_3$ , в большом количестве встречается в природе только в одном месте земного шара — в Чили (Южная Америка), откуда она и получила свое название.

Местность, где находятся залежи селитры в Чили, тянется в виде узкой длинной полосы вдоль берега Тихого океана на высоте около 1500 м над уровнем моря. Пласты селитры расположены здесь на глубине всего  $1\frac{1}{2}$ —2 м под поверхностью земли. Возможность существования хорошо растворимого в воде вещества на такой незначительной глубине объясняется тем, что в области залежей селитры почти никогда не бывает дождей. Что же касается происхождения селитры, то вопрос этот до сих пор нельзя считать решенным. Вероятнее всего, что она образовалась из огромного скопления морских водорослей, на что указывает присутствие в залежах иодистых соединений (ср. стр. 261).

*Нитрат калия*, или *калийная селитра*  $\text{KNO}_3$  в небольших количествах также встречается в природе, но главным образом получается искусственно путем реакции обмена между нитратом натрия и хлоридом калия.

Нитрат калия применяется при изготовлении черного пороха, который представляет собой особым образом обработанную смесь селитры с серой и углем. Обычно он содержит 75% селитры, 10% серы и 15% угля. При горении пороха происходит сложный процесс, состоящий из ряда реакций.

Образующиеся при этом газы, из которых главными являются азот, углекислый газ и окись углерода, занимают объем приблизительно в 2000 раз больше объема сгоревшего пороха, чем и объясняется взрывная сила пороха.

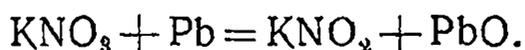
Кроме газообразных веществ при горении пороха получают также и твердые вещества —  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2S$  и др., дающие дым и оставляющие нагар в оружии. При действии влаги воздуха  $K_2S$  отчасти разлагается с выделением сероводорода. Поэтому после выстрела из дула всегда пахнет сероводородом.

Нитрат натрия не пригоден для изготовления пороха, так как он очень гигроскопичен и содержащий его порох быстро отсыревал бы.

*Нитрат аммония*, или *аммиачная селитра*  $NH_4NO_3$  получается нейтрализацией азотной кислоты аммиаком. Применяется в качестве удобрения. С различными горючими веществами образует взрывчатые смеси. Так, например, *аммонал*, применяемый в военном и горном деле в качестве взрывчатого вещества, представляет собою тесную смесь аммиачной селитры, порошка алюминия и тринитротолуола.

*Нитрат кальция*, или *кальциевая селитра*  $Ca(NO_3)_2$  с начала нынешнего столетия готовится в большом количестве нейтрализацией азотной кислоты известью. Служит прекрасным удобрением.

138. **Азотистая кислота  $HNO_2$ .** Если нагревать калиевую или натриевую селитру, то они теряют часть своего кислорода и переходят в соли азотистой кислоты  $HNO_2$ . Разложение идет легче в присутствии свинца, связывающего выделяющийся кислород:



Соли азотистой кислоты — *нитриты* — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (за исключением серебряной соли). Нитрит натрия  $NaNO_2$  широко применяется при производстве различных красителей.

При действии на раствор какого-нибудь нитрита разведенной серной кислотой получается свободная азотистая кислота:



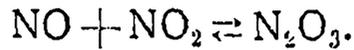
Она принадлежит к числу слабых кислот ( $K=5 \cdot 10^{-4}$ ) и известна только в сильно разведенных водных растворах. При концентрировании раствора или при нагревании азотистая кислота распадается с выделением окиси и двуокиси азота:



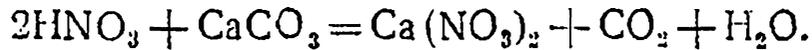
Азотистая кислота — сильный окислитель, но в то же время при действии других более энергичных окислителей сама может окисляться в азотную кислоту.

Азотистой кислоте соответствует *азотистый ангидрид*  $N_2O_3$ , который представляет собой темносинюю жидкость, кипящую при  $+2^\circ$  и разлагающуюся при этом на окись и двуокись азота.

Охлаждая смесь равных объемов окиси и двуокиси азота, можно снова получить азотистый ангидрид:



**139. Круговорот азота в природе.** При гниении органических веществ значительная часть содержащегося в них азота превращается в аммиак, который под влиянием живущих в почве нитрифицирующих бактерий окисляется затем в азотную кислоту. Последняя, вступая в реакцию с находящимися в почве солями угольной кислоты, например с  $\text{CaCO}_3$ , образует селитры:



Но некоторая часть органического азота всегда выделяется при гниении в свободном виде в атмосферу. Свободный азот выделяется также при горении органических веществ, при сжигании дров, каменного угля, торфа и т. д. Кроме того, существуют бактерии, которые при недостаточном доступе кислорода могут отнимать кислород от солей азотной кислоты, разрушая их с выделением свободного азота. Деятельность этих денитрифицирующих бактерий приводит к тому, что часть связанного азота из доступной для зеленых растений формы (нитраты) переходит в недоступную (свободный азот).

Таким образом далеко не весь азот, входящий в состав погибших растений, возвращается обратно в почву; часть его постоянно выделяется в свободном виде и, следовательно, теряется для растений.

Непрерывная убыль минеральных азотных соединений давно должна была бы привести к полному прекращению жизни на земле, если бы не существовали в природе процессы, возмещающие потери азота. К числу таких процессов относятся прежде всего происходящие в атмосфере электрические разряды, при которых всегда образуется некоторое количество окислов азота; последние с водой дают азотную кислоту, превращающуюся в почве в селитры. Другим источником пополнения азотных соединений почвы является жизнедеятельность так называемых азотобактерий, способных усваивать атмосферный азот. Некоторые из этих бактерий поселяются на корнях растений из семейства бобовых, вызывая здесь образование характерных вздутий — «клубеньков», почему они получили название клубеньковых бактерий (рис. 110). Усваивая атмосферный азот, клубеньковые бактерии перерабатывают его в азотные соединения, а растения, в свою очередь, превращают последние в белки и другие сложные вещества. Поэтому бобовые растения в отличие от остальных могут пре-

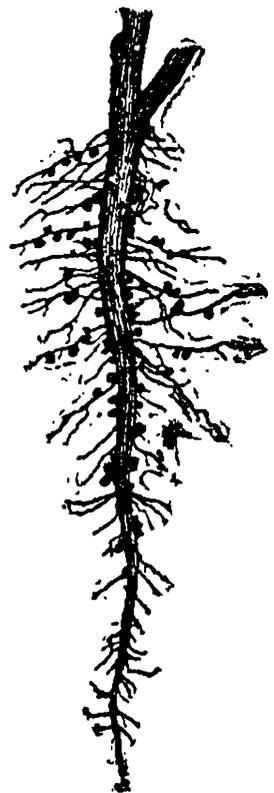
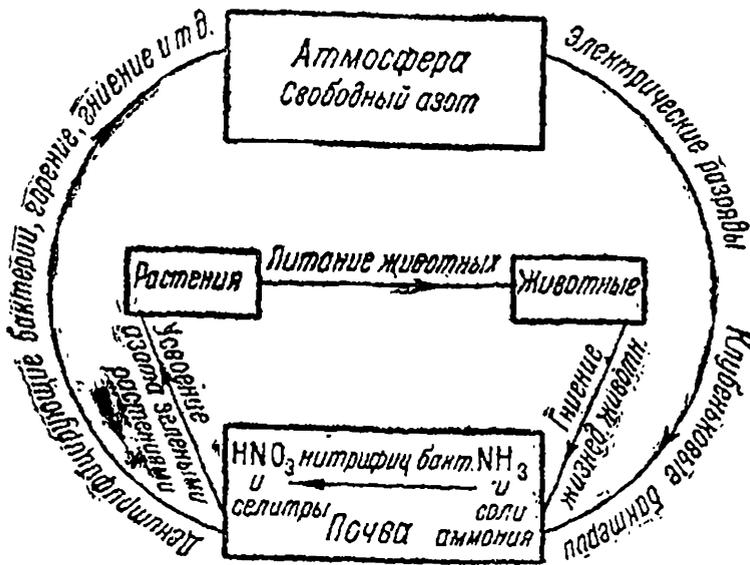


Рис. 110. Клубеньки на корнях бобовых растений.

красно развиваться на почвах, почти не содержащих азотных соединений.

Повидимому, деятельность бактерий, усваивающих атмосферный азот, является главной причиной того, что количество связанного азота в почве остается более или менее постоянным, несмотря на потери, происходящие при разложении азотных соединений.



Это разложение возмещается новым образованием азотных соединений, и таким образом совершается в природе непрерывный круговорот азота (рис. 111).

Рис. 111. Схема круговорота азота в природе.

### ФОСФОР (Phosphorus) P = 31

140. Фосфор в природе, его получение и свойства. Фосфор принадлежит к числу довольно распространенных элементов, составляя около 0,06% всей массы земной коры. В свободном состоянии вследствие легкой окисляемости он не встречается в природе.

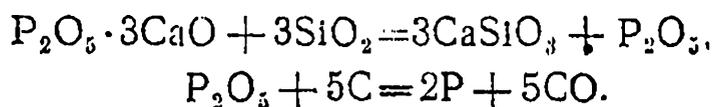
Из соединений фосфора самое важное — кальциевая соль фосфорной кислоты  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , которая в виде минерала фосфорита образует местами большие скопления (США, Сев. Африка, СССР). Часто встречается также минерал апатит, содержащий кроме  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  еще  $\text{CaF}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ . Огромные залежи апатита открыты в 1928 г. в СССР в Хибинских тундрах (Кировск, на Кольском полуострове). Это месторождение по своим запасам, которые оцениваются в 2 млрд. т, является самым большим в мире.

Фосфор, как и азот, является элементом, безусловно необходимым для всех живых существ, так как он входит в состав различных белковых веществ как растительного, так и животного происхождения. В растениях фосфор содержится, главным образом, в белках семян, в животных — в белках молока, крови, мозговой и нервной тканей. Кроме того, большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в виде фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . При обжигании костей все органические вещества сгорают, и остающаяся зола состоит главным образом из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

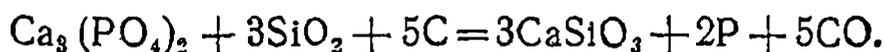
Свободный фосфор был впервые выделен из мочи гамбургским алхимиком Брандом в 1669 г. В настоящее время он получается из фосфата кальция. Для этого смешивают фосфат кальция с песком и углем и накачивают без доступа воздуха в особые печи с помощью электрического тока.

Чтобы понять происходящую реакцию, можно представить фосфат кальция как соединение окиси кальция с фосфорным

ангидридом  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ ; песок же состоит из дву-окиси кремния или кремневого ангидрида  $\text{SiO}_2$ . При высокой температуре кремневый ангидрид вытесняет фосфорный ангидрид и, соединяясь с окисью кальция, образует кальциевую соль кремневой кислоты  $\text{CaSiO}_3$ , а уголь восстанавливает фосфорный ангидрид:



Складывая оба уравнения, получаем:



Выделяющийся фосфор превращается в пары, которые сгущаются в приемнике под водой.

Фосфор образует несколько аллотропических видоизменений.

1. *Белый фосфор* получается при быстром охлаждении паров фосфора. Это — твердое кристаллическое вещество уд. веса 1,83. В чистом виде белый фосфор совершенно бесцветен и прозрачен, продажный же продукт обычно окрашен в желтоватый цвет и по внешнему виду очень похож на воск. На холоду белый фосфор хрупок, но при температуре выше  $15^\circ$  становится мягким и легко режется ножом. Белый фосфор плавится при  $44^\circ$ , а при  $280,5^\circ$  начинает кипеть. Молекула фосфора в парах ниже  $800^\circ$  состоит из 4 атомов ( $\text{P}_4$ ). На воздухе белый фосфор очень быстро окисляется и при этом светится в темноте. Отсюда произошло название фосфор, которое в переводе на русский язык значит «светоносный». Уже при слабом нагревании, для чего достаточно простого трения, фосфор загорается и сгорает, выделяя большое количество тепла. Фосфор может и сам собой воспламениться на воздухе вследствие выделения тепла при окислении. Чтобы защитить белый фосфор от окисления, его сохраняют под водой. В воде белый фосфор не растворим, но хорошо растворяется в сероуглероде.

Белый фосфор — сильный яд, даже в малых дозах действующий смертельно.

Если долгое время нагревать белый фосфор без доступа воздуха до  $250\text{—}300^\circ$ , то он превращается в другое видоизменение фосфора, имеющее красно-фиолетовый цвет и называемое красным фосфором. Такое же превращение, но только очень медленно, происходит под действием света.

2. *Красный фосфор* по своим свойствам резко отличается от белого: он очень медленно окисляется на воздухе, не светится в темноте, загорается только при  $260^\circ$ , не растворяется в сероуглероде и не ядовит. Удельный вес красного фосфора 2,20. При сильном нагревании красный фосфор, не плавясь, превращается в пары, при охлаждении которых снова получается белый фосфор<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Красный фосфор, повидимому, не является вполне однородным веществом, а содержит несколько еще недостаточно изученных модификаций фосфора

Фосфор образуется из красного при нагревании его давлением в несколько сот атмосфер. По виду он — графит, жирен наощупь, хорошо проводит электричество. Значительно тяжелее других видоизменений фосфора — вес черного фосфора 2,70, температура воспламе-

нения при применении фосфора — спичечное производство. В наше время спички являются столь необходимым элементом повседневной жизни, что даже трудно себе представить, могли бы люди обходиться без них. Между тем спичечное производство было изобретено только в начале XIX столетия. Первые спички появились в Англии из деревянных палочек, один конец которых был смочен раствором бертолетовой соли с сахаром и гуммиарабиком, а другой — погружен в маленький пузырек, состоящий из смеси серной кислоты. Причина воспламенения смеси при смачивании серной кислотой объясняется тем, что этот зажигательный прибор применялся в течение

несколько десятилетий для изготовления фосфорных спичек, зажигающихся при трении, от начала XIX столетия до начала XX столетия. Головки спичек состояли из смеси белого фосфора с некоторыми окислами металлов (сурьмой  $Pb_2O_3$  или окислом марганца  $MnO_2$ ), связанными вместе клеем. Такие спички были очень опасными («сернички») и в России были в употреблении до конца XIX в. Они легко воспламенялись при трении о поверхность. Последнее обстоятельство, хотя и было известным, но делало серные спички очень неудобными. Кроме того, вследствие ядовитости фосфора причиняло большой вред здоровью рабочих спичечных фабрик. Поэтому в настоящее время почти во всех странах серные спички воспрещены и они заменены так называемыми безопасными, или шведскими спичками, которые стали изготовляться в Швеции.

В настоящее время при изготовлении шведских спичек применяется исключительно белый фосфор, причем он содержится не в головке спички, а наносится сбоку на спичечную коробку. Головка спички состоит из смеси сульфида сурьмы с бертолетовой солью и двуокисью свинца; иногда также прибавляются окислы металлов. Смесь легко воспламеняется только в том случае, когда боковую поверхность спичечной коробки, покрытую фосфором, трением.

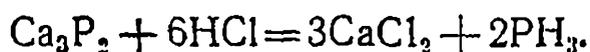
В промышленности фосфор применяется еще для изготовления фосфорных спичек. Так как при горении фосфора образуется густой белый дым, состоящий из мелких частиц фосфорного ангидрида, то фосфором начиняют артиллерийские снаряды и другие боеприпасы, предназначенные для образования так называемого «белого дыма».

Фосфор чрезвычайно активен. Он непосредственно соединяется многими простыми веществами с выделением боль-

шого количества тепла. Легче всего соединяется фосфор с кислородом, затем с галогенами, серой и со многими металлами, причем в последнем случае образуются фосфиды, аналогичные нитридам, например  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  и др. Все эти свойства особенно резко проявляются у белого фосфора; красный фосфор реагирует менее энергично, а черный, вообще, очень трудно вступает в химические взаимодействия.

**141. Соединения фосфора с водородом и с галогенами.** С водородом фосфор образует три соединения:  $\text{PH}_3$  — газообразный фосфористый водород,  $\text{P}_2\text{H}_4$  — жидкий фосфористый водород и  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  — твердый фосфористый водород.

Газообразный фосфористый водород, или фосфин  $\text{PH}_3$ , может быть получен кипячением белого фосфора с раствором КОН или проще действием соляной кислоты на фосфид кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ :



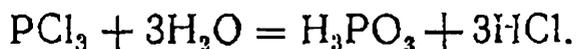
Газообразный фосфористый водород — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовитый. Одновременно с газообразным фосфористым водородом при реакции получается немного жидкого фосфористого водорода, пары которого сами собой воспламеняются на воздухе. Поэтому и выделяющийся газообразный фосфористый водород вспыхивает при соприкосновении с воздухом и сгорает, образуя фосфорный ангидрид и воду:



Подобно аммиаку фосфористый водород соединяется с галогеноводородными кислотами (но не с кислородными), образуя соли, в которых роль металла играет группа  $\text{PH}_4$ , называемая фосфонием, например хлорид фосфония  $\text{PH}_4\text{Cl}$ . Соли фосфония очень непрочные соединения; при соприкосновении с водой они разлагаются на галогеноводород и  $\text{PH}_3$ .

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества тепла. Практическое значение имеют главным образом соединения с хлором.

Трихлорид фосфора  $\text{PCl}_3$  получается при пропускании хлора над расплавленным фосфором. Он представляет жидкость, кипящую при  $76^\circ$ . При действии воды  $\text{PCl}_3$  полностью гидролизуетсся с образованием хлористого водорода и фосфористой кислоты:



При пропускании хлора в трихлорид фосфора получается пентахлорид фосфора  $\text{PCl}_5$  в виде твердого белого вещества, которое тоже разлагается водой с образованием хлористого водорода и фосфорной кислоты.

Аналогичные соединения фосфор образует с бромом, иодом и фтором; только для иода неизвестно соединение  $\text{PI}_5$ .

Трихлорид и пентахлорид фосфора имеют обширное применение при синтезах различных органических веществ.

**142. Окислы и кислоты фосфора.** Фосфор образует три соединения с кислородом:  $P_2O_3$  — фосфористый ангидрид,  $P_2O_5$  — фосфорный ангидрид и  $P_2O_4$  — четырехокись фосфора.

*Фосфористый ангидрид*  $P_2O_3$  получается при медленном окислении фосфора, или когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. Это — белое кристаллическое вещество, плавящееся при  $23,8^\circ$  и кипящее при  $173^\circ$ . Молекулярный вес его при низких температурах соответствует формуле  $P_4O_6$ .

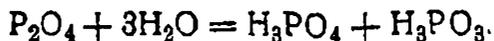
При действии холодной воды фосфористый ангидрид медленно соединяется с ней, образуя *фосфористую кислоту*  $H_3PO_3$ .

Как фосфористый ангидрид, так и фосфористая кислота обладают сильными восстановительными свойствами.

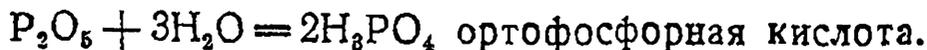
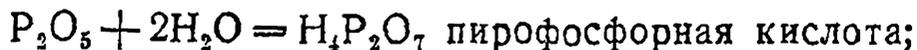
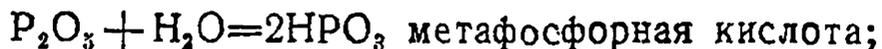
*Фосфорный ангидрид*  $P_2O_5$  образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объемистой снегообразной массы, плавящейся при  $563^\circ$ . Плотность его пара соответствует формуле  $P_4O_{10}$ .

Фосфорный ангидрид жадно соединяется с водой и потому применяется как лучшее водоотнимающее средство. Он может даже отнимать элементы воды от других соединений, например от серной и азотной кислот. На воздухе фосфорный ангидрид, притягивая влагу, быстро расплывается, превращаясь в липкую массу метафосфорной кислоты.

*Четырехокись фосфора*  $P_2O_4$  представляет собою бесцветные блестящие кристаллы. Этот окисел подобно  $N_2O_4$  можно рассматривать как смешанный ангидрид. При растворении его в воде образуются эквимолекулярные количества фосфорной и фосфористой кислот:

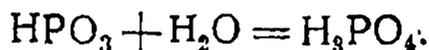


*Фосфорные кислоты.* Фосфорный ангидрид в зависимости от температуры может присоединять различное количество воды; таким образом получают три фосфорных кислоты:



При растворении фосфорного ангидрида в воде образуется одноосновная метафосфорная кислота  $HPO_3$ , аналогичная азотной. Она представляет собой твердое бесцветное прозрачное вещество, хорошо растворимое в воде. *Метафосфорная кислота очень ядовита.*

Если кипятить раствор метафосфорной кислоты, то происходит присоединение еще одной молекулы воды и образуется трехосновная ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$ :



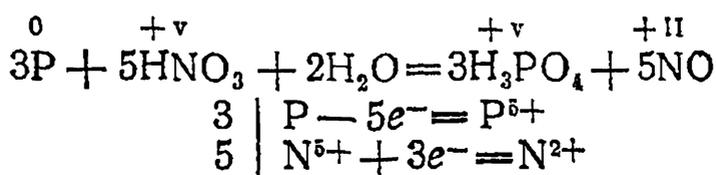
Ортофосфорная кислота тоже твердое вещество, образующее бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при  $42^\circ$ . В воде

она растворяется очень хорошо. Ортофосфорная кислота не ядовита.

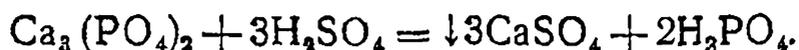
Наконец, при нагревании ортофосфорной кислоты в сухом виде до  $215^{\circ}$  из двух молекул ее выделяется одна молекула воды и получается четырехосновная пиррофосфорная кислота в виде растворимой в воде стекловидной массы:



Из трех названных кислот наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота, которую обычно и имеют в виду, когда говорят просто о фосфорной кислоте. Она может быть получена не только кипячением раствора метафосфорной кислоты, но и окислением красного фосфора азотной кислотой:



Для технических целей ортофосфорную кислоту получают преимущественно действием серной кислоты на  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :



Так как образующийся при этом сульфат кальция почти не растворим в воде, то раствор фосфорной кислоты легко может быть отделен от него и сгущен выпариванием.

Фосфорная кислота является кислотой средней силы. В водном растворе она диссоциирует преимущественно на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4''$ .

Как кислота трехосновная ортофосфорная кислота образует три ряда солей: нормальные соли, кислые соли с одним атомом водорода в кислотном остатке и кислые соли с двумя атомами водорода в кислотном остатке. Соли фосфорной кислоты называются **ф о с ф а т а м и**.

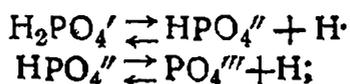
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — нормальные, или третичные фосфаты;

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$  — кислые вторичные фосфаты;

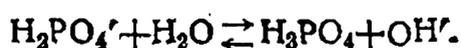
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  — кислые первичные фосфаты.

Все первичные фосфаты растворимы в воде, из вторичных же и третичных растворимы лишь фосфаты натрия, калия и других щелочных металлов, а также фосфаты аммония.

Растворы первичных фосфатов имеют слабо кислую реакцию. Образующиеся при растворении первичных фосфатов в воде ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  частично диссоциируют дальше:

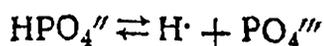


частично же взаимодействуют с водой:

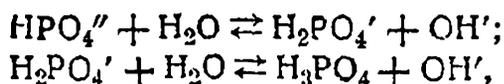


Но так как фосфорная кислота все же довольно сильная, то диссоциация иона  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  проявляется в большей степени, чем его гидролиз, т. е. образуется больше водородных ионов, чем гидроксильных, и раствор приобретает кислую реакцию.

Напротив, растворимые вторичные фосфаты (например  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) обнаруживают слабо щелочную реакцию, так как диссоциация иона  $\text{HPO}_4''$

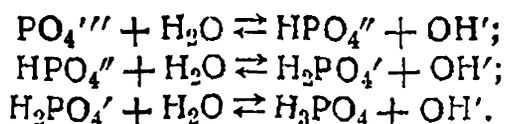


происходит лишь в ничтожной степени, в большей же степени имеет место гидролиз по уравнениям:



вследствие чего образуется некоторый избыток гидроксильных ионов.

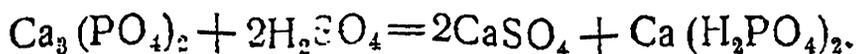
Наконец, третичные фосфаты обнаруживают сильно щелочную реакцию, так как ионы их ( $\text{PO}_4'''$ ), очевидно, могут только гидролизироваться:



Соли фосфорной кислоты имеют особенно большое значение для сельского хозяйства. Как уже упоминалось, фосфор входит в состав белковых веществ, содержащихся в растениях. Поэтому он является для растения почти столь же необходимым элементом, как и азот. Растения берут фосфор из почвы, где он находится в виде солей фосфорной кислоты. Но содержание фосфора в почвах очень невелико, а между тем недостаток его сильно отзывается на урожае, особенно зерновых злаков, понижая качество зерна. Чтобы увеличить производительность почвы, в нее вносят различные фосфорные удобрения.

Природные соединения фосфора — фосфориты и апатиты — содержат фосфор в виде нерастворимого третичного фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , который плохо усваивается растениями. Поэтому для получения легко усвояемых удобрений фосфориты подвергаются химической переработке, сущность которой заключается в превращении нормальной соли в кислые. Таким путем готовят наиболее важные фосфорные удобрения — суперфосфат и трифосфат.

Для получения суперфосфата мелко размолотый природный фосфорит или предварительно обогащенный апатит смешивают в котле с таким количеством серной кислоты, чтобы на 1 молекулу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  приходилось 2 молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь в котле энергично перемешивается и поступает затем в особые камеры, где реакция заканчивается:



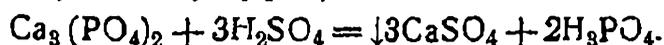
В результате реакции получается смесь гипса с первичным фосфатом  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , легко растворимым в воде. Эта затвердевшая и измельченная смесь и поступает в продажу под названием суперфосфата.

Производство суперфосфата составляет одну из самых крупных отраслей основной химической промышленности, тесно связанную с производством серной кислоты. Большая часть получаемой серной кислоты идет на выработку суперфосфата.

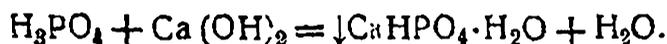
Мировое производство суперфосфата доходило в последнее время до 15 млн. т в год.

Кроме суперфосфата из природных фосфоритов готовят еще другое фосфорное удобрение, в состав которого входит вторичный фосфат кальция  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ , или  $\text{CaHPO}_4$ , не растворимый в воде, но растворяющийся в кислотах, находящихся в почве. Это удобрение носит название п р е ц и п и т а т а.

Для приготовления преципитата сперва выделяют из фосфорита свободную фосфорную кислоту, действуя на него серной кислотой в количестве большем, чем это надо для получения суперфосфата:



Раствор фосфорной кислоты сливают с осадка, содержащего гипс и другие нерастворимые примеси, и прибавляют к нему известкового молока, т. е. известки, разболтанной в воде, в таком количестве, чтобы образовался вторичный фосфат:



Кристаллический осадок отделяют от жидкости и просушивают осторожно, чтобы не удалить входящую в состав кристаллов воду. Эта соль, если она не потеряла кристаллизационной воды, хорошо усваивается растениями.

Наряду с суперфосфатом и преципитатом в последнее время стали изготовлять в больших количествах фосфаты аммония, так называемые а м м о ф о с ы, из которых важнейшим является д ч а м м о ф о с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Аммофосы относятся к сложным удобрениям, так как кроме фосфора содержат еще и азот.

Производство минеральных удобрений по количеству выпускаемой продукции занимает первое место в химической промышленности СССР.

До революции туковая промышленность России находилась в зачаточном состоянии. Ежегодная продукция всех заводов составляла в 1913 г. всего 21 тыс. т. Строительство новых заводов началось лишь с 1925—1926 гг. и сразу приобрело огромный размах и небывалые темпы. Уже в 1938 г. по производству суперфосфата (1433 тыс. т) СССР занял первое место в Европе и третье в мире, имея впереди себя США (4019 тыс. т) и Японию (1700 тыс. т). В настоящее время в СССР имеется целый ряд крупнейших заводов и туковых комбинатов, из которых многие, как, например, Воскресенский, Невский, Актюбинский, не уступают по мощности самым большим заводам Америки и Западной Европы.

### Г.ОДГРУППА МЫШЬЯКА

**143. Мышьяк (Arsenicum) As = 74,9.** Мышьяк изредка встречается в природе в свободном состоянии, но большею частью в соединениях с металлами или серой. Содержание мышьяка в земной коре составляет около  $10^{-5}$  0/0.

Обыкновенно мышьяк получают из мышьяковистого колчедана  $\text{FeAsS}$ . Эта руда при нагревании без доступа воздуха разлагается на сульфид железа и мышьяк, который благодаря своей летучести возгоняется.

Полученный таким образом мышьяк представляет темносерое кристаллическое вещество с металлическим блеском, уд. веса 5,72. Он очень хрупок, довольно хорошо проводит тепло и электрический ток; электропроводность его всего в 22 раза меньше, чем у меди.

Подобно фосфору мышьяк образует несколько аллотропических видоизменений. Из них кроме кристаллического мышьяка серого цвета отметим еще черный аморфный мышьяк, который получается при разложении мышьяковистого водорода.

Все видоизменения мышьяка при нагревании возгоняются, не плавясь.

В воде мышьяк не растворим. На воздухе при обыкновенной температуре он окисляется очень медленно, при накаливании же сгорает, образуя белый мышьяковистый ангидрид  $\text{As}_2\text{O}_3$  и распространяя характерный чесночный запах.

Мышьяк непосредственно соединяется со многими элементами, но только при высокой температуре. В своих соединениях мышьяк бывает трех- и пятивалентен.

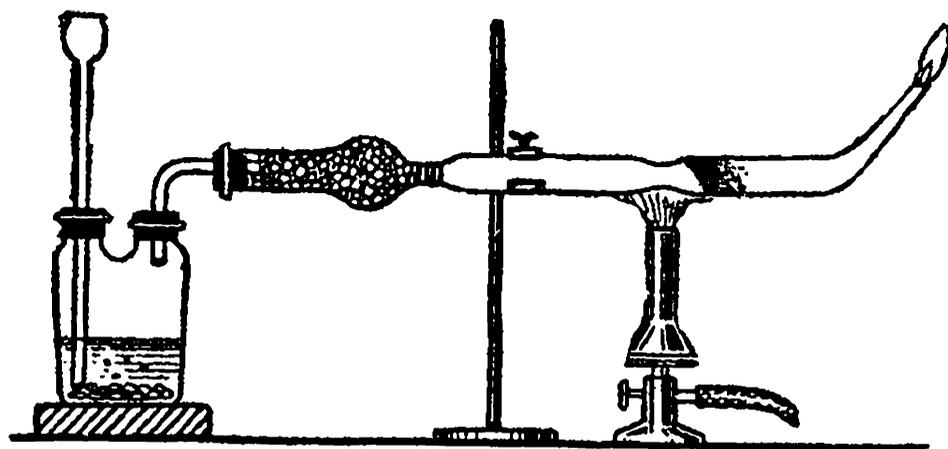


Рис. 112. Прибор Марша для открытия мышьяка.

Как свободный мышьяк, так и все его соединения ядовиты.

*Мышьяковистый водород*, или *арсин*  $\text{AsH}_3$  представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ с характерным чесночным запахом, мало растворимый в воде. Мышьяковистый водород образуется при восстановлении всех мышьяковистых соединений водородом в момент выделения; он довольно неустойчив и при нагревании легко разлагается на водород и свободный мышьяк.

Способностью мышьяковистого водорода разлагаться при нагревании пользуются для открытия мышьяка в различных веществах. Для этой цели служит прибор Марша, изображенный на рис. 112. Он состоит из двугорлой склянки для получения водорода и тугоплавкой трубки с оттянутым и загнутым кверху кон-

цом и с перетяжкой посредине. Между склянкой и трубкой включается еще трубочка с хлоридом кальция для осушения выделяющегося водорода.

Поместив в склянку несколько кусочков чистого цинка, наливают в нее разведенной серной кислоты и, когда весь воздух из прибора будет вытеснен, зажигают водород у оттянутого конца трубки. Затем прибавляют в склянку через воронку немного исследуемого вещества и нагревают трубку в суженном месте. Если вещество содержит мышьяк, то при этих условиях образуется мышьяковистый водород. Последний, проходя через нагретое место, разлагается, и выделяющийся мышьяк отлагается на холодных частях трубки в виде черного налета («мышьяковое зеркало»).

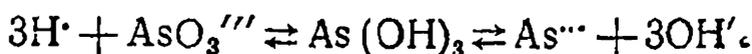
Таким путем можно открыть ничтожные количества мышьяка.

С кислородом мышьяк образует два оксида: мышьяковистый ангидрид  $As_2O_3$  и мышьяковый ангидрид  $As_2O_5$ .

*Мышьяковистый ангидрид*  $As_2O_3$  образуется при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковистых руд. Это — белое кристаллическое вещество, называемое обыкновенно белым мышьяком. Мышьяковистый ангидрид довольно плохо растворяется в воде: насыщенный при  $15^\circ$  раствор содержит всего 1,5%  $As_2O_3$ . При растворении происходит присоединение воды к мышьяковистому ангидриду и образуется гидроокись мышьяка  $As(OH)_3$  или  $H_3AsO_3$ :



Гидроокись мышьяка амфотерна и в водном растворе диссоциирует с отщеплением как водородных, так и гидроксильных ионов:

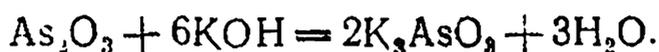


Так как диссоциация по кислотному типу преобладает, то гидроокись трехвалентного мышьяка называется **мышьяковистой кислотой**.

Прибавление кислоты к раствору  $As(OH)_3$  смещает вышеуказанное равновесие вправо, т. е. увеличивает содержание ионов  $As'''$  в растворе, прибавление щелочи вызывает обратный эффект, способствуя образованию ионов  $AsO_3'''$ .

Амфотерность гидроокиси  $As(OH)_3$  указывает на значительное ослабление металлоидных свойств у мышьяка по сравнению с фосфором.

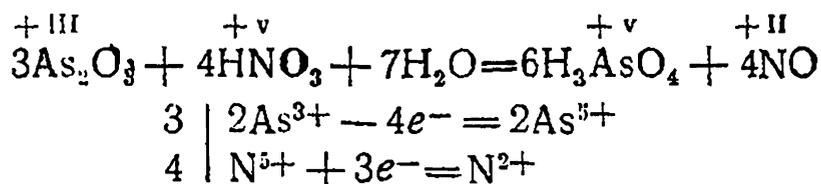
*Мышьяковистая кислота*  $H_3AsO_3$  в свободном состоянии не получена и известна лишь в водном растворе. Она принадлежит к числу очень слабых кислот ( $K = 6 \cdot 10^{-10}$ ). Соли ее называются **арсенитами**. Арсениты щелочных металлов легко могут быть получены действием щелочей на  $As_2O_3$ :



Многие арсениты являются производными метамышьяковистой кислоты  $HAsO_2$ .

Мышьяковистая кислота и ее соли — энергичные восстановители.

При окислении мышьяка или мышьяковистого ангидрида азотной кислотой получается мышьяковая кислота:



Мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — твердое вещество, легко растворимое в воде. По силе она почти равна фосфорной. Соли ее — арсенаты очень похожи на соответствующие фосфаты. Известны также мета- и пиромышьяковые кислоты.

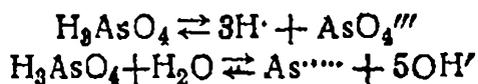
При прокаливании мышьяковой кислоты получается мышьяковый ангидрид  $\text{As}_2\text{O}_5$  в виде белой, стекловидной массы.

Сопоставление свойств мышьяковистой и мышьяковой кислот показывает, что у последней кислотные свойства выражены значительно сильнее, чем у первой. В этом изменении свойств проявляется общая закономерность, характерная для всех элементов: с повышением валентности элемента изменяется характер его гидроксиды, кислотные свойства усиливаются, а основные ослабевают.

**Сульфиды мышьяка.** Если пропускать сероводород в подкисленный соляной кислотой раствор  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , содержащий, как мы уже говорили, наряду с ионами  $\text{AsO}_3^{''}$  также и ионы  $\text{As}^{''}$ , то образуется желтый осадок трисульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ , не растворимый в соляной кислоте:



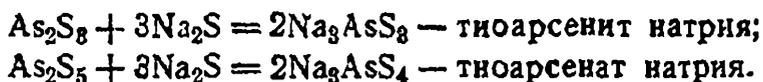
Аналогичным путем можно получить желтый пентасульфид мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_5$ , действуя сероводородом на раствор  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  в соляной кислоте. Образование  $\text{As}_2\text{S}_5$  показывает, что в таком растворе имеются ионы  $\text{As}^{''''}$ . Очевидно,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , хотя и обладает более сильными кислотными свойствами, чем  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , все же несколько амфотерна и в растворе отщепляет не только ионы  $\text{AsO}_4^{''''}$  (а также  $\text{HAsO}_4^{''}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4'$ ), но и незначительное количество ионов  $\text{As}^{''''}$ :



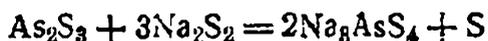
В присутствии большого количества соляной кислоты вследствие сдвига равновесия влево количество ионов  $\text{As}^{''''}$  настолько увеличивается, что их оказывается достаточно для образования осадка  $\text{As}_2\text{S}_5$ :



При взаимодействии с сульфидами Na, K и  $\text{NH}_4$  сульфиды мышьяка образуют растворимые в воде соли тиомышьяковистой  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  и тиомышьяковой  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  кислот, отличающихся от кислородных кислот мышьяка тем, что в них весь кислород замещен серой:



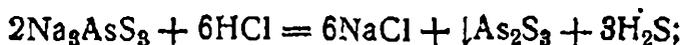
Соли тиомышьяковой кислоты получают также при действии полисульфидов щелочных металлов на  $\text{As}_2\text{S}_3$ :



Свободные тиокислоты очень неустойчивы и легко разлагаются на сероводород и соответствующий сульфид. Например:



Поэтому при действии сильных кислот на тиосоли мышьяка выделяется сероводород и образуются сульфиды мышьяка:



Разложение тиокислот на сероводород и сульфиды аналогично разложению соответствующих кислородных кислот на воду и ангидрид:



На этом основании сульфиды, образующие тиокислоты, называются тиоангидридами кислот.

*Применение мышьяка.* Применение свободного мышьяка очень ограничено. Он прибавляется в небольшом количестве (около 0,1%) к свинцу при отливке дроби для придания ей твердости. Но соединения мышьяка имеют обширное применение, основанное на сильном физиологическом действии мышьяка почти на все растительные и животные организмы.

В медицине мышьяк издавна применяется как лекарство, так как малые дозы его вызывают усиленный обмен веществ и действуют укрепляющим образом на организм. Для этой цели употребляют преимущественно разбавленные растворы арсенита калия. Мышьяк входит также в состав сальварсана (препарата «606»), открытого доктором Эрлихом и являющегося ценным лекарством при лечении сифилиса.

Другая обширная область применения мышьяка — это сельское хозяйство, где многие соли мышьяковистой и мышьяковой кислот применяются в качестве так называемых «инсектицидов», т. е. средств для уничтожения вредных насекомых.

Мышьяковистый ангидрид служит для отравы крыс, мышей и других вредителей. Сульфиды мышьяка применяются в кожевенной промышленности для сгонки волос со шкур, а также в качестве желтой краски.

Некоторые мышьяковистые соединения применялись во время мировой войны 1914—1918 гг. в качестве отравляющих веществ, которыми наполнялись снаряды и мины. В частности, столь нашумевший в свое время люизит, к счастью, не испытанный на практике, тоже является веществом, содержащим мышьяк.

Мировая добыча мышьяка за 1940 г. составила 48 тыс. т, из которых 22,7 тыс. т было выработано в США.

**144. Сурьма (Stibium) Sb = 121,8.** Сурьма встречается в природе обыкновенно в соединении с серой в виде сурьмяного блеска  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . При прокаливании (обжигании) на воздухе он превращается в окисел сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , из которого сурьма получается путем восстановления углем.

В свободном состоянии сурьма представляет собой твердое серебристо-белое вещество с металлическим блеском, имеющее уд. вес. 6,7 и плавящееся при 630°. Внешне она очень похожа на металл, но обладает хрупкостью и значительно хуже проводит тепло и электрический ток, чем обычные металлы. Кроме этой «металлической» сурьмы известны и другие ее аллотропические видоизменения.

Мировая добыча сурьмы в 1940 г. равнялась 42 тыс. т. Главными производителями ее являются Мексика, Боливия, Югославия и Китай.

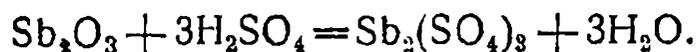
В СССР выплавка сурьмы из отечественных руд началась лишь в 1935 г.

Металлическая сурьма применяется во многих сплавах для придания им большей твердости. Сплав, состоящий из сурьмы и свинца, к которому добавлено немного олова, называется типографским металлом, или гартом, и служит для изготовления типографского шрифта.

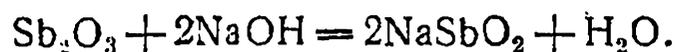
В своих соединениях сурьма обнаруживает большое сходство с мышьяком, но отличается от него более сильно выраженными металлическими свойствами.

*Сурьмянистый водород*  $SbH_3$  — ядовитый газ, образующийся в тех же условиях, что и мышьяковистый водород. При нагревании он еще легче, чем  $AsH_3$ , разлагается на сурьму и водород.

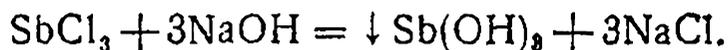
*Сурьмянистый ангидрид*, или *окись сурьмы*  $Sb_2O_3$  является типичным амфотерным окислом, с некоторым даже преобладанием основных свойств. В сильных кислотах, например серной и соляной, он растворяется с образованием солей, в которых сурьма играет роль трехвалентного металла:



Но он растворяется также в щелочах с образованием солей сурьмянистой  $H_3SbO_3$  или метасурьмянистой  $HSbO_2$  кислот; например:



*Сурьмянистая кислота*, или *гидрат окиси сурьмы*  $Sb(OH)_3$  получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли трехвалентной сурьмы:



Осадок легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах.

Соли трехвалентной сурьмы, как соли слабого основания, в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей:



Но такого типа соли легко отщепляют одну молекулу воды, переходя в более бедные водой соли:



В этих солях группа  $SbO$  играет роль одновалентного металла; она носит название антимонила. Полученная соль называется хлорокисью сурьмы, или хлоридом антимонила.

*Сурьмяный ангидрид*  $Sb_2O_5$  обладает главным образом кислотными свойствами; ему соответствуют три кислоты — орто-, мета- и пиросурьмяная ( $H_3SbO_4$ ,  $HSbO_3$  и  $H_4Sb_2O_7$ ). Для всех этих кислот известны соли.

*Четырехокись сурьмы*  $Sb_2O_4$  — смешанный окисел, в котором один атом сурьмы трехвалентен, другой — пятивалентен. Получается при нагревании на воздухе как  $Sb_2O_3$ , так и  $Sb_2O_5$ . Это — наиболее устойчивый из трех окислов сурьмы. Обычно его рассматривают как сурьмяную соль ортосурьмяной кислоты  $SbSbO_4$ .

*Сульфиды сурьмы*  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2S_5$  совершенно аналогичны сульфидам мышьяка. Они представляют собою оранжево-красные вещества, растворяющиеся в сернистых щелочах с образованием тиосолей.

Сульфиды сурьмы используются при производстве спичек и в резиновой промышленности для вулканизации каучука. Вулканизованная  $Sb_2S_5$  резина имеет характерный красный цвет.

**145. Висмут (Bismuthum)  $Bi = 209,0$ .** Последний член подгруппы мышьяка — висмут — характеризуется уже сильным преобладанием металлических свойств над металлоидными и может быть рассматриваем как металл.

Висмут является мало распространенным в природе элементом ( $10^{-7}\%$  в земной коре). В природе он встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — висмутовой охры  $Bi_2O_3$  и висмутового блеска  $Bi_2S_3$ . Мировая добыча его составляла в 1940 г. всего 1300 т.

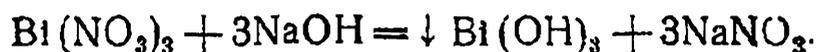
В свободном состоянии висмут представляет собой блестящий красновато-белый хрупкий металл уд. веса 9,8, плавящийся при  $271^\circ$ . Он входит в состав многих легкоплавких сплавов, применяемых в типографском деле, в различных противопожарных приспособлениях и т. п.

На воздухе висмут не окисляется при обыкновенной температуре, но при накаливании сгорает, образуя окись висмута  $Bi_2O_3$ . Растворителем для висмута служит азотная кислота.

*Висмутистый водород*  $BiH_3$  был впервые получен в ничтожных количествах Панетом в 1918 г. при действии соляной кислоты на сплав висмута с магнием. Он очень неустойчив и медленно разлагается уже при обыкновенной температуре.

*Окись висмута*  $Bi_2O_3$  образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении нитрата висмута. Она имеет исключительно основной характер и растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного висмута. Кроме нее известны еще три окисла:  $BiO$ ,  $Bi_2O_4$  и  $Bi_2O_5$ , из которых  $Bi_2O_5$  обладает слабыми кислотными свойствами.

*Гидрат окиси висмута*  $Bi(OH)_3$  получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли висмута:



Гидрат окиси висмута очень слабое основание. Поэтому соли

висмута легко подвергаются гидролизу, переходя в основные соли, трудно растворимые в воде.

Из солей висмута назовем следующие:

*Нитрат висмута*  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль выкристаллизовывается из раствора висмута в азотной кислоте. Она легко растворяется в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой. При разбавлении раствора водой происходит гидролиз и выпадает основная соль, имеющая состав  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ :



Однако реакция обратима и потому избыток кислоты снова растворяет осадок, переводя его в  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

Основной нитрат висмута применяется в медицине при некоторых желудочных заболеваниях.

*Хлорид висмута*  $\text{BiCl}_3$  получается при нагревании висмута в струе хлора или при растворении в царской водке. Водой разлагается с выделением белого осадка основной соли — *хлорокиси висмута*, или *хлорида висмутила*  $\text{BiOCl}$ .

*Сульфид висмута*  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  образуется в виде черно-бурого осадка при действии сероводорода на соли висмута. Осадок не растворяется в сернистых щелочах; в отличие от мышьяка и сурьмы висмут не образует тиосолей.

---

ГЛАВА XVII

ГРУППА УГЛЕРОДА

Таблица 38

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Углерод . . .	C	12,010	6	2	4				
Кремний . . .	Si	28,06	14	2	8	4			
Германий . . .	Ge	72,60	32	2	8	18	4		
Олово . . . .	Sn	118,70	50	2	8	18	18	4	
Свинец . . . .	Pb	207,21	82	2	8	18	32	18	4

146. Общая характеристика группы углерода. Элемент углерод является начальным членом IV группы периодической системы. Второе место в этой группе занимает кремний, стоящий в третьем малом периоде. Атомы обоих элементов имеют 4 электрона в наружной оболочке и довольно легко могут присоединять еще 4 электрона, что характеризует их как металлоиды, хотя и менее типичные, чем соответствующие элементы V группы. По электронным структурам к углероду и кремнию примыкают элементы нечетной подгруппы IV группы — германий, олово и свинец. Все вместе эти 5 элементов образуют главную подгруппу IV группы, называемую также группой углерода (табл. 38).

Принимая во внимание увеличение объема атомов при переходе от углерода к свинцу, следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и металлоидные свойства будут в указанном ряду ослабевать, легкость же отдачи электронов возрастать. Действительно, уже у германия довольно резко проявляются металлические свойства, а у олова и свинца металлические свойства сильно преобладают над металлоидными. Таким образом только первые два члена описываемой группы являются металлоидами, остальные же три обычно причисляются к металлам.

Ввиду наличия четырех электронов в наружном слое атома высшая валентность у всех элементов группы углерода как положительная, так и отрицательная равняется 4. Наряду с этим они проявляют также положительную валентность, равную 2. Однако у углерода и кремния соединения, в которых они двухвалентны, очень немногочисленны и сравнительно мало устойчивы.

В настоящей главе мы рассмотрим только углерод и кремний, отложив описание остальных членов группы углерода до изучения металлов.

## УГЛЕРОД (Carboneum) C = 12

**147. Углерод в природе.** Углерод находится в природе как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений.

Свободный углерод встречается в природе в виде двух простых веществ — алмаза и графита. Третье простое вещество, тоже состоящее из углерода, — уголь получается только искусственным путем. Однако в природе есть вещества, близкие по своему составу к углю. Таковы различные виды ископаемого угля, образующие во многих местах земного шара мощные отложения. Некоторые из них содержат до 99% углерода.

Соединения углерода очень распространены. Кроме ископаемого угля в недрах земли находятся большие скопления нефти, представляющей сложную смесь различных углеродистых соединений. В земной коре встречаются в огромных количествах соли угольной кислоты. Из них особенно распространена кальциевая соль, которая в виде известняка и мела нередко образует целые горные хребты. В воздухе всегда содержится углекислый газ. Наконец, тела растений и животных построены из веществ, в образовании которых главное участие принимает углерод.

Таким образом этот элемент — один из самых распространенных на земле, хотя общее его содержание в земной коре оценивается не более как в 0,2%.

Среди элементов углерод занимает совершенно особое положение по многочисленности и разнообразию его соединений. Число изученных соединений углерода составляет несколько сотен тысяч, тогда как соединений всех остальных элементов, вместе взятых, насчитывают не более 25—30 тыс.

Многообразие соединений углерода объясняется способностью его атомов связываться между собой с образованием длинных цепей или колец, содержащих иногда десятки углеродных атомов. Об этом характерном свойстве углерода подробнее будет сказано в следующем параграфе.

**148. Органические соединения.** Соединения углерода (за исключением некоторых наиболее простых) издавна получили название органических соединений, так как в природе они встречаются почти исключительно в организмах животных и растений, являясь их обязательной и главной составной частью. В отличие от органических соединений такие вещества, как песок, глина, различные минералы, вода, углекислый газ и другие, встречающиеся в «неживой природе», получили название неорганических, или минеральных.

Деление веществ на органические и неорганические вызвано было тем, что долгое время не умели и считали принципиально невозможным получить органические вещества путем синтеза из простых веществ. Образование органических веществ приписыва-

лось влиянию особой «жизненной силы», действующей только в живых организмах и не принимающей никакого участия в образовании неорганических соединений. Сторонники этого учения получили название виталистов (от латинского *vis vitalis* — жизненная сила).

Но вот в 1828 г. немецкому химику Велеру удалось приготовить в лаборатории мочевины из так называемой циановоаммониевой соли  $\text{NH}_4\text{CNO}$ , которая, в свою очередь, может быть синтезирована из простых веществ. Мочевина как один из продуктов жизнедеятельности животных безусловно являлась «органическим» веществом и по прежним воззрениям могла быть выработана только под влиянием «жизненной силы». Теперь же мочевина была получена искусственным путем в лаборатории.

Открытие Велера создало новую эпоху не только в истории развития химии. Этим открытием был нанесен тяжелый удар представителям идеалистического мировоззрения — виталистам, которые пытались в явлениях живой природы найти доказательство существования в мире каких-то жизненных сил, не поддающихся учету и изучению и не подчиняющихся общим физико-химическим законам.

После получения мочевины была синтезирована уксусная кислота, но окончательное освобождение химии от виталистических идей произошло в 50-х годах прошлого столетия, после того как французский химик Бертло осуществил синтез целого ряда жиров. Таким образом было доказано, что никакой таинственной жизненной силы не существует и что образование органических соединений подчиняется тем же законам, которые управляют образованием всех прочих веществ. Отсюда, однако, не следует, что живой организм можно рассматривать как систему, целиком определяемую одними только физико-химическими законами. Биологические процессы, совершающиеся в живых организмах, представляют собой высшие, более сложные формы движения материи и не могут быть целиком сведены к тем формам движения материи, которые составляют предмет изучения физики и химии.

«Изучение химических процессов наталкивается на органический мир, как область исследования, как на мир, в котором химические процессы происходят согласно тем же законам, но при иных условиях, чем в неорганическом мире, для объяснения которого достаточно химии»<sup>1</sup>.

Хотя после синтеза органических веществ исчезла грань, отделявшая эти вещества от неорганических, однако название «органические вещества» сохранилось до сих пор, но под этим названием теперь понимают все, вообще, углеродистые соединения; большая часть из них в организмах даже и не встречается, а получена искусственным путем в лаборатории.

Одной из важных особенностей органических соединений, которая накладывает отпечаток на все их химическое поведение, является характер связей между атомами в их молекулах. В по-

---

<sup>1</sup> Энгельс. Диалектика Природы, Партиздат, 1933, стр. 110.

Давляющем большинстве случаев эти связи имеют ярко выраженный атомный характер. Поэтому органические соединения, как правило, не диссоциируют на ионы и сравнительно медленно взаимодействуют друг с другом. В то время как реакции между электролитами в растворах протекают почти мгновенно, время, необходимое для завершения той или иной реакции между органическими веществами, обычно измеряется часами, а иногда и днями; при этом реакции почти никогда не доходят до конца.

Другая характерная черта органических соединений заключается в их склонности подвергаться при нагревании глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершенно иными свойствами. Так, например, при нагревании без доступа воздуха древесины или каменного угля получается целый ряд новых, очень важных в практическом отношении продуктов. Если же вести нагревание при доступе воздуха или в присутствии окислителей, то все органические вещества сгорают, причем входящие в состав их углерод и водород всегда целиком превращаются в углекислый газ и воду, а азот обычно выделяется в свободном состоянии. На этом основан элементарный анализ органических веществ: содержание углерода и водорода в сгоревшем веществе определяют по количеству образовавшихся углекислого газа и воды, выделившийся азот измеряют непосредственно, а содержание кислорода устанавливают по разности между весом сгоревшего вещества и весом содержащихся в нем остальных элементов.

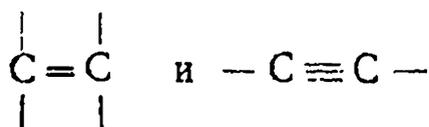
На основании данных анализа и определения молекулярного веса выводятся молекулярные формулы органических веществ. Однако в отличие от неорганических соединений такая формула еще не дает представления ни о характере, ни о свойствах органического вещества. Дело в том, что встречается очень много органических соединений, которые обладают одинаковым составом и одинаковым молекулярным весом, но совершенно различными физическими и даже химическими свойствами. Так, например, состав обыкновенного спирта и метилового эфира выражается одной и той же молекулярной формулой  $C_2H_6O$ , тем не менее это два совершенно различных вещества. Винный спирт — жидкость, кипящая при  $78^\circ$ , смешивающаяся с водой в любых отношениях, а метиловый эфир — газ, почти не растворимый в воде. Их химические свойства также имеют мало общего.

Это явление, широко распространенное среди органических соединений, получило название *изомерии*, а вещества, отвечающие одной и той же молекулярной формуле, но различающиеся по своим свойствам, называются *изомерными* веществами, или *изомерами*.

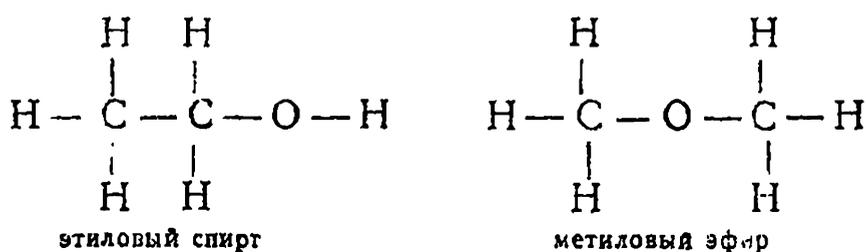
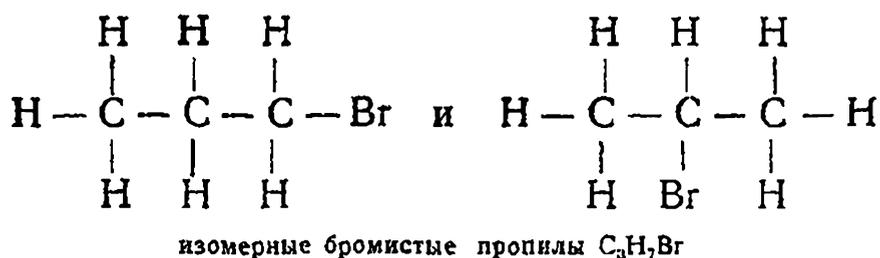
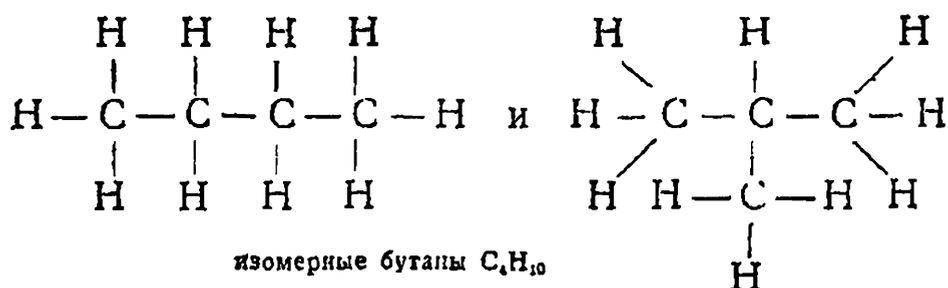
Причина изомерии, очевидно, лежит в неодинаковом строении молекул изомерных веществ, состоящих из одних и тех же атомов. Объяснение различных случаев изомерии дает теория строения органических соединений, возникшая в 60-х годах прошлого столетия и почти не изменившаяся до настоящего времени. Главная заслуга в ее разработке принадлежит



на взаимную связь друг с другом не одну, а две или три единицы валентности. Тогда получаются цепи с «двойными» или «тройными связями», простейшие из которых имеют вид:



Образованием различных цепей, состоящих из одного и того же числа углеродных атомов, а также различным положением других атомов в молекулах одинакового состава объясняются многочисленные случаи изомерии органических соединений. Наиболее типичные из них могут быть наглядно иллюстрированы структурными формулами следующих трех пар изомерных соединений:



Исходя из вышеизложенного, легко себе представить, насколько многочисленны соединения углерода.

Ввиду многочисленности углеродистых соединений изучение их составляет задачу отдельной отрасли химической науки, называемой химией углеродистых соединений, или чаще органической химией. В курс общей или неорганической химии обычно включается описание только самого элемента углерода как простого вещества и некоторых простейших его соединений, которые всегда считались «неорганическими».

**149. Аллотропия углерода.** В свободном состоянии углерод известен в виде трех аллотропических модификаций — алмаза, кристаллизующегося в правильной системе, графита, принадлежащего к гексагональной системе, и аморфного углерода, обычно называемого углем. Однако последняя модификация, по-

видимому, является лишь особой, скрытно-кристаллической формой графита. Существует ли действительно аморфная модификация углерода, до сих пор твердо не установлено.

1. Алмаз — бесцветное, прозрачное вещество, чрезвычайно сильно преломляющее лучи света. В природе алмаз встречается редко, обыкновенно в виде небольших кристаллов, вкрапленных в горные породы или находимых в россыпях. Самый крупный из когда-либо найденных алмазов весит 620 г. Наиболее богатые месторождения алмаза находятся в Конго, Трансваале и других странах Африки, менее богатые в Индии на острове Борнео, в Бразилии.

Удельный вес алмаза 3,5. Алмаз превосходит все известные вещества по твердости. Поэтому он применяется для обработки различных твердых материалов, для резки стекла и для бурения горных пород. Будучи весьма твердым, алмаз в то же время очень хрупок. Получающийся при измельчении алмаза порошок служит для шлифовки драгоценных камней и самих алмазов. Должным образом отшлифованные совершенно прозрачные алмазы называются бриллиантами.

При накаливании в кислороде алмаз сгорает, причем единственным продуктом его горения является углекислый газ. Если сильно нагревать алмаз без доступа воздуха, то он превращается в графит.

Ввиду большой ценности алмазов было много попыток получить их искусственным путем, но до сих пор они не привели к определенным результатам.

Первые опыты в этом направлении были произведены французским химиком Муассаном в 1893 г. Как известно, расплавленное железо может растворять некоторое количество угля, образуя сплав, называемый чугуном. Муассан насыщал расплавленное железо углем и затем подвергал его быстрому охлаждению путем погружения в холодную воду. При таких условиях на поверхности расплавленного металла получалась корка, которая, сжимаясь, производила огромное давление на находящуюся внутри еще не затвердевшую массу чугуна. Под этим давлением происходило выделение углерода внутри чугуна. Растворяя затем остывший чугун в соляной кислоте, Муассан выделял из него много очень мелких кристалликов, обладавших, как он нашел, свойствами алмаза. Крупных кристаллов ни Муассану, ни другим исследователям, производившим впоследствии такие же опыты, получить не удалось.

В 1928 г. опыты Муассана были снова повторены Парсонсом и Дунканом. Они тоже получили очень мелкие, прозрачные кристаллики, по форме сходные с кристаллами алмаза. Однако оказалось, что эти кристаллы не затвердевают в кислороде при 900°, т. е. при той температуре, при которой затвердевает алмаз, и, повидимому, представляют собой кристаллы примесей, содержащихся в исходных материалах. Поэтому Парсонс и Дункан пришли к заключению, что прежние исследователи ошибочно принимали полученные ими кристаллы за алмаз и что до сих пор еще никому не удалось искусственно получить алмаз.

2. Графит представляет собой темносерое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Удельный вес его колеблется от 2,17 до 2,3. Главные месторождения графита находятся на о. Цейлоне, в Канаде, в Австрии и на Мадагаскаре. У нас ценные залежи графита встречаются в Сибири в Алтайских и Тункинских горах, по берегам р. Курейки, впадающей в Енисей, и в других местах.

В противоположность алмазу графит очень мягок. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики его, имеющие вид чешуек, пристают к ней, оставляя серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей.

На воздухе графит не загорается даже при сильном накаливании, но легко сгорает в чистом кислороде, превращаясь в  $\text{CO}_2$ . Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тигли для плавления металлов. Смешанный с маслом графит служит прекрасным смазочным средством, так как чешуйки его, заполняя неровности материала, создают гладкую поверхность, облегчающую скольжение.

В настоящее время графит получают также искусственным путем по способу Ачесона, пропуская через массу зерненого кокса, смешанного со смолой и небольшим количеством песка, сильный переменный ток. Находящаяся между электродами смесь вследствие представляемого ею большого сопротивления сильно накаливается, и при таких условиях через 1—1½ суток уголь превращается в графит.

Искусственный графит превосходит естественный материал по своей чистоте и однородности и имеет большое применение в электротехнике для изготовления электродов, так как хорошо проводит электрический ток.

Графит образуется также при остывании расплавленного чугуна: растворенный в последнем уголь выделяется частью в виде графита, чем и обуславливается серая окраска чугуна.

Резкое различие в свойствах алмаза и графита объясняется различием их внутреннего строения. С помощью лучей Рентгена удалось установить порядок расположения атомов углерода в кристаллах этих веществ. Оказалось, что в кристаллах алмаза все атомы углерода расположены на одинаковых расстояниях один от другого (1,54 Å). Каждый атом находится в центре правильного тетраэдра, по четырем вершинам которого расположены другие атомы (рис. 113).

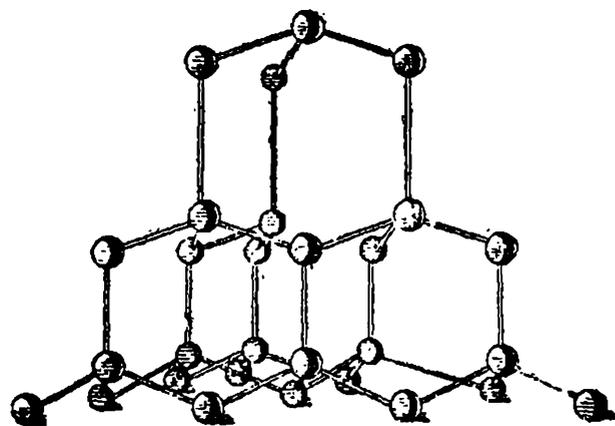


Рис. 113. Расположение атомов углерода в алмазе.

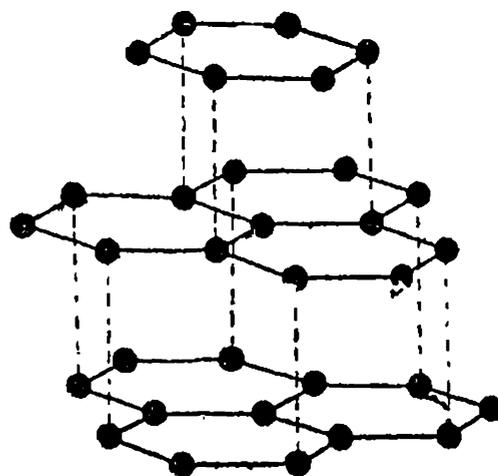


Рис. 114. Расположение атомов углерода в графите.

Судя по твердости алмаза, силы, действующие между атомами, очень велики и, вероятно, являются силами химической валентности. Весь кристалл представляет собой одну огромную молекулу углерода.

Совершенно иное строение имеют кристаллы графита. Здесь все углеродные атомы расположены по углам правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях (рис. 114). Расстояние между соседними плоскостями

ми (3,4 Å) больше, чем расстояние между соседними атомами шестиугольника (1,45 Å); вследствие этого связь между атомами, лежащими в одной плоскости, гораздо прочнее, чем связь этих плоскостей друг с другом, так что кристалл легко раскалывается по месту последней связи. Это и происходит, например, при писании карандашом, когда на бумаге остаются чешуйки графита. Если кристалл алмаза представляет собой одну единственную огромную трехмерную молекулу, то строение кристалла графита соответствует скоплению огромных плоских двухмерных молекул, относительно непрочно наложенных одна на другую.

3. *Аморфный углерод (уголь)*. Когда углерод выделяется из его соединений при не слишком высокой температуре, он образует черную массу и в таком виде называется аморфным углеродом или просто углем. Однако рентгенометрическим путем доказано, что такой углерод во многих случаях состоит из невидимых даже в микроскоп мельчайших кристалликов, имеющих структуру графита. Возможно, что наряду с ними он содержит и подлинно аморфную модификацию углерода.

Уголь принадлежит к числу самых тугоплавких веществ. Плавление угля удается наблюдать только при пропускании очень мощного электрического тока сквозь угольный стержень. Образующиеся при этом капли расплавленного угля, затвердевая, превращаются в чистый графит. Температура плавления угля около 3500°.

В обычных растворителях уголь не растворим, но растворяется во многих расплавленных металлах, например в железе, никеле, платине. При охлаждении он выделяется из этих растворов в виде графита. Удельный вес угля колеблется от 1,8 до 2,1.

Угли существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вещества, из которого они получены, и способа получения. Кроме того, они всегда содержат примеси, сильно влияющие на их свойства. Важнейшие технические сорта угля: кокс, древесный уголь, костяной уголь и сажка.

Кокс получается в остатке при сухой перегонке каменного угля. Применяется главным образом в металлургии при выплавке различных металлов из руд.

Древесный уголь получается при нагревании дерева без доступа воздуха. Прежде это делалось очень упрощенным способом: дрова складывали в большие кучи — «костры», обкладывали дерном, оставляя небольшие отверстия для притока воздуха, и зажигали. Часть дерева сгорала, большая же часть превращалась в уголь. Теперь обугливание производится обычно в больших железных ретортах, что дает возможность улавливать ценные продукты сухой перегонки — древесный спирт, уксусную кислоту и др.

Древесный уголь применяется в металлургической промышленности, в кузнечном деле, при изготовлении черного пороха, в качестве фильтрующего материала, а также для адсорбции паров и газов (активированный уголь).

Костяной уголь получается путем обугливания обезжиренных костей. Содержит всего от 7 до 11% углерода, около 80% фосфата кальция и другие минеральные соли. Отличается

очень большой адсорбционной способностью, особенно по отношению к различным органическим красителям. Служит для удаления из растворов различных красящих веществ.

**С а ж а** (копоть) представляет собой наиболее чистый аморфный углерод. Технически получается сжиганием смолы, скипидара, нафталина, природных горючих газов и других богатых углеродом веществ при недостаточном доступе воздуха. Широко применяется в качестве черной краски (тушь, типографская краска и др.) и в резиновом производстве — в качестве важной составной части резины.

**150. Химические свойства углерода. Карбиды.** При обыкновенной температуре углерод очень инертен и может вступать в реакцию только с некоторыми очень энергичными окислителями. При нагревании активность углерода увеличивается, он легко соединяется с кислородом и является хорошим восстановителем. Важнейший процесс металлургии — выплавка металлов из руд — осуществляется путем восстановления окислов металлов углем (или окисью углерода).

При очень высоких температурах углерод соединяется со многими элементами: с водородом, серой, кремнием, бором и с целым рядом металлов.

Из аллотропических видоизменений углерода легче других вступает в реакцию аморфный уголь.

**Карбиды.** Соединения углерода с металлами и другими элементами, которые по отношению к углероду являются электроположительными, называются карбидами. Они получают при накаливании или самих металлов, или их окислов с углем.

Все карбиды представляют собою твердые кристаллические вещества, плавящиеся при очень высоких температурах. Состав их самый разнообразный, часто совершенно не отвечающий валентностям соединяющихся элементов. Одни из карбидов легко разлагаются водою с образованием углеводородов и гидроокисей металлов, на другие не действует не только вода, но и разведенные кислоты.

Важное значение имеет карбид кальция  $\text{CaC}_2$ , получаемый накаливанием смеси угля с известью в электрической печи:



Чистый карбид совершенно бесцветен и прозрачен, продажный же представляет твердые, непрозрачные куски темносерого цвета. Из карбида кальция действием на него воды получают ацетилен (см. § 151), широко применяемый в различных производствах. Огромные количества карбида кальция потребляются заводами производящими кальцийцианамид.

Кроме карбида кальция большое практическое применение имеют карбиды вольфрама и кремния, о которых будет сказано при описании соответствующих элементов.

**151. Соединения углерода с водородом.** Углерод образует с водородом очень большое число соединений, которые носят общее название углеводородов. Многие из этих соединений встречаются в природе, другие получены искусственным путем. К угле

водородам относятся некоторые общеизвестные вещества, как-то: скипидар, парафин, нафталин, каучук и др. Более подробно углеводороды описываются в курсах органической химии, здесь же мы рассмотрим только простейшие из них.

Метан  $\text{CH}_4$  является единственным соединением углерода с водородом, молекула которого содержит только один атом углерода. Это — бесцветный легкий горючий газ, не имеющий запаха и почти не растворимый в воде. Точка кипения метана —  $161,4^\circ$ , точка замерзания —  $184^\circ$ .

Метан довольно часто встречается в природе. Так называемые природные газы, в большом количестве выделяющиеся в некоторых местах из земли, состоят главным образом из метана. В Северной Америке этих природных газов выделяется так много, что они используются не только для освещения и хозяйственных целей, но и для приведения в действие различных двигателей. У нас в СССР природные газы выделяются на Кавказе, близ Баку, а также в области грязевых вулканов (сопок) на Кубани и в Крыму. В окрестностях Баку еще до сих пор сохранились остатки храмов персидских огнепоклонников, поклонявшихся «священным» огням горящего природного газа. В последнее время открыто также крупное месторождение природного газа в Саратовской области.

Использование природных газов в нашей стране началось только при советской власти. В Дагестане уже много лет работает на природном газе большой стекольный завод «Дагестанские огни». В настоящее время ведутся работы по сооружению газопровода Саратов — Москва для снабжения газообразным топливом промышленности и коммунального хозяйства нашей столицы.

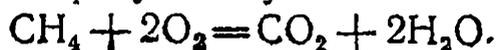
Метан выделяется также со дна болот, прудов и стоячих вод, где он образуется при разложении растительных остатков без доступа воздуха. Стоит только пошевелить палкой ил или тину на дне какого-нибудь пруда, чтобы из него тотчас стали подниматься вверх пузырьки газа, который можно собрать и зажечь. В этом газе метан впервые был открыт, почему и получил название болотного газа. Наконец, метан постоянно скопляется в каменноугольных шахтах и называется здесь рудничным газом. Образую с воздухом взрывчатую смесь, метан не раз являлся причиной ужасных катастроф в рудниках.

Метан может быть получен путем непосредственного синтеза из простых веществ при высокой температуре. В лабораториях метан обыкновенно получают нагреванием безводного ацетата натрия  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  с едким натром, или натронной известью:



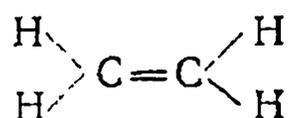
В химическом отношении метан при обычных условиях довольно инертен; в частности, на него не действуют ни кислоты, ни щелочи.

Метан является одной из главных составных частей светильного газа, который содержит около 30—35% метана по объему. При горении метана образуются углекислый газ и вода:



**Этилен**  $C_2H_4$  представляет собой бесцветный газ со слабым приятным запахом, довольно хорошо растворимый в воде. Он может быть получен из этилового (винного) спирта путем пропускания паров последнего над нагретым катализатором (например  $Al_2O_3$ ) или путем нагревания с концентрированной серной кислотой. Происходящая при этом реакция состоит в отнятии от спирта элементов воды:  $C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4$ .

Этилен является представителем углеводородов с двойной связью между атомами углерода. Строение его выражается формулой:

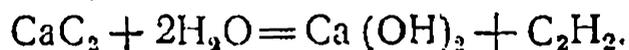


На воздухе этилен горит слегка светящим пламенем. Применяется в технике для получения высоких температур и в медицине при хирургических операциях как анестезирующее средство.

В химической промышленности этилен служит исходным материалом для получения целого ряда синтетических продуктов.

В последнее время этилен получил интересное применение в пищевой промышленности, где им пользуются для ускорения дозревания фруктов, особенно апельсинов и лимонов, снятых не вполне зрелыми. В таком виде апельсины и лимоны удобнее транспортировать, так как они не портятся при перевозке. По прибытии на место назначения их выдерживают некоторое время в атмосфере, содержащей 1—0,1% этилена. Даже при такой ничтожной концентрации этилена дозревание заканчивается в несколько дней и плоды принимают соответствующую окраску.

**Ацетилен**  $C_2H_2$  — бесцветный газ, получающийся при действии воды на карбид кальция:



В молекулах ацетилена атомы углерода связаны между собой тройной связью:  $H - C \equiv C - H$ .

Чистый ацетилен обладает слабым эфирным запахом. Обычный неприятный запах ацетилена, получаемого из технического  $CaC_2$ , обусловлен присутствием в нем ряда примесей.

В отличие от метана и этилена ацетилен горит сильно коптящим пламенем. Однако в специально устроенных горелках он может гореть, не выделяя копоти и образуя пламя, испускающее яркий белый свет. В технике ацетилен применяется, главным образом, для автогенной сварки металлов, так как при горении выделяет большое количество тепла. Из ацетилена получают в настоящее время такие важные продукты, как уксусную кислоту и синтетический каучук.

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

Углерод образует с кислородом два главных окисла — угольный ангидрид, или углекислый газ,  $CO_2$  и окись углерода  $CO$ . Кроме них известны еще следующие окислы:  $C_3O_2$  и  $C_{12}O_9$ .

**152. Угольный ангидрид  $\text{CO}_2$  и угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .** Уголь —  
ный ангидрид, или углекислый газ, постоянно образуется в при —  
роде при всевозможных процессах гниения, при горении различ —  
ных углеродистых соединений, при дыхании. Кроме того, он **В**  
больших количествах выбрасывается при вулканических изверже —  
ниях, выделяется из трещин земли в вулканических местностях **Е Е**  
из воды многих источников (например Нарзан у нас на Кавказе) **У**.

В лабораториях угольный ангидрид обычно получают дей —  
ствием соляной кислоты на мрамор  $\text{CaCO}_3$ :



В технике большие количества  $\text{CO}_2$  получаются в качестве по —  
бочного продукта при выжигании извести:



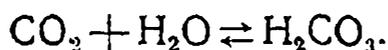
*Угольный ангидрид* при обыкновенных условиях — бесцветны **А**  
газ приблизительно в  $1\frac{1}{2}$  раза тяжелее воздуха, благодаря чем **У**  
его можно переливать, как жидкость, из одного сосуда в други **У**  
1 л угольного ангидрида при нормальных условиях весит 1,98 **В**.

Вода растворяет довольно значительные количества угольног **О**  
ангидрида. При  $20^\circ$  1 объем воды растворяет 0,88 объемов  $\text{CO}_2$  **У**  
а при  $0^\circ$  — 1,7 объема. Угольный ангидрид применяется, главны **М**  
образом, при получении соды по способу Сольвея (стр. 376) **У**  
и в свеклосахарной промышленности, а также для газирования **М**  
фруктовых и минеральных вод, вина, пива и других напитков.

Под давлением около 60 ат угольный ангидрид при обыкно —  
венной температуре превращается в жидкость. Жидкий угольн **У**  
ангидрид поступает в продажу в стальных цилиндрах. При выли —  
вании его из цилиндра поглощается вследствие испарения та **М**  
много тепла, что он превращается в твердую белую снегообраз —  
ную массу, которая, не плавясь, возгоняется при  $-79^\circ$ .

Твердый угольный ангидрид под названием «сухого льда» при —  
меняется для охлаждения перевозимых по железным дорогам **М**  
скоропортящихся продуктов, для производства и сохранения мо —  
роженого, а также во многих других случаях, когда требуется **У**  
получение низкой температуры.

Раствор угольного ангидрида в воде имеет слегка кислую **Е**  
вкус и обнаруживает слабокислую реакцию на лакмус, обусло **В**  
вленную присутствием в растворе небольших количеств угольн **О**  
кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Последняя образуется по следующей обратим **Е**  
реакции:



Исследованиями установлено, что равновесие этой реакц **Т Е**  
сильно смещено влево, так что не больше 1%  $\text{CO}_2$  превращает **У**  
при растворении в угольную кислоту.

Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  может существовать только в водн **О М**  
растворе. При нагревании раствора углекислый газ улетучивает **Е Т**  
ся, вышеуказанное равновесие смещается влево и, в конце ко **М**

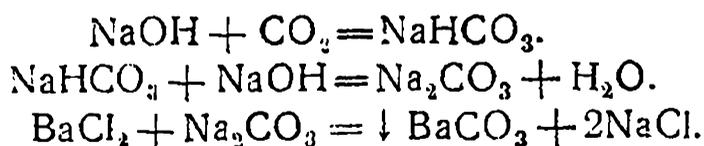
цов, остается чистая вода. Формула угольной кислоты установлена на основании анализа ее солей.

Угольная кислота принадлежит к очень слабым кислотам. В растворе она распадается, главным образом, на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3'$  и лишь в самом ничтожном количестве образует ионы  $\text{CO}_3''$ :



Как кислота двухосновная, угольная кислота образует два ряда солей — нормальные и кислые; нормальные соли называются карбонатами, кислые — гидрокарбонатами.

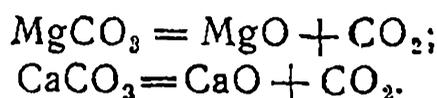
Соли угольной кислоты могут быть получены или действием углекислого газа на щелочи, или путем обменных реакций между растворимыми солями угольной кислоты и солями других кислот; например:



Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев дает только основные соли, примером которых может служить основной карбонат меди  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , образующий в природе минерал малахит. Карбонаты некоторых металлов, как, например, алюминия, нацело разлагаются водой с образованием гидрата окиси металла.

При действии кислот, даже таких слабых, как уксусная, все соли угольной кислоты разлагаются с выделением углекислого газа. Эта реакция очень характерна и часто служит для открытия карбонатов, так как выделение углекислого газа легко заметить по происходящему при этом шипению и испытанием горящей лучинкой.

Все соли угольной кислоты кроме солей щелочных металлов разлагаются также при более или менее сильном нагревании с выделением углекислого газа, причем в большинстве случаев получаются окислы соответствующих металлов; например:

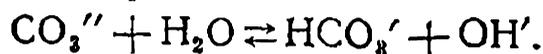


Гидрокарбонаты щелочных металлов при нагревании переходят в карбонаты:



Карбонаты калия, натрия и аммония, а также большинство гидрокарбонатов растворимы в воде, карбонаты других металлов не растворимы в воде.

Растворы карбонатов калия и натрия вследствие гидролиза имеют сильно щелочную реакцию:

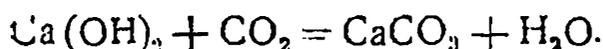


Этим объясняется, между прочим, их применение при стирке белья, так как щелочи способствуют удалению жиров с грязной

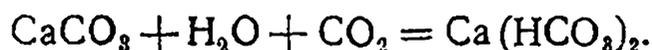
беля. По той же причине настой золы на воде называется «щелоком» (от слова щелочь).

Из солей угольной кислоты в природе чрезвычайно распространен карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ . Он встречается в различных видах: известняк, мел, мрамор — все это лишь разновидности карбоната кальция. Эта же соль содержится почти во всякой почве.

Карбонат кальция не растворим в воде. Помутнение известковой воды при пропускании в нее углекислого газа происходит вследствие образования карбоната кальция:



Однако если долгое время пропускать сквозь известковую воду углекислый газ, то мутная вначале жидкость постепенно светлеет и, наконец, становится совершенно прозрачной. Растворение происходит вследствие образования кислой соли — гидрокарбоната кальция:



Гидрокарбонат кальция — вещество непрочное. Он легко разлагается снова с выделением углекислого газа и образованием нормальной соли при кипячении раствора или просто при продолжительном стоянии раствора на воздухе.

Растворимостью гидрокарбоната кальция в воде объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. Дождевая вода, содержащая углекислый газ, просачиваясь сквозь почву и особенно сквозь пласты известняка, растворяет карбонат кальция и уносит его с собой в виде гидрокарбоната в ручьи, реки и моря. Отсюда он попадает в организмы морских животных и идет на построение их скелетов или, теряя углекислый газ, снова превращается в  $\text{CaCO}_3$  и отлагается в виде пластов. Таким образом речная вода, а в особенности вода различных ключей и источников, всегда содержит в растворе гидрокарбонат кальция.

Кроме карбоната кальция в природе встречается в больших количествах карбонат магния  $\text{MgCO}_3$ , известный под названием магнезита. Некоторые другие карбонаты являются ценными рудами и служат для добывания металлов (например шпатовый железняк  $\text{FeCO}_3$ , галмей  $\text{ZnCO}_3$  и другие).

В технике и домашнем обиходе разнообразное применение имеют карбонаты и гидрокарбонаты натрия и калия.

Карбонат натрия, или сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является одним из главных продуктов основной химической промышленности. В огромных количествах потребляется она стекольной и мыловаренной промышленностью, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной и др., а также служит для получения различных других солей натрия. Применение соды в домашнем обиходе общеизвестно.

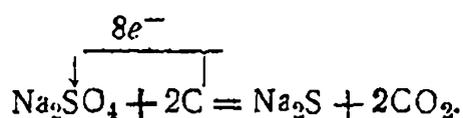
До конца XVIII в. вся сода, применявшаяся в промышленности, получалась исключительно из природных источников, каковыми являлись естественные отложения карбоната натрия, встре-

чающиеся в Египте и некоторых других местах, зола морских водорослей и растений, произрастающих на солончаковой почве, и содовые озера. В 1775 г. ввиду недостатка щелочей во Франции французская академия наук назначила премию за изобретение наилучшего способа получения соды из поваренной соли. Однако прошло еще 16 лет, прежде чем заинтересовавшийся этим вопросом французский врач Н и к о л а й Л е б л а н разработал экономически выгодный способ получения соды и в 1791 г. осуществил его в производственном масштабе. С тех пор началось искусственное получение соды.

*Способ Леблана* в основном сводится к следующим процессам. Сначала поваренная соль действием серной кислоты превращается в сульфат натрия:



Сульфат натрия смешивают с известняком и углем и подвергают прокаливанию. Уголь восстанавливает сульфат в сульфид натрия:



Сульфид же натрия вступает в реакцию с известняком, образуя сульфид кальция CaS и соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



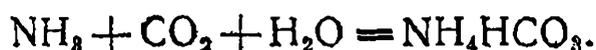
Полученный сплав, состоящий из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CaS, избытка угля и извести, обрабатывают водой для растворения карбоната натрия. Присутствие избытка извести препятствует гидролизу сульфида кальция и превращению его в растворимую кислую соль  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ , позволяя, таким образом, полностью извлечь карбонат натрия из сплава. Раствор карбоната сгущают выпариванием до начала кристаллизации. При низкой температуре образуются легко выветривающиеся на воздухе кристаллы декагидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , при более высокой температуре выкристаллизовывается моногидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Побочными продуктами при получении соды по Леблану являются: а) хлористый водород, который в первое время просто выпускался на воздух, теперь же используется для получения соляной кислоты; б) сульфид кальция, содержащий серу из сравнительно дорогой серной кислоты и сам по себе не имеющий применения.

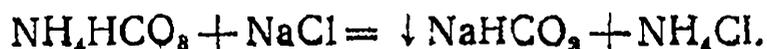
В 60-х годах XIX века бельгийский инженер С о л ь в е й предложил новый, аммиачный способ получения соды из поваренной соли.

*Способ Сольвея* основан на образовании гидрокарбоната натрия при реакции между поваренной солью и гидрокарбонатом аммония в водном растворе.

В технике эта реакция осуществляется следующим образом: концентрированный раствор поваренной соли насыщают при охлаждении аммиаком, а затем пропускают в него под давлением углекислый газ, получаемый обжигом известняка. Взаимодействуя между собою, аммиак, углекислый газ и вода образуют гидрокарбонат аммония:



Гидрокарбонат аммония вступает в обменную реакцию с поваренной солью и дает хлорид аммония и гидрокарбонат натрия:



Течение этой реакции обусловлено тем, что гидрокарбонат натрия трудно растворим в холодной воде и выделяется в виде осадка, который может быть отделен фильтрованием.

При прокаливании гидрокарбонат натрия разлагается на нормальную соль, воду и углекислый газ, который вновь поступает в производство:



Из раствора, содержащего хлорид аммония, нагреванием его с известью получают обратно аммиак (стр. 322). Таким образом при сольвеевском способе получения соды единственным отходом производства является  $\text{CaCl}_2$ , остающийся в растворе после выделения аммиака и имеющий очень ограниченное применение.

Полученная по способу Сольвея сода не содержит кристаллизационной воды и называется кальцинированной содой.

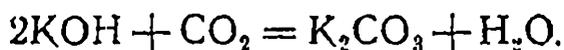
Часть гидрокарбоната натрия тоже поступает в продажу. Он применяется в медицине (так называемая «питьевая сода») и в кулинарии вместо дрожжей.

В настоящее время способ Сольвея полностью вытеснил из употребления способ Леблана. Главное преимущество его перед способом Леблана заключается в малом расходе топлива.

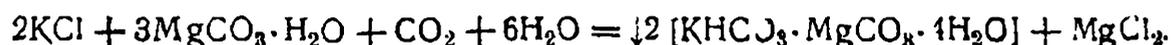
Мировое производство соды составляло в 1939 г. около 6 млн. т. Продукция СССР к 1941 г. превышала 0,5 млн. т в год.

*Карбонат калия, или поташ*  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В прежние время поташ получали исключительно из золы растений, выщелачивая ее водой и выпаривая полученный раствор. Теперь поташ получается в промышленности главным образом двумя методами: а) действием углекислого газа на едкое кали и б) так называемым *стассфуртским методом*.

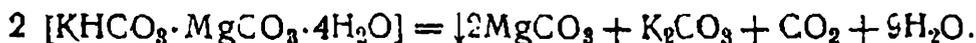
При производстве поташа первым из этих методов в раствор едкого кали, получаемый путем электролиза раствора  $\text{KCl}$  (см. стр. 477), пропускают углекислый газ:



*Стассфуртский метод* основан на трудной растворимости двойной соли гидрокарбоната калия и карбоната магния  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . По этому методу углекислый газ пропускают в раствор  $\text{KCl}$ , в котором находится во взвешенном состоянии родный карбонат магния. Протекающая реакция может быть выражена уравнением:



Образующуюся двойную соль отделяют от раствора, содержащего  $\text{MgCl}_2$ , и разлагают нагреванием с водой под давлением:



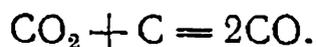
Карбонат магния выпадает в осадок, а в растворе остается только поташ.

Поташ представляет собой белое порошкообразное вещество, расплывающееся во влажном воздухе и легко растворимое в воде. Применяется он, как и сода, в мыловаренном производстве, в стеклоделии для получения тугоплавкого стекла, в фотографии и т. д.

**153. Окись углерода CO.** Окись углерода — бесцветный, ядовитый газ, сгущающийся в жидкость только при  $-191,5^{\circ}$  и затвердевающий при  $-205^{\circ}$ . Окись углерода немного легче воздуха, 1 л ее весит при нормальных условиях 1,25 г.

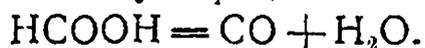
В воде окись углерода растворима очень мало и не вступает с ней в химическое взаимодействие, вследствие чего обычно рассматривается как безразличный окисел.

Образование окиси углерода происходит в тех случаях, когда уголь или углеродистые соединения сгорают при недостатке кислорода в условиях высокой температуры (при низких температурах образуется углекислый газ). Окись углерода образуется также при соприкосновении углекислого газа с раскаленным углем по уравнению:



Окись углерода всегда содержится в большем или меньшем количестве в дыме, образуемом горящим деревом, в отработанных газах различных топок, в выхлопных газах моторов и т. п.

Чистую окись углерода обычно получают в лабораториях, прибавляя понемногу муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$  к нагретой серной кислоте. Последняя отнимает от муравьиной кислоты элементы воды, выделяя окись углерода:



В силу этой реакции некоторые считают окись углерода ангидридом муравьиной кислоты. Хотя сама муравьиная кислота не может быть получена непосредственно из окиси углерода и воды, но соли ее образуются при взаимодействии едких щелочей с окисью углерода при  $150-200^{\circ}$ :

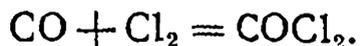


На воздухе окись углерода горит голубоватым пламенем, превращаясь в углекислый газ:



Так как при горении окиси углерода выделяется большое количество тепла, то она применяется в технике в смеси с другими газами в качестве газообразного топлива. В частности, светильный газ тоже содержит около 8% окиси углерода.

На солнечном свете или в присутствии активированного угля (катализатор) окись углерода непосредственно соединяется с хлором, образуя чрезвычайно ядовитый газ — *фосген*:



Фосген широко применялся во время мировой войны 1914—1918 гг. в качестве боевого отравляющего вещества.

При повышенной температуре окись углерода является хорошим восстановителем и как таковой играет важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их окислов.

Окись углерода очень ядовита и особенно опасна тем, что не имеет никакого запаха; поэтому отравление ею может произойти совершенно незаметно вплоть до момента потери сознания.

Ядовитое действие окиси углерода, известное под названием угара, объясняется тем, что она легко соединяется с гемоглобином красных кровяных шариков и делает их неспособными поглощать кислород. При вдыхании свежего воздуха это соединение постепенно разрушается и гемоглобин восстанавливает свою способность поглощать кислород.

154. Соединения углерода с серой, хлором и азотом. Из соединений углерода с названными элементами большое практическое значение имеют: сероуглерод  $CS_2$ , тетрахлорид углерода  $CCl_4$  и синильная кислота  $HCN$ .

*Сероуглерод*  $CS_2$  получается пропусканием паров серы сквозь раскаленный уголь. Это — бесцветная, сильно преломляющая свет летучая жидкость, кипящая при  $46^\circ$  и в чистом виде обладающая эфирным запахом. При долгом хранении сероуглерод желтеет и приобретает противный запах.

Сероуглерод ядовит и легко воспламеняется, вследствие чего при работах с ним необходима осторожность. В нем легко растворяются сера, фосфор, йод, различные жиры и смолистые вещества. Поэтому сероуглерод часто применяется для извлечения масел из семян. Большие количества сероуглерода расходуются на борьбу с различными вредителями, но главная масса сероуглерода идет на приготовление вискозы, служащей для выработки одного из видов искусственного шелка.

*Тетрахлорид углерода*  $CCl_4$  представляет собой летучую жидкость с характерным запахом, кипящую при  $76,6^\circ$ ; его готовят действием хлора на сероуглерод:



Тетрахлорид углерода является прекрасным растворителем, имеющим то преимущество перед сероуглеродом, что он негорюч и, следовательно, совершенно не огнеопасен.

*Синильная кислота*  $HCN$ . При температуре вольтовой дуги углерод может непосредственно соединиться с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ *циан*, или *синерод*, молекулярный вес которого соответствует формуле  $C_2N_2$ . По своим химическим свойствам циан имеет некоторое сходство с галогенами. Подобно им он образует соединение с водородом  $HCN$ , обладающее кислотными свойствами и получившее название цианистоводородной или синильной кислоты.

Синильная кислота  $HCN$  — бесцветная, очень летучая жидкость, кипящая при  $26,5^\circ$  и обладающая характерным запахом горького миндаля. Обычно она получается действием серной кислоты на ее соли, например на  $KCN$ :



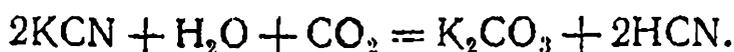
Синильная кислота является очень слабой кислотой и в водном растворе только в незначительной степени диссоциирует на ионы ( $K = 4,7 \cdot 10^{-10}$ ).

Синильная кислота — один из самых сильных ядов, даже в ничтожных дозах (меньше 0,05 г) действующий смертельно.

Свободная синильная кислота находит применение в сельском хозяйстве как одно из лучших насекомоубивающих средств. Однако обращение с синильной кислотой ввиду чрезвычайной ее ядовитости требует большой осторожности.

Соли синильной кислоты называются цианистыми металлами, или цианидами. В практическом отношении особенно важны цианиды щелочных металлов — калия и натрия, получаемые различными способами, например накаливанием смеси кокса и соды в атмосфере азота. Наибольшей известностью пользуется цианид калия (цианистый калий).

Цианид калия KCN — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Цианид калия почти так же ядовит, как и сама синильная кислота. На воздухе под действием углекислого газа он довольно быстро разлагается, выделяя синильную кислоту и превращаясь в поташ:



Как соль очень слабой кислоты цианид калия в растворе сильно подвергается гидролизу:



Поэтому раствор его имеет щелочную реакцию и сильно пахнет синильной кислотой.

Аналогичные свойства имеет и цианид натрия.

Цианиды калия и натрия обладают способностью растворять в присутствии кислорода воздуха золото и серебро. На этом основано их применение для извлечения указанных металлов из руд. Кроме того, они применяются для получения синильной кислоты, при гальваническом золочении и серебрении, в фотографии и т. п.

155. Термохимия. Энергия при химических превращениях, как известно, может выделяться или поглощаться в различных формах — тепловой, световой, электрической и т. д. В химии обычно приходится иметь дело с тепловой формой энергии. Количественное изучение тепловых изменений, сопровождающих химические реакции, составляет задачу специального раздела химии, называемого термохимией.

При измерении тепловых эффектов химических реакций пользуются различного устройства калориметрами. В наиболее общем типе калориметра реакция проводится в реакционной камере, погруженной в сосуд с точно взвешенным количеством воды. Выделяющееся тепло передается воде, температура которой измеряется чувствительным термометром. Произведение из повышения температуры

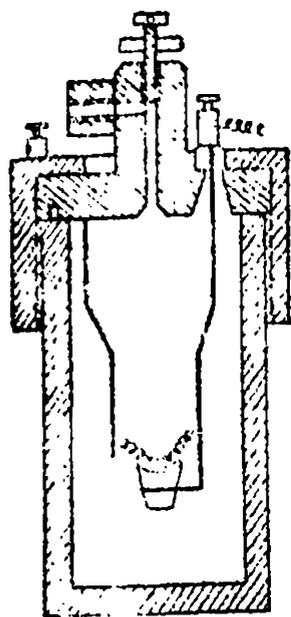


Рис. 115. Калориметрическая бомба.

на теплоемкость воды и калориметра служит мерой выделившегося при реакции тепла.

В практическом отношении особенно важным является определение количества тепла, выделяющегося при сжигании различных веществ. Эти определения производятся при помощи так называемой калориметрической бомбы, представляющей собой закрытый сосуд, изготовленный из прочной стали и способный выдержать давление в несколько десятков атмосфер (рис. 115). Бомба помещается в калориметр, содержащий взвешенное количество воды. Сжигаемое вещество вносят в бомбу, наполняют последнюю кислородом под давлением и вызывают реакцию с помощью электрического запала. Количество выделившегося тепла определяется по повышению температуры воды в калориметре.

Первые количественные термохимические расчеты были произведены в конце XVII в. знаменитыми французскими учеными Лавуазье и Лапласом. Они установили следующий основной принцип термохимии:

*При разложении сложного вещества на простые поглощается (или выделяется) столько же тепла, сколько выделилось (или поглотилось) при его образовании из простых веществ (закон Лавуазье-Лапласа).*

В настоящее время этот закон можно рассматривать как прямое следствие из закона сохранения энергии. В самом деле, если бы при разложении сложного вещества затрачивалось меньше тепла, чем его выделяется при образовании того же вещества, то, заставив сперва простые вещества соединиться, а затем разложив образовавшееся соединение, мы получили бы некоторый излишек тепла из ничего, а этого по закону сохранения энергии не может быть. Отсюда понятно, что чем больше тепла выделяется при образовании химического соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому экзотермические соединения, т. е. соединения, образовавшиеся с выделением тепла, более прочны и труднее разлагаются, чем эндотермические, при образовании которых происходило поглощение тепла.

Второй принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, известен под названием закона Гесса и может быть формулирован так:

*Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий процесса.*

Этот закон установлен русским химиком Гессом в 1840 г. Поясним его примером.

Разбавленный раствор сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  можно приготовить из серной кислоты, едкого натра и воды различными способами, например: 1) смешать разведенный раствор, содержащий 2 граммоллекулы  $\text{NaOH}$ , с раствором, содержащим 1 граммоллекулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) к раствору, содержащему 1 граммоллекулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавить раствор, содержащий 1 граммоллекулу  $\text{NaOH}$ , и таким образом получить сперва раствор кислой соли  $\text{NaHSO}_4$ , затем к раствору кислой соли прибавить раствор 2-й граммоллекулы  $\text{NaOH}$ .

Тепловые эффекты происходящих в этих двух случаях реакций таковы:

1-й способ:



2-й способ:



Всего . . . 31,4 ккал

Таким образом, общее количество тепла, выделившегося при образовании 1 граммолекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в обоих случаях одинаково, хотя во втором случае реакция протекала в две стадии.

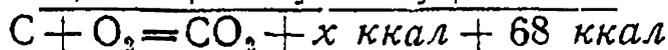
Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда они почему-либо не могут быть измерены непосредственно. Обычный прием, применяемый при таких расчетах, заключается в разбивке сложной реакции на отдельные стадии. Вычисление искомого теплового эффекта основано на том, что общее количество тепла, выделяемого (или поглощаемого) при данной реакции, есть алгебраическая сумма количеств тепла, выделяемых (или поглощаемых) при последовательных стадиях реакции. При расчетах нужно всегда помнить, что теплота образования сложного вещества из простых веществ равна его теплоте разложения, взятой с обратным знаком.

Хорошим примером применения закона Гесса может служить вычисление теплоты образования окиси углерода из простых веществ — угля и кислорода. Тепловой эффект этой реакции не может быть определен непосредственно из опыта, так как уголь, сгорая, превращается в углекислый газ, а не в окись углерода. Но его можно рассчитать, зная теплоту образования углекислого газа из угля и кислорода (97,7 ккал) и теплоту сгорания окиси углерода (68 ккал).

Реакция горения угля выражается следующим термохимическим уравнением:



Разбиваем эту реакцию на стадии, допуская, что сперва уголь сгорает в окись углерода, а затем окись углерода сгорает в углекислый газ. Пишем уравнения для отдельных стадий реакции и складываем их:



Сравнивая полученное уравнение с написанным выше, находим:

$$x + 68 = 97,7$$

$$x = 29,7 \text{ ккал}$$

<sup>1</sup> Символ (aq) означает, что данное вещество взято в виде водного раствора.

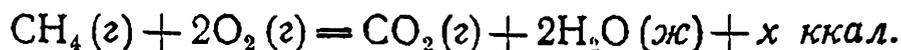
Следовательно, теплота образования окиси углерода из угля и кислорода равна 29,7 ккал.

Полученный результат очень интересен. Он показывает, что присоединение второго атома кислорода к атому углерода сопровождается выделением гораздо большего количества тепла, чем присоединение первого атома. Это можно объяснить тем, что при окислении углерода прежде всего нужно разрушить связь между атомами углерода. На эту работу затрачивается большая часть той энергии, которая освобождается при соединении атома углерода с первым атомом кислорода, и лишь остающаяся энергия выделяется в виде тепла.

Так как при сгорании угля в окись углерода выделяется лишь немногим больше  $\frac{1}{4}$  того количества тепла, которое дает полное сгорание угля, то отсюда понятна постоянная забота техники о полном сгорании топлива. Присутствие СО в выпускаемых на воздух дымовых газах указывало бы на потерю почти  $\frac{3}{4}$  той энергии, которая содержалась в сгоревшем угле.

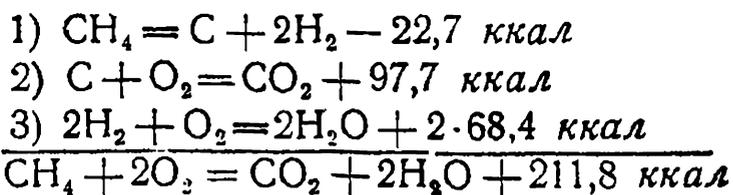
Для усвоения термохимических расчетов вычислим еще тепловой эффект реакции горения метана  $\text{CH}_4$ , исходя из следующих данных: теплота образования метана равна 22,7 ккал, теплота образования воды 68,4 ккал и теплота образования  $\text{CO}_2$  97,7 ккал.

Составляем уравнение реакции горения метана, обозначая искомым тепловой эффект через  $x$ :



Разбиваем реакцию на стадии. Мы можем себе представить, что сперва метан разлагается на водород и уголь, затем уголь и водород соединяются с кислородом, образуя воду и углекислый газ.

Учитывая, что теплота образования метана равна 22,7 ккал и, следовательно, при разложении его столько же тепла должно поглощаться, составляем уравнения для отдельных стадий реакции и суммируем их:

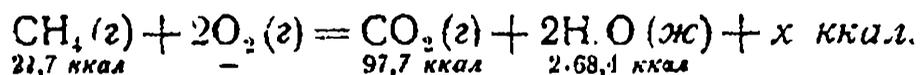


Разобранный нами пример вычисления теплового эффекта реакции является иллюстрацией следующего общего положения, вытекающего из закона Гесса:

*Тепловой эффект химической реакции равняется сумме теплот образования получающихся веществ без суммы теплот образования исчезающих веществ.*

Это положение позволяет очень упростить многие термохимические расчеты. Так, например, последнюю задачу можно решить следующим образом. Составив уравнение реакции горения метана:

и обозначив в нем искомый тепловой эффект через  $x$ , подписываем под формулами веществ их теплоты образования:



Отсюда

$$x = 97,7 + 2 \cdot 68,4 - 22,7 = 211,8 \text{ ккал.}$$

156. **Топливо и его виды.** Аморфный углерод в виде древесного угля и кокса, каменный уголь, а также многочисленные соединения углерода играют важнейшую роль в современной жизни как источники получения различных видов энергии. При сгорании угля и углеродистых соединений выделяется тепло, которое частью используется нами как таковое для отопления, изготовления пищи и для очень многих производственных процессов, требующих притока тепла извне. Но большая часть получаемого от сжигания топлива тепла трансформируется в другие виды энергии и затрачивается на совершение механической работы.

Правда, для приведения в движение различных машин мы пользуемся кроме тепловой энергии также энергией падающей воды («белый уголь») и энергией ветра, есть также попытки непосредственного использования энергии солнечных лучей, но все эти виды энергии составляют лишь незначительную долю той энергии, которая получается от сжигания топлива.

Основными видами топлива, потребляемого в производстве, являются: ископаемый уголь, торф, дрова и нефть. Все другие горючие материалы имеют пока лишь второстепенное значение.

**Ископаемый уголь** образует важнейшую энергетическую базу нашей промышленности. На его долю приходится около 60% всего тепла, получаемого от сжигания топлива.

**Ископаемый уголь** представляет собой остатки растительного мира, существовавшего на нашей планете в давно минувшие периоды ее жизни. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом.

Различают три главных вида ископаемых углей:

1. **Антрацит** — самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95% углерода. Загорается с трудом и при горении дает очень много тепла.

2. **Каменный уголь** — плотное черное вещество. Содержит 75—90% углерода.

3. **Бурый уголь** содержит меньше углерода, чем предыдущие, около 65—70%. Имеет бурый цвет. На нем в большинстве случаев ясно видна структура дерева, из которого он образовался.

Общие мировые геологические запасы ископаемого угля оцениваются по данным геологической разведки на 1937 г. в 7900 млрд. т, причем возможность нахождения новых запасов далеко не исчерпана. Мировая добыча угля за 1940 г. составляла 1,2 млрд. т.

По запасам угля СССР занимает второе место в мире, уступая только США.

Однако как ни велики запасы угля в СССР, все же ввиду быстро растущей потребности в топливе они требуют экономного использования. Поэтому в последнее время всюду, где возможно, аменный уголь заменяется торфом.

*Торф* является первой стадией образования ископаемых углей. Он образуется в огромных количествах на дне болот из отмирающих частей болотных мхов. По разведанным запасам торфа СССР самая богатая страна в мире. Содержание углерода в торфе не превышает 65%. Главным недостатком торфа как топлива является большой процент золы, остающейся при горении.

*Дрова* занимают второстепенное место в общем балансе топлива. В последние годы применение дров в промышленности постепенно уменьшается, так как представляется более целесообразным использовать древесину для различных других целей.

*Нефть* как топливо получила громадное значение с тех пор, как в конце XIX в. инженером Дизелем был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на нефти и позволяющий использовать гораздо больший процент тепла, выделяющегося при сгорании топлива, чем паровая машина.

Нефть доставляет горючее для тракторов, автомобилей, аэропланов и т. д.

Мировые запасы нефти исчисляются в настоящее время в 2 млрд. т. Первое место в мире по запасам нефти занимает Советский Союз. На его долю приходится более половины всего количества нефти.

Мировая добыча нефти за 1942 г. составила около 278 млн. т. Из них в США получено 187 млн. т, в Венесуэле 22 млн. т, в Иране 10 млн. т, в Мексике 5,4 млн. т, в Румынии 5,1 млн. т.

Одинаковые количества топлива дают при сжигании различные количества тепла. Поэтому для оценки качества топлива определяют его теплотворную способность, т. е. наибольшее количество тепла, выделяющееся при полном сгорании кг топлива. В состав различных видов топлива входят в основном три элемента — углерод, водород и кислород. В общем, чем выше содержание углерода и водорода в топливе и чем меньше содержание кислорода, тем больше теплотворная способность топлива<sup>1</sup>.

В табл. 39 приведен средний состав органической массы различных видов топлива и их теплотворная способность.

**157. Газообразное топливо.** Для многих производств существенное значение имеет не только теплотворная способность топлива, но и та наивысшая температура, которую можно получить, сжигая топливо. Эта температура называется пиротрическим эффектом горения и помимо теплотвор-

---

<sup>1</sup> Ввиду неравноценности различных видов топлива в тепловом отношении запасы их часто выражают в тоннах «условного топлива», теплотворная способность которого принимается равной 7000 ккал/кг. Так, например, 1 т нефти эквивалентна  $11000/7000 = 1,57$  т условного топлива, 1 т торфа эквивалентна  $500/7000 = 0,78$  т условного топлива и т. д.

## Элементарный состав различных видов топлива

Топливо	Содержание в %			Теплотворная способность в ккал/кг
	С	Н	О (N, S)	
Дерево сухое . . . . .	50	6	44	4 100
Торф сухой . . . . .	60	5,9	34,1	5 500
Бурый уголь . . . . .	67	5,2	27,8	6 500
Каменный уголь . . . . .	88,4	5,6	6,0	8 300
Антрацит . . . . .	94,1	3,4	2,5	8 800
Древесный уголь . . . . .	100	—	—	8 080
Нефть . . . . .	85,5	14,2	0,3	11 000

ной способности топлива в значительной мере зависит от агрегатного состояния последнего.

Опыт показывает, что для полного сжигания твердого топлива нужно вводить в печь, где оно горит, приблизительно в  $1\frac{1}{2}$  раза больше воздуха, чем требуется теоретически для его сжигания. Этот избыток воздуха, отнимая часть выделяющегося тепла, сильно понижает пирометрический эффект горения.

Более высокого пирометрического эффекта можно достигнуть сжиганием жидкого топлива, например нефти. Нефть при сжигании распыляется с помощью особых пульверизаторов, так называемых форсунок, благодаря чему она хорошо перемешивается с воздухом и не требует такого избытка последнего, как твердое топливо.

Но вполне перемешать с воздухом можно только газообразное топливо, почему оно и сгорает при почти теоретическом количестве воздуха и дает наивысший пирометрический эффект.

Другим важным преимуществом газообразного топлива является возможность использовать тепло образующихся продуктов горения на предварительное нагревание горючего газа и смешиваемого с ним воздуха, что еще больше повышает развиваемую при горении температуру.

Такое использование тепла раскаленных продуктов горения осуществляется в так называемой регенеративной печи, изобретенной Сименсом в 1862 г. Схема этой печи изображена на рис. 116. Она состоит из четырех камер-регенераторов, заполненных огнеупорным кирпичом, сложенным в клетку. Через трубопровод *A* в регенератор *IV* входит воздух, а в регенератор *III* — через трубопроводы *B* и *E* — горючий газ. Оба газа смешиваются под сводом печи и здесь сгорают. Продукты горения проходят через регенераторы *I* и *II* и своим теплом нагревают находящиеся здесь кирпичи. Охлажденные газы удаляются через *C* в дымовую трубу. При повороте клапанов *DD* в положение, отмеченное на чертеже пунктиром, направление газов меняется: теперь воздух и горючий газ поступают в регенераторы *I* и *II*, здесь предварительно нагреваются, а продукты горения уходят через регенераторы *III* и *IV*.

В регенеративных печах температура может достигать  $1800^{\circ}$ . В таких печах легко плавятся не только железо и сталь, но даже платина.

Понятно, что на превращение твердого топлива в горючие газы приходится расходовать часть самого топлива. Расчет показывает, что при этом теряется около  $\frac{1}{3}$  того тепла, которое, вообще, может дать топливо. Однако эта потеря вполне окупается высокой температурой, развивающейся при сжигании полученных газов,

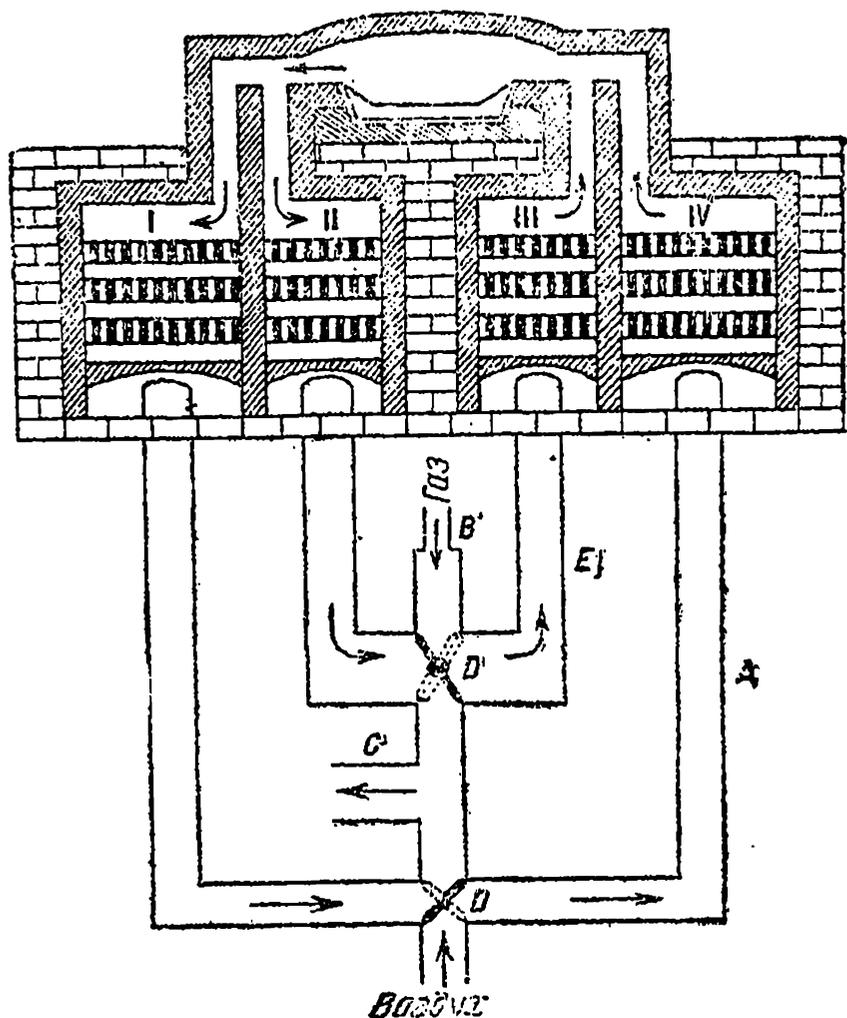


Рис. 116. Регенеративная печь Сименса.

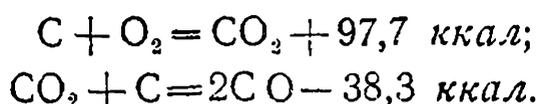
особенно если принять во внимание, что для получения их можно использовать такие материалы, как торф, низшие сорта угля, и пр., которые не могут дать сколько-нибудь высокой температуры в обыкновенных печах.

Главнейшими видами газообразного топлива являются: воздушный, или генераторный газ, водяной газ и каменноугольный светильный газ.

*Воздушный газ* получается при продувании воздуха сквозь слой накаливаемого угля. Процесс этот ведется в высоких цилиндрических печах, называемых генераторами (рис. 117). Сверху в генератор забрасывается топливо, например уголь, а снизу поступает воздух. При горении угля в нижней части генератора образуется углекислый газ, который поднимается кверху и восстанавливается накаливаемым углем в окись углерода; последняя вместе с невошед-

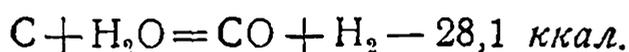
шим в реакцию азотом воздуха выходит из печи через отверстие, находящееся в боковой стенке генератора. Смесь этих двух газов, теоретически содержащая на 1 объем окиси углерода 2 объема азота (или точнее 34,7% CO и 65,3% N<sub>2</sub>), и носит название воздушного газа. Технический воздушный газ всегда содержит еще небольшое количество углекислого газа (2,5—5%).

Протекающие в генераторе реакции выражаются следующими уравнениями:



Так как при первой реакции освобождается больше тепла, чем его поглощается при второй, то в общем получается избыток тепла, благодаря которому уголь в генераторе все время поддерживается в накаливаемом состоянии.

Водяной газ образуется при пропускании сквозь слой накаливаемого угля водяных паров:



Как видно из уравнения реакции, он состоит из равных объемов окиси углерода и водорода. Поскольку обе составные части являются горючими, водяной газ дает при сжигании более высокую температуру, чем воздушный.

Так как образование водяного газа сопровождается поглощением тепла, то при пропускании водяного пара уголь в генераторе быстро охлаждается. Поэтому получение водяного газа обычно чередуют с получением воздушного газа, чтобы поддерживать уголь в раскаленном состоянии.

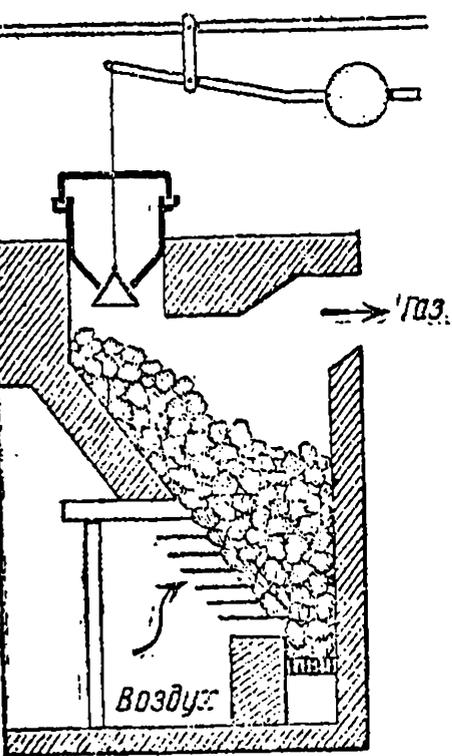


Рис. 117. Генератор.

Водяной газ не только применяется в качестве газообразного топлива, но и служит очень важным сырьем, из которого получается водород при производстве синтетического аммиака (см. стр. 162).

В последнее время в технику начинает внедряться способ непрерывного получения газа, очень близкого по составу к водяному, путем пропускания сквозь генератор смеси водяного пара и кислорода.

Светильным газом называется горючий газ, получаемый при сухой перегонке каменного угля и в огромных количествах потребляемый для нагревания в лабораториях и в домашнем обиходе, а также для освещения улиц.

На рис. 118 изображена схема получения светильного газа на Московском газовом заводе.

Каменный уголь насыпается в длинные вертикальные реторты *A*, находящиеся в особых печах и нагреваемые примерно до 1200° горящим воздушным газом, получаемым из генератора *B*. Образующиеся в ретортах газы выходят по трубопроводам, оканчивающимся под водой в так называемой гидравлике *C*, а в ретортах остается твердый продукт сухой перегонки — кокс. Из гидравлики уже несколько охлажденный газ поступает в воздушный холодильник *D*, состоящий из двух цилиндров, вставленных один в другой. Проходя между стенками цилиндров, газ охлаждается наружным воздухом. Дальнейшее охлаждение происходит в водяном холодильнике *E*, внутри которого по железным трубам циркулирует вода. Здесь температура газа падает до 25—30°.

В холодильниках и отчасти в гидравлике конденсируются труднолетучие продукты сухой перегонки, образующие каменноугольную, или газовую смолу, а также водяные пары, выходящие из реторт вместе с газом. Конденсационная вода растворяет примешанный к газу аммиак и таким образом получается аммиачная вода, из которой добывают аммиак.

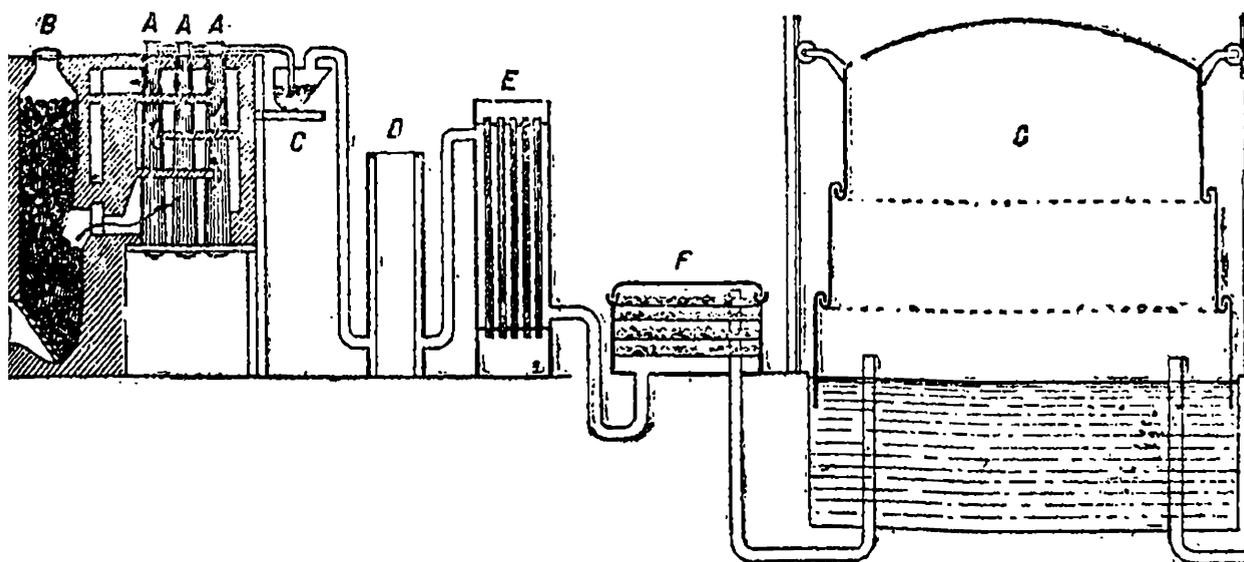


Рис. 118. Схема получения светильного газа.

После холодильников газ проходит через целый ряд очистительных приборов, из которых на схеме указан лишь последний *F*, и, освобожденный от всех лишних и вредных примесей, собирается под огромным железным колоколом *G*, плавающим в бассейне с водой и носящим название газгольдера. Из газгольдера газ направляется по трубопроводам к потребителям.

Светильный газ есть смесь различных горючих газов. Хотя состав его колеблется в зависимости от исходного материала, но, в среднем, может быть выражен следующими цифрами:

Водорода . . . . .	50%
Метана . . . . .	35%
Окси углерода . . . . .	8%
Других углеводородов . . . . .	4%
Бесполезных примесей (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ) . . . . .	3%

Содержание в светильном газе значительного количества окиси углерода делает его очень ядовитым. Поэтому обращение со светильным газом требует осторожности. Необходимо тщательно следить, чтобы не происходило утечки газа. Газовые краны, когда газ не горит, всегда должны быть наглухо закрыты.

*Подземная газификация угля.* За последние 10—15 лет перед Отечественной войной в СССР была проведена огромная работа по осуществлению идеи подземной газификации угля, т. е.

сжигания угля для получения газа непосредственно на месте залегания угля.

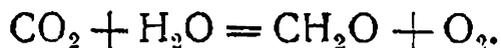
Впервые мысль о возможности управлять подземным горением углей так, чтобы получался генераторный газ, была высказана Д. И. Менделеевым в 1888 г., когда он наблюдал в Донецком бассейне пожары каменноугольных пластов. С 1910 по 1915 г. над разрешением проблемы подземной газификации углей работал английский химик Рамзай, указавший пути ее технического осуществления. Но только в СССР эта революционная идея, горячо поддерживавшаяся Лениным, стала претворяться в жизнь. Проведенные в Донецком, Подмосковном и Кузнецком бассейнах многочисленные опыты привели к положительным результатам, и в настоящее время сложная проблема подземной газификации углей близка к осуществлению в широком промышленном масштабе.

158. **Круговорот углерода в природе.** При сжигании различных видов топлива и вообще при горении органических веществ, а также при гниении остатков растений и животных весь содержащийся в них углерод переходит, в конце концов, в углекислый газ — вещество, не способное уже больше гореть, лишенное той энергии, которая заключалась в органических веществах.

Если, несмотря на горение, в природе все-таки существуют органические вещества, существуют животные и растения, то очевидно где-то должен происходить процесс, обратный горению, при котором из углекислого газа вновь образуются органические вещества.

Этот процесс, как известно, совершается в растениях, в их листьях, в тех зеленых крупинках, которым листья обязаны своим цветом и которые называются хлорофилловыми зернами.

Растения, как показал еще П р и с т л и, поглощают из воздуха углекислый газ, выделяя обратно в атмосферу такой же объем кислорода. В присутствии хлорофилла углекислый газ взаимодействует с водой, превращаясь в более сложные углеродистые соединения. Как именно происходят эти превращения, еще не выяснено. Предполагают, что сперва из углекислого газа и воды получается муравьиный альдегид по уравнению:



Затем муравьиный альдегид образует глюкозу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , крахмал  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$  и все те бесконечно разнообразные вещества, из которых построены тела растений и которые служат пищей животным и главным источником энергии, потребляемой человеком.

Таким образом в природе происходит круговорот углерода: углекислый газ поглощается из атмосферы растениями и превращается в органические вещества; эти вещества при горении, гниении и дыхании животных разрушаются, углерод в виде углекислого газа снова поступает в атмосферу, откуда его опять извлекают растения, и т. д. (рис. 119).

Однако превращение углекислого газа в органические соединения не может происходить иначе, как с поглощением энергии

извне. Источником этой энергии является солнце. Солнечные лучи, падающие на зеленые растения, поглощаются в их клеточках хлорофилловыми зернами и вызывают те процессы, о которых мы говорили выше. Действительно, все опыты и наблюдения над этим явлением приводят к заключению, что оно совершается только в зеленых частях растений и только на свету.

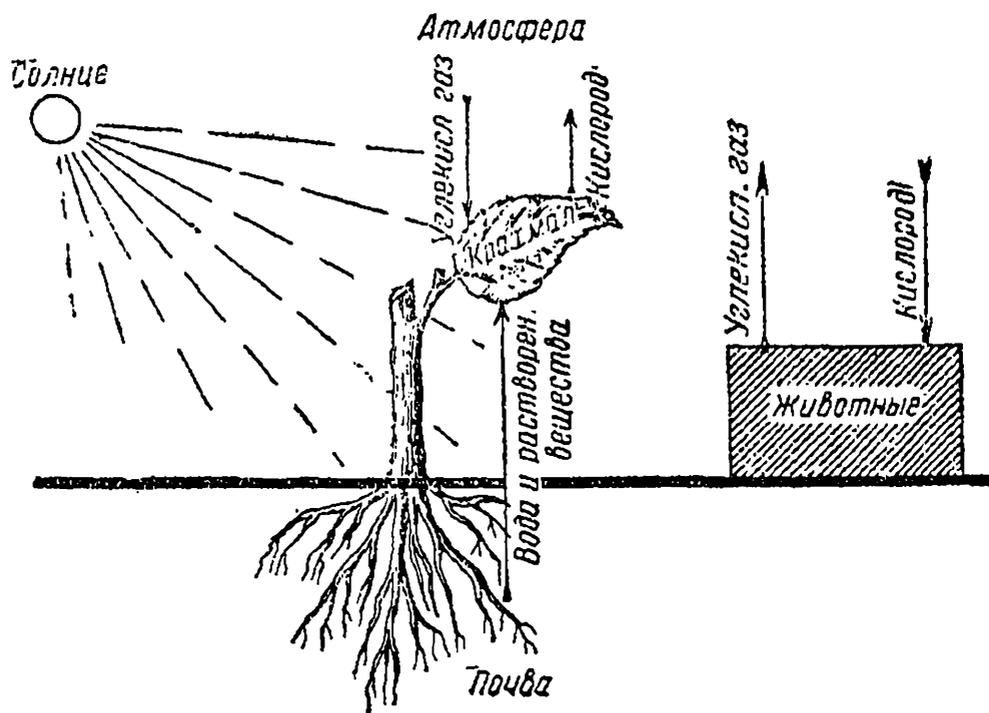


Рис. 119. Круговорот углерода в природе.

Итак, усвоение углекислого газа растениями происходит благодаря поглощению ими солнечной энергии, которая превращается при этом в химическую энергию образующихся органических веществ. Таким образом вся энергия, которой мы пользуемся, употребляя органические вещества в пищу или сжигая их в виде топлива, заимствована от солнца.

#### КРЕМНИЙ (Silicium) Si = 28

Кремний занимает место в IV группе периодической системы непосредственно под углеродом и является полным аналогом последнего. Подобно углероду кремний может как отдавать, так и присоединять электроны, но способность к присоединению электронов, а следовательно, и металлоидные свойства выражены у него несколько слабее, чем у углерода. Наиболее типичны для кремния те соединения, в которых он положительно четырехвалентен.

159. Кремний в природе, его получение и свойства. Кремний — один из самых распространенных в природе элементов. Он составляет более 25% доступной нашему исследованию части земной оболочки, занимая в этом отношении второе место среди всех элементов.

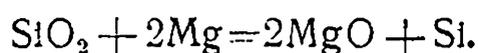
В природе кремний встречается только в соединениях: в виде оксида  $\text{SiO}_2$ , называемого кремневым ангидридом, или кремнеземом, и в виде солей кремневой кислоты.

Как углерод, входя в состав всех органических веществ, является важнейшим элементом растительного и животного царства, так и кремний является главным элементом в царстве минералов и горных пород, образующих земную кору и состоящих почти исключительно из соединений кремния.

Кроме земной коры соединения кремния находятся еще в стеблях некоторых растений (например, хвощей, злаков и др.), в панцирях многих инфузорий и низших водорослей, в теле губок, в перьях птиц и в волосах животных.

Свободный кремний может быть получен как в аморфном, так и в кристаллическом виде.

Аморфный кремний получается прокаливанием с магнием мелкого белого песка, который по химическому составу является почти чистым окислом кремния:

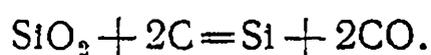


Он имеет вид бурого порошка, удельный вес которого приблизительно равняется 2,35.

Аморфный кремний растворяется в расплавленных металлах. При медленном охлаждении раствора кремния в цинке или в алюминии кремний выделяется в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической формы удельного веса 2,5.

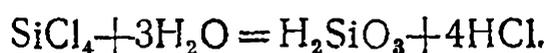
Кристаллический кремний обладает стальным металлическим блеском и заметной электропроводностью. Точка плавления его лежит около  $1414^\circ$ .

В технике кристаллический кремний получают в больших количествах путем восстановления кремнезема  $\text{SiO}_2$  углем в электрических печах:



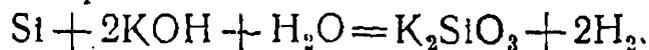
Свободный кремний применяется, главным образом, в различных сплавах. Железо, содержащее 4% кремния, отличается большой магнитной проницаемостью и применяется для изготовления электрических трансформаторов. Богатые кремнием сплавы железа применяются в качестве превосходного кислотоупорного материала. Большое значение имеют также сплавы кремния с алюминием и медью.

В химическом отношении кремний, особенно кристаллический, мало активен; при обыкновенной температуре он непосредственно соединяется только с фтором. При нагревании аморфный кремний легко загорается и сгорает, образуя кремневый ангидрид  $\text{SiO}_2$ . Так же легко соединяется кремний с хлором, образуя тетрахлорид кремния  $\text{SiCl}_4$  — жидкость, кипящую при  $57^\circ$  и разлагаемую водой с образованием кремневой и соляной кислот:

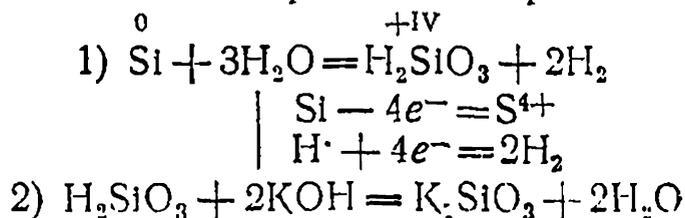


Вследствие этой реакции при испарении  $\text{SiCl}_4$  во влажном воздухе образуется густой дым; поэтому  $\text{SiCl}_4$  применяется в качестве дымообразователя.

Кислоты, за исключением  $\text{HF}$ , не действуют на кремний, но щелочи энергично реагируют с ним с выделением водорода и образованием солей кремневой кислоты:



Так как в присутствии следов щелочи (играющей, повидимому, роль катализатора) кремний вытесняет водород также и из воды, то эту реакцию можно себе представить протекающей в 2 стадии:



Сложив эти два уравнения, получим общее уравнение реакции, написанное выше.

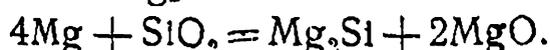
Реакцией между кремнием и щелочами широко пользовались во время войны 1914—1918 гг. для получения водорода, которым наполнялись аэростаты в условиях полевой обстановки. Для получения 1 м<sup>3</sup> водорода требуется только 0,63 кг кремния, тогда как цинка для той же цели нужно израсходовать 2,9 кг, железа 2,7 кг, не говоря уже о неудобстве перевозки кислот в жидком виде.

Если накалывать смесь песка и кокса, взятых в определенном соотношении, в электрической печи, то получается соединение кремния с углеродом  $\text{SiC}$ , открытое в 1891 г. американским химиком Ачесоном и получившее название карборунда:

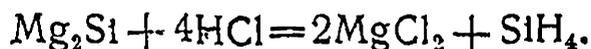


Чистый карборунд — бесцветное кристаллическое вещество, уд. веса 3,2, по твердости приближающееся к алмазу. Технический продукт обычно окрашен примесями в темносерый цвет. Карборунд получается в настоящее время в больших количествах и служит для изготовления шлифовальных кругов и точильных камней, а также, ввиду его большой огнеупорности, для обкладки печных стенок.

При высокой температуре кремний вступает в соединение со многими металлами, образуя так называемые силициды. Например, при нагревании  $\text{SiO}_2$  с избытком металлического магния восстанавливающийся кремний соединяется с магнием, и получается силицид магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ :



При действии на силицид магния разведенной соляной кислотой получается кремнистый водород  $\text{SiH}_4$ , аналогичный метану:



**Кремнистый водород**  $\text{SiH}_4$  — бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе и сгорающий с образованием двуокиси кремния и воды.

Кроме  $\text{SiH}_4$  известен целый ряд других кремневодородов —  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  и т. д., которые носят общее название **силанов**. Силаны аналогичны углеводородам, но отличаются от них неустойчивостью. Очевидно, что связь между атомами Si гораздо менее прочна, чем связь между углеродными атомами, вследствие чего цепи — Si — Si — Si — и т. д. легко разрываются. Неустойчива также связь кремния с водородом, что свидетельствует о значительном ослаблении металлоидных свойств у кремния.

**160. Кремневый ангидрид, или кремнезем  $\text{SiO}_2$ .** Наиболее характерным и устойчивым соединением кремния является кремневый ангидрид, обычно называемый кремнеземом.

Кремнезем встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде.

**Кристаллический кремнезем** находится в природе главным образом в виде минерала **кварца**. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах, носят название **горного хрусталя** (рис. 120). Горный хрусталь, окрашенный примесями в лиловый цвет, называется **аметистом**, а в буроватый — **дымчатым топазом**. Но чаще кварц встречается в виде сплошных, полупрозрачных масс, бесцветных или окрашенных в разные цвета. Одной из разновидностей кварца является **кремнь**.

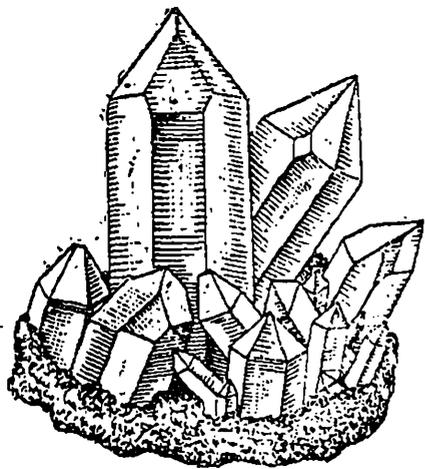


Рис. 120. Кристаллы горного хрусталя

Кварц входит также в состав многих сложных горных пород, например гранита, гнейса и др.

Из мелких зерен кварца состоит обыкновенный **песок**. Чистый песок — белого цвета, но чаще песок бывает окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

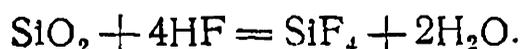
Кристаллический кремнезем очень тверд, не растворим в воде и плавится только в пламени гремучего газа или в электрической печи, превращаясь в бесцветную жидкость. При охлаждении этой жидкости получается прозрачная стекловидная масса аморфного кремнезема, по виду совершенно сходная с обыкновенным стеклом.

**Аморфный кремнезем** распространен в природе гораздо меньше, чем кристаллический.

Из аморфного кремнезема построены панцири некоторых низших водорослей. Скопления таких панцирей образуют местами довольно большие залежи и известны под названием **трепел** или **инфузорной земли**, которая, между прочим, применяется для приготовления динамита.

Искусственным путем кремнезем получается в виде белого аморфного легкоподвижного порошка при прокаливании кремневой кислоты.

Кислоты за исключением плавиковой кислоты не действуют на кремнезем. Плавиковая же кислота легко вступает с ним в реакцию, образуя газообразное вещество — тетрафторид кремния  $\text{SiF}_4$  и воду:

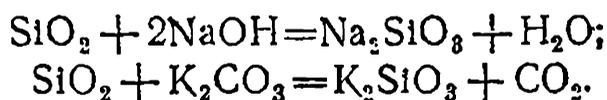


Никакая другая кислота не действует подобным образом на окисел типичного металлоида.

Обрабатывая кремнезем плавиковой кислотой, можно полностью превратить его в газообразное соединение кремния.

161. Кремневые кислоты и их соли. Кремневый ангидрид является кислотным окислом, которому соответствует кремневая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , аналогичная угольной. Соли кремневой кислоты называются **с и л и к а т а м и**.

Силикаты калия и натрия получают при сплавлении кремнезема с едкими щелочами или карбонатом калия и натрия, например:



Образующиеся при этом сплавы имеют вид стекловидных масс и в отличие от всех остальных силикатов растворяются в воде. Поэтому силикаты калия и натрия получили название *растворимого стекла*.

Растворимое стекло применяется для пропитывания дерева и тканей, чтобы предохранить их от пожара и от гниения, для приготовления различных замазок и клея. Растворимым стеклом пользуются также в качестве наполнителя в мыловаренном производстве.

При действии соляной или серной кислоты на раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  получается свободная кремневая кислота, которая, в зависимости от концентрации взятых растворов, или выделяется из раствора в виде студенистого осадка (иногда при этом вся жидкость превращается в студень), или остается в растворе в коллоидном состоянии (см. стр. 403).

Реакцию образования кремневой кислоты можно выразить следующим уравнением:



Выделяющийся из раствора студенистый осадок кремневой кислоты содержит огромное количество воды, которая может быть удалена нагреванием. Однако таким путем никакой определенной кислоты, состав которой можно было бы выразить формулой, получить не удастся: осадок постепенно теряет воду, пока, наконец, при прокаливании не превратится в чистый безводный кремневый ангидрид. Полагают, что кремневый ангидрид образует много различных кремневых кислот, отличающихся подобно фосфорным кис-

лотам различным содержанием воды. На существование их указывает большое число разнообразных солей, которым соответствуют кислоты:  $\text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ ;  $\text{H}_4\text{SiO}_4 (\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ ;  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8 (3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$  и т. д.

Эти кислоты называются поликремневыми (многокремневыми) кислотами. Состав их может быть выражен общей формулой  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $m$  и  $n$  — целые числа.

Пока с достоверностью установлено существование трех кислот—ортокремневой  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , метакремневой  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и думетакремневой  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Так как простейшая из кремневых кислот—метакремневая, то ее формулой обычно пользуются в тех случаях, когда при реакции выделяется кремневая кислота.

Если из студенистого осадка кремневой кислоты удалить большую часть воды (не доводя его, однако, до полного обезвоживания), то получается твердая, белая, слегка просвечивающая масса, пронизанная множеством тончайших пор и обладающая огромной адсорбционной способностью. Такой продукт изготавливается в настоящее время на заводах под названием силикагель и имеет разнообразное применение. Он очень хорошо поглощает различные газы и пары, а также действует как сильный катализатор при многих реакциях. Силикагель применяется еще в качестве основы для нанесения катализаторов при получении серной кислоты контактным методом.

Кремневая кислота очень слабая, поэтому  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  в растворах сильно гидролизваны и обнаруживают щелочную реакцию.

Соли кремневой кислоты — силикаты — чрезвычайно распространены в природе. Как уже упоминалось, земная кора состоит, главным образом, из кремнезема и различных силикатов. К природным силикатам принадлежат полевые шпаты, слюды, глина, асбест, тальк и многие другие минералы. Силикаты входят в состав целого ряда горных пород: гранита, гнейса, базальта, различных сланцев и т. д.

Многие драгоценные камни, как, например, изумруд, топаз, аквамарин, представляют собой хорошо образованные кристаллы природных силикатов.

Состав природных силикатов выражается в большинстве случаев довольно сложными формулами. Ввиду сложности этих формул, а также недоказанности существования соответствующих поликремневых кислот принято писать их несколько иначе, чем обычные формулы солей.

Дело в том, что всякую соль кислородной кислоты можно рассматривать как соединение кислотного окисла с основным (или даже с двумя основными окислами, если это двойная соль). Например,  $\text{CaCO}_3$  можно рассматривать как соединение  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  — как соединение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{SO}_3$  и т. д. На этом основании при изображении состава силикатов обыкновенно пишут отдельно формулы кремневого ангидрида и всех окислов, образующих силикат, не сливая их в одну формулу соли.

Приведем формулы некоторых природных силикатов:

Каолин	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Слюда белая	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$
Асбест	$\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ или $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$

Больше всего распространены в природе так называемые алюмосиликаты, т. е. силикаты, содержащие алюминий. Самыми важными из них являются полевые шпаты.

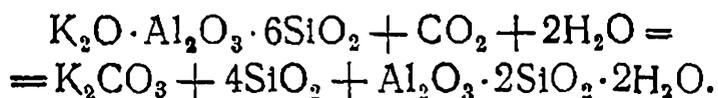
В состав полевых шпатов кроме окислов кремния и алюминия входят еще окислы калия, натрия или кальция. Обыкновенный полевой шпат, или ортоклаз, содержит окись калия; состав его выражается формулой  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Преобладающий цвет полевых шпатов — белый или красный. Они встречаются как сплошными залежами, так и в составе сложных горных пород.

К алюмосиликатам относятся также довольно известные минералы — слюды, отличающиеся способностью раскалываться на тонкие, гибкие листочки. Слюды имеют очень сложный состав и наряду с кремнием и алюминием содержат водород, калий или натрий, некоторые содержат также кальций, магний и железо. Обычная белая слюда, большие прозрачные пластинки которой вследствие тугоплавкости применяются для закрывания отверстий в различных печах, представляет силикат калия и алюминия. Слюды, содержащие много железа и магния, имеют черный цвет. Отдельно слюды встречаются не часто, но зато входят в состав очень многих сложных горных пород. Из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды состоят самые распространенные сложные горные породы — граниты и гнейсы.

На поверхности земли минералы и горные породы, соприкасаясь с атмосферой и подвергаясь механическому и химическому действию воды и воздуха, постепенно изменяются и разрушаются. Это разрушение, обусловленное совместной деятельностью воды и воздуха, носит название выветривания.

Особенное значение имеет разложение полевых шпатов, например ортоклаза. Вода, содержащая углекислый газ, действует на ортоклаз таким образом, что  $\text{K}_2\text{O}$  отщепляется и, соединяясь с  $\text{CO}_2$ , дает поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; отщепляется также часть  $\text{SiO}_2$ , а остаток соединяется с водой и образует новый силикат — каолин, или глину.

Разложение ортоклаза можно выразить следующим уравнением:



Подобно полевым шпатам, но более медленно, разлагаются слюды.

Процесс превращения полевых шпатов и других алюмосиликатов в глину или каолин называется каолинизацией. Так как полевые шпаты очень распространены, то этим путем в природе образуются огромные количества глины.

Совершенно чистая глина (каолин) встречается сравнительно редко. Она имеет белый цвет и ценится как материал для приготовления фарфора. Богатые залежи каолина имеются во многих местах Союза, особенно в южной его части. Лучший каолин получают из месторождений Глуховского района УССР. Обыкновенная глина содержит много примесей, окрашивающих ее в желтовато-бурый или синеватый цвет. Некоторые сорта глин, интенсивно окрашенные окислами железа, применяются в качестве минеральных красок (охра и др.).

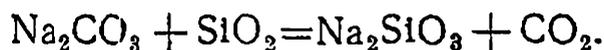
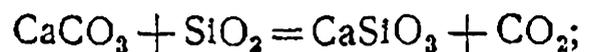
Соединения кремния играют важную роль в народном хозяйстве. Кремнезем и природные силикаты служат исходными материалами при производстве стекла, керамических изделий, фарфора и фаянса, строительных и вяжущих материалов. Все эти производства составляют большую отрасль народного хозяйства, носящую название силикатной промышленности.

162. Стекло. При нагревании смесей многих силикатов друг с другом или с кремнеземом получаются прозрачные аморфные сплавы, называемые стеклами.

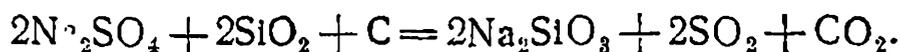
Основное свойство всякого стекла, играющее главную роль при производстве стеклянных изделий, заключается в том, что, будучи расплавлено, оно при охлаждении не сразу затвердевает, а постепенно густеет, делается вязким и, наконец, превращается в твердую однородную прозрачную массу.

Многие другие свойства стекла в значительной степени зависят от его состава. Изменяя не только составные части стекла, но и их относительные количества, можно получать стекла, обладающие совершенно различными свойствами.

Обыкновенное оконное стекло, из которого готовится также большая часть стеклянной посуды, употребляемой в домашнем обиходе, — бутылки, стаканы и т. п., состоит, главным образом, из силикатов натрия и кальция, сплавленных с кремнеземом. Состав такого стекла приблизительно выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Исходными материалами для его получения служат, однако, не сами силикаты, а белый песок, сода и мел. Смесь этих веществ сплавляют в регенеративных печах, которые нагреваются обыкновенно при помощи генераторного газа. При плавлении происходят следующие реакции:



Часто соду заменяют сульфатом натрия и углем. Уголь восстанавливает  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , который, вступая в реакцию с песком, образует  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ :



Стеклянные изделия готовятся выдуванием, литьем, прессованием и вытягиванием. Выдувание стеклянных изделий еще недавно производилось исключительно силой легких рабочего и представляло очень тяжелый труд. Но в последнее время техника

стеклоделая сделала большие успехи, и теперь существуют машины, механически изготавливающие простейшие стеклянные предметы, например бутылки, а также машины для непосредственного получения листового стекла путем вытягивания из вязкой стекломассы бесконечной стеклянной ленты.

Если при «варке» стекла заменить соду поташом, то получается так называемое *богемское стекло*, состоящее из силикатов калия и кальция. Оно более тугоплавко, чем обыкновенное оконное стекло, и применяется для изготовления особого сорта химической посуды, способной выдерживать более сильное нагревание.

При сплавлении кремнезема с поташом и окисью свинца получается светлое тяжелое стекло, называемое *хрусталем* и содержащее силикаты калия и свинца. Такое стекло обладает большой лучепреломляющей способностью и при шлифовке приобретает сильный блеск; из него делают оптические стекла и художественную посуду.

Большое влияние на свойства стекла оказывает замена части кремнезема борным ангидридом  $B_2O_3$  (см. § 216). Прибавление борного ангидрида увеличивает твердость стекла, делает его более стойким по отношению к механическим ударам и менее чувствительным к резким изменениям температуры. Такими, например, являются иенское стекло и американское стекло «пайрекс», из которых изготавливается высококачественная химическая посуда.

Применяемый при варке обыкновенного стекла песок часто содержит примесь соединений железа, сообщающих стеклу некрасивую зеленую окраску. Лучшим средством ее уничтожения является прибавка к сплавляемой массе ничтожных количеств селена, вызывающих розовое окрашивание. Дополнительные цвета — розовый и зеленый — дают в совокупности белый. Аналогично действует и двуокись марганца.

Иногда в сплавляемую стеклянную массу специально прибавляют те или иные вещества для получения окрашенных стекол. Так, например, окись хрома  $Cr_2O_3$  сообщает стеклу зеленую окраску, двуокись марганца — красновато-лиловую, закись кобальта — синюю и т. д. В большинстве случаев цвет стекла зависит от образования окрашенных силикатов (железа, марганца, кобальта и др.). Но иногда он вызывается тем, что прибавленное вещество находится в стекле в чрезвычайно мелко раздробленном состоянии. Так, например, от прибавления ничтожного количества золота стекло приобретает рубиново-красный цвет, который обуславливается присутствием в стекле мельчайших, не видимых даже в микроскоп, частиц золота, выделяющихся при медленном охлаждении расплавленного стекла. Рубиновые стекла пропускают только красные лучи и потому применяются при фотографических процессах, требующих красного освещения.

Стекло обычно причисляют к веществам, не растворимым в воде. Однако при продолжительном действии воды на обыкновенное натриевое стекло вода отчасти извлекает из него силикат натрия. Если, например, взболтать истертое в порошок стекло с водой, а затем прибавить несколько капель фенолфталеина, то жидкость ясно окрашивается в розовый цвет, обнаруживая щелочную реакцию (вследствие гидролиза  $Na_2SiO_3$ ).

В последнее время в различных отраслях промышленности, особенно в химических производствах и технике освещения, начи-

нает широко применяться стекло, приготовленное прямо из расплавленного в электрической печи кварца.

*Кварцевое стекло* обладает многими важными преимуществами перед обыкновенным стеклом. Так как точка плавления кварца лежит около  $1500^{\circ}$ , то кварцевое стекло можно смело подвергать действию высокой температуры,—оно при этом ничуть не размягчается. Кварцевое стекло гораздо прочнее обыкновенного и выдерживает довольно сильные удары. Оно пропускает ультрафиолетовые лучи, которые обыкновенное стекло задерживает. Но самым ценным качеством кварцевого стекла является его крайне ничтожный коэффициент расширения. Это значит, что при нагревании или охлаждении объем его почти не изменяется. Поэтому предметы сделанные из кварцевого стекла, можно сильно накаливать и затем быстро опустить в холодную воду: они не растрескиваются.

Понятно, что благодаря таким ценным качествам кварцевое стекло имеет много применений. Различными изделиями из кварцевого стекла — тиглями, чашками, колбами, трубками — пользуются как в химической промышленности, так и в лабораториях. В технике освещения кварцевое стекло применяется для изготовления электрических ртутных ламп, свет которых содержит много ультрафиолетовых лучей. Ртутными лампами пользуются в медицине, для научных целей и особенно при киносъемках. Наконец, кварцевое стекло начинают применять в художественной промышленности. Путем соответствующей обработки ему можно придать блеск, подобный блеску перламутра. Из такого стекла выделывают художественную посуду, колпаки для ламп и пр.

Однако широкому распространению кварцевого стекла препятствует пока его высокая цена, связанная с необходимостью применения высокой температуры при его изготовлении.

**163. Керамика.** Под словом керамика или керамическая промышленность понимают производство различных изделий из глины. Керамика охватывает производство кирпича, черепицы, огнеупорных материалов, гончарной посуды, гончарных труб, изразцов (грубая керамика), а также производство фарфора и фаянса (тонкая керамика). Все эти производства основаны на способности глины давать с водой пластическое тесто, которое после обжигания превращается в твердую пористую массу, не размокающую в воде.

Для повышения механической прочности изделий к глине добавляют различные вещества, из которых главными являются кварц и полевой шпат.

Керамические изделия формируют из влажной глины или механическим путем, или вручную на гончарных стайках, затем высушивают на воздухе или в специальных сушилках и обжигают в печах. При обжигании улетучивается вода, как та, на которой была замешана глина, так и входящая в состав молекул глины, вследствие чего глина становится пористой, несколько спекается и превращается в силикат алюминия  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Низкосортные керамические изделия, как-то: кирпичи, дренажные трубы, черепицу, цветочные горшки и т. п., готовят на кирпичных заводах. Эти изделия выделываются из низкосортных глин, обжигаются при относительно низкой температуре (не выше  $1000^{\circ}$ ), пористы и могут впитывать много воды. Так же изготавливается простая гончарная посуда. Чтобы сделать посуду водонепроницаемой, ее покрывают глазурью. Для этого в обжигательную печь бросают поваренную соль, пары которой вступают в реакцию с частью кремнезема, находящегося в изделиях, и последние покрываются стекловидным слоем легкоплавкого силиката.

Лучшие сорта керамики и *фаянс* делают из более чистых, не содержащих железа, сортов глины и обжигают при более высокой температуре. Глазурь наносится путем покрытия уже обожженных изделий легкоплавкими смесями, в состав которых могут входить различные вещества (полевой шпат, борная кислота, двуокись олова и др.), и повторного обжигания в печи.

*Фарфоровые изделия* формируются из чистого, предварительно отмученного каолина, смешанного приблизительно с таким же количеством кварца и полевого шпата. Обжигание ведется при высокой температуре около  $1200^{\circ}$ . После первого обжига изделия погружают в кашеобразную смесь тонко размолотого полевого шпата и воды, в которой они покрываются слоем полевого шпата, после чего снова помещают их в печь. При повторном обжигании нагревают до такой высокой температуры (около  $1400^{\circ}$ ), при которой полевой шпат в глазури и в основной массе плавится, почти целиком заполняя поры.

Полученные таким образом изделия отличаются полупросвечивающей основной массой и плотной блестящей глазурью.

**164. Цемент.** Одним из важнейших материалов, изготавливаемых силикатной промышленностью, является цемент, потребляемый в огромных количествах при всевозможных строительных работах.

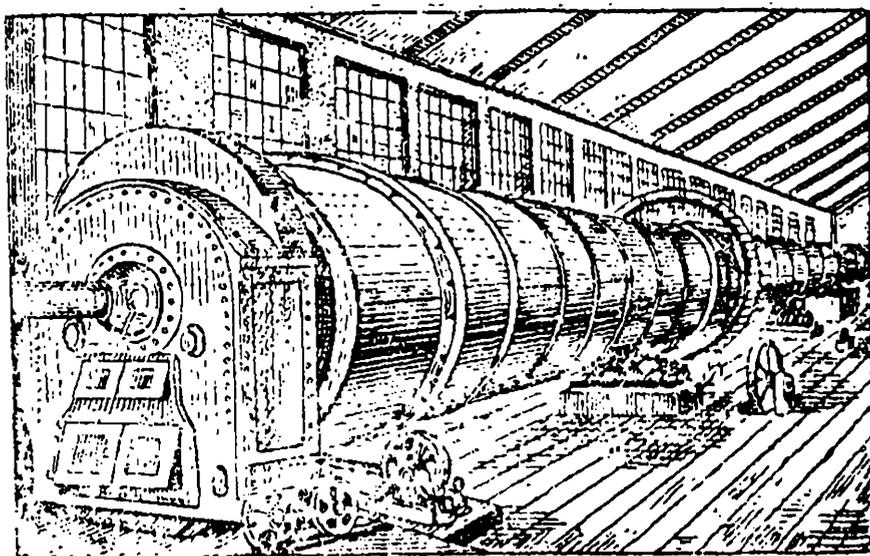


Рис. 121. Вращающаяся печь для обжига цемента.

Цемент получается путем прокаливания глины с известняком  $\text{CaCO}_3$ . Для этого названные вещества предварительно тщательно перемешиваются в сухом или сыром виде, а затем подвергаются сильному обжиганию.

При обжигании цементной смеси карбонат кальция разлагается на углекислый газ и окись кальция, которая вступает в реакцию с глиной, причем получаются силикаты и алюминаты кальция. В последних окись алюминия играет роль слабого кислотного окисла (см. стр. 527).

Обжигание цемента производится в настоящее время в особых вращающихся цилиндрических печах. Такая печь представляет огромную железную трубу, расположенную слегка наклонно и выложенную изнутри огнеупорным материалом (рис. 121). С одного конца в печь поступает цементная смесь, а с другого — вдувается горящая угольная пыль или распыленная нефть. Благодаря

ря наклону и вращению печи смесь постепенно передвигается навстречу пламени к нижнему концу печи и выходит из него в виде мелких зерен так называемого цементного клинкера. Клинкер легко размалывается в тонкий серовато-зеленый порошок, который поступает в продажу под названием портландского цемента.

Цементная смесь обыкновенно готовится искусственно из известняка и глины. Но местами в природе встречаются известково-глинистые породы — мергели, которые по составу как раз подходят к цементной смеси. Подобный мергель, применяемый для обжига на цементном заводе, находится, например, на побережье Черного моря близ Новороссийска.

Химический состав цемента выражают обычно в процентах содержащихся в них окислов, из которых главными являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Весовое отношение окиси кальция к остальным трем окислам называется гидромодулем цемента и характеризует его технические качества. Для иллюстрации приводим среднее содержание главных составных частей в различных сортах портландского цемента:

$\text{CaO}$ . . . . .	62%	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,5%
$\text{SiO}_2$ . . . . .	22%	$\text{MgO}$ . . . . .	2,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	7,5%	$\text{SO}_3$ . . . . .	1,5%

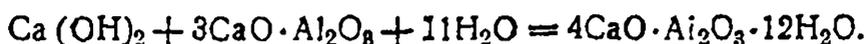
При замешивании цемента с водой получается тестообразная, через некоторое время отвердевающая масса. Переход ее из тестообразного состояния в твердое носит название «схватывания».

На чем основан процесс схватывания, до сих пор в точности неизвестно. Из существующих теорий наибольшим распространением пользуется теория Ле-Шателье.

Согласно теории Ле-Шателье главную роль в твердении цемента играют входящие в его состав трехкальциевый силикат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . При действии воды на трехкальциевый силикат происходит гидролиз:



Часть образующейся извести вступает в реакцию с трехкальциевым алюминатом по уравнению:



Эти две реакции и составляют по Ле-Шателье сущность процесса схватывания, который сводится таким образом к поглощению воды и образованию гидратированных соединений. Дальнейшее твердение цемента Ле-Шателье объясняет тем, что образовавшиеся соединения дают пересыщенные растворы, из которых они выделяются в виде тонких нитевидных кристаллов, опутывающих кристаллы извести наподобие войлока и придающих прочность затвердевшей массе.

Кроме портландского цемента довольно часто применяют ромайский цемент. Он содержит меньше  $\text{CaO}$ , чем портландский, обжигается при более низкой температуре, но зато и уступает портландскому по своим качествам.

В последнее время стали изготовлять новый сорт цемента — бокситный, или глиноземистый цемент. Исходным материалом при его получении служит боксит — природная окись алюминия. Глиноземистый цемент содержит в процентном отношении меньше  $\text{CaO}$ , но больше  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чем портландский. Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент затвердевает гораздо быстрее, чем портландский, что дает большую экономию времени в жилищном и дорожном строительстве. Кроме того, он лучше противостоит действию морской воды.

При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его смешивают обыкновенно с тройным по весу количеством песка. Смесь цемента с песком и водой носит название цементного раствора.

Цемент является одним из важнейших строительных материалов современной техники. Так как вода на него не действует, то он совершенно незаменим при всех портовых и подводных сооружениях, при устройстве плотин, при возведении построек в сырых местах и т. п.

При смешивании цементного раствора с гравием, щебнем и т. п. получается бетон. Бетон имеет обширное применение: из него делают своды, арки, мосты, цистерны, бассейны, жилые дома и т. д. Сооружения из бетона с основой из железных балок и стержней носят название железобетонных.

## КОЛЛОИДЫ

**165. Кристаллоидное и коллоидное состояния вещества.** Если в концентрированную соляную кислоту влить раствор силиката натрия, то выделяющаяся кремневая кислота не выпадает в виде осадка, но остается в растворе вместе с образующейся при реакции поваренной солью.

Соляную кислоту и поваренную соль можно удалить из полученного раствора следующим способом. Раствор помещают в цилиндр без дна, отверстие которого затянуто перепонкой из пергаментной бумаги или животного пузыря. Цилиндр погружают в более широкий сосуд с водой, в котором вода постоянно меняется (рис. 122). Поваренная соль свободно диффундирует сквозь перепонку в наружный сосуд, тогда как кремневая кислота оказывается к этому неспособной. В результате в цилиндре остается чистый раствор кремневой кислоты.

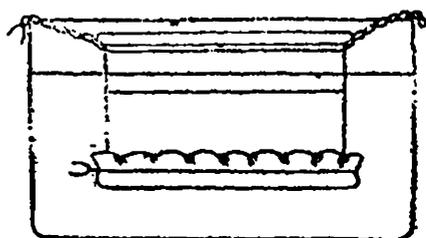


Рис. 122. Диализатор.

Этот способ разделения растворенных веществ, основанный на том, что одно из них неспособно диффундировать сквозь перепонку, носит название диализа, а вышеописанный прибор называется диализатором.

Кроме кремневой кислоты и многие другие растворенные вещества, например клей, желатина, яичный белок и пр., не способны проникать сквозь перепонку из пергаментной бумаги или пузыря.

В 60-х годах прошлого столетия явления диффузии растворенных веществ сквозь растительные и животные перепонки были подробно изучены английским химиком Грэмом.

Грэм нашел, что все вещества, обладающие в растворе способностью к диффузии, в твердом виде имеют кристаллическое строение. Напротив, вещества, не способные ни диффундировать,

ни диализировать, как, например, клей, белок и др., — аморфны и при выделении их из раствора образуют бесформенную, до известной степени пластическую массу. На этом основании Грэм назвал первые кристаллоидами, а вторые — коллоидами (от греческого слова colla — клей).

Однако новейшие исследования показали, что установленное Грэмом деление всех веществ на кристаллоиды и коллоиды должно быть оставлено, так как не только удалось получить в виде кристаллов такие типичные коллоиды, как белок, но и многие несомненные кристаллоиды вроде поваренной соли были получены в виде коллоидов.

Наконец, одно и то же вещество в одних растворителях может проявлять себя как коллоид, в других — как кристаллоид. Например, обыкновенное мыло, если оно растворено в воде, диффундирует чрезвычайно медленно и совершенно неспособно проникать сквозь перепонку, т. е. является коллоидом; но в спиртовом растворе то же мыло обладает свойствами кристаллоида.

Таким образом резкая граница, которую проводил Грэм между кристаллоидами и коллоидами, постепенно стерлась, и в настоящее время можно говорить только о кристаллоидном или коллоидном состоянии вещества, как мы говорим об его твердом или жидком состоянии.

Так как коллоидное состояние вещества играет очень важную роль не только в химии, но и в биологии, медицине, технологии и сельском хозяйстве, то мы остановимся на нем несколько подробнее.

**166. Дисперсные системы.** Если разболтать в воде мелкий порошок какого-нибудь нерастворимого вещества, например, глины, то более крупные частицы скоро оседают на дно, но мелкая муть держится в воде во «взвешенном» состоянии очень долго, и жидкость иногда остается мутной в течение недель.

Такие мутные жидкости, в которых взвешены частицы твердого вещества, называются *суспензиями*.

Две жидкости тоже могут образовать мутную смесь, называемую *эмульсией*. Эмульсию легко получить, сильно взбалтывая с водой какое-нибудь жидкое масло. Обыкновенное молоко представляет собой эмульсию, в которой взвешены мельчайшие капельки жира.

Взвешенные в жидкости частицы могут быть отделены от нее фильтрованием. Обыкновенная фильтровальная бумага задерживает частицы до  $5\ \mu$ , т. е. до  $0,005\ \text{мм}$  в диаметре, специально приготовленная бумага — до  $1\ \mu$ , а глиняные фильтры задерживают частицы до  $0,2\ \mu$ .

Пока в жидкости находятся твердые частицы больше  $0,1\ \mu$  в диаметре, жидкость представляется не вполне прозрачной, и взвешенные частицы могут быть обнаружены в капле жидкости с помощью обыкновенного микроскопа.

Искусственным путем можно раздробить вещество на такие мелкие частицы, что содержащая их жидкость будет казаться совершенно прозрачной и однородной, хотя в действительности будет неоднородна. Опустим, например, в дистиллированную воду две

серебряных проволочки, соединив их с достаточно сильным источником электрического тока. При сближении концов проволочек под водой между ними образуется вольтова дуга и появляются буроватые облачка (рис. 123). Вскоре вся жидкость, оставаясь совершенно прозрачной, окрашивается в бурый цвет. Эта окраска зависит от мельчайших частичек серебра, распыленных в воде вольтовой дугой. Если вместо серебряных проволочек взять золотые, — получается пурпуровая жидкость, содержащая распыленные частицы золота.

Хотя полученные таким образом частицы не видны даже при самом сильном увеличении обыкновенного микроскопа, однако их присутствие можно обнаружить при помощи так называемого явления Тиндаля.

*Явление Тиндаля* заключается в следующем: если сквозь жидкость, в которой взвешены мельчайшие частицы, пропустить яркий пучок сходящихся лучей, например из проекционного фонаря, то в жидкости появляется светлый конус, хорошо видимый в темном

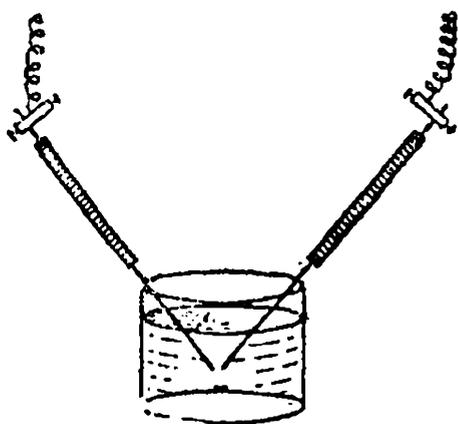


Рис. 123. Получение коллоидного раствора серебра.

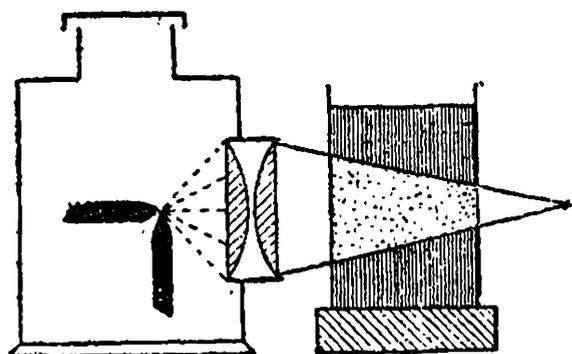


Рис. 124. Явление Тиндаля.

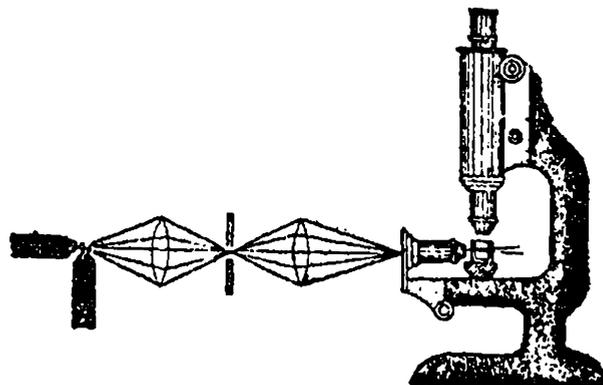


Рис. 125. Схема ультрамикроскопа

помещении (рис. 124). Образование светлого конуса объясняется тем, что каждая взвешенная частица рассеивает падающие на нее лучи и таким образом как бы превращается в светящуюся точку, благодаря чему становится виден и весь путь лучей внутри жидкости.

На этом принципе основано устройство прибора, называемого ультрамикроскопом и позволяющего обнаруживать в жидкости частицы меньше  $0,1 \mu$ , уже не видимые в обыкновенный микроскоп. Ультрамикроскоп отличается от обыкновенного микроскопа тем, что свет падает на изучаемую жидкость не снизу, а сбоку (рис. 125). Если жидкость совершенно однородна, то все поле зрения представляется темным, так как лучи не проникают в трубку микроскопа. Но если в жидкости взвешены мелкие частицы, например частицы серебра, распыленного вольтовой дугой, то рассеиваемые ими лучи попадают в наш глаз, и на темном

фоне видны светлые точки, находящиеся в беспорядочном движении (броуновское движение).

Если размеры частиц значительно меньше  $0,1 \mu$ , то отдельные частицы перестают быть видимы даже и в ультрамикроскоп, но все еще заметен пучок лучей, проходящих сквозь жидкость. Наконец, при размерах частиц около  $1 \mu$  светорассеяние становится настолько ничтожным, что исчезает и это явление, и жидкость представляется совершенно однородной или, как говорят, «оптически пустой». Таковы, например, обыкновенные растворы различных веществ.

Всякая система, в которой одно вещество является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц внутри другого вещества, имеющего непрерывное строение, называется дисперсной системой (от латинского *dispergere* — рассеивать); раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а непрерывное — дисперсионной средой. Так, например, в случае суспензии глины в воде дисперсную фазу образуют частички глины, а дисперсионной средой является вода.

Дисперсные системы, как мы видели на рассмотренных выше примерах, могут различаться степенью дисперсности, которая считается тем большею, чем меньше размеры частиц дисперсной фазы. Суспензии и эмульсии принадлежат к грубо дисперсным системам, так как частицы дисперсной фазы у них сравнительно велики. Наоборот, обыкновенные растворы являются системами с очень высокой, можно сказать, предельной степенью дисперсности, поскольку распределенное вещество раздроблено до молекул или ионов. В этом предельном случае уже не приходится говорить о дисперсной фазе, так как весь раствор представляет одну фазу. Промежуточное положение занимают дисперсные системы, у которых размеры распределенных частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще настолько малы, что могут быть обнаружены только с помощью ультрамикроскопа. Такие системы называются коллоидными растворами, или золями.

Ближайшее изучение коллоидных растворов показывает, что между ними и обыкновенными или, как их называют, «истинными» растворами, с одной стороны, и суспензиями или эмульсиями, с другой стороны, нет резкой границы. Поэтому подразделение дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой на три указанных класса является совершенно условным. Границы между этими классами приблизительно приурочены к пределам видимости в обыкновенный микроскоп и в ультрамикроскоп.

*Суспензии и эмульсии.* Содержат частицы, видимые в обыкновенный микроскоп. Диаметр частиц больше  $100 \mu$  ( $0,1 \mu$ ). Неоднородность системы обнаруживается невооруженным глазом.

*Коллоидные растворы.* Диаметр дисперсных частиц лежит в пределах от  $100$  до  $1 \mu$ . Частицы различимы только в ультрамикроскоп; они беспрепятственно проходят через поры обыкно-

венных фильтров, но могут быть задержаны перепонками из пергаментной бумаги, бычачьего пузыря или специальными «ультра-фильтрами». В проходящем свете коллоидные растворы представляются совершенно прозрачными и однородными, в отраженном свете, особенно если размеры частиц приближаются к 100 м $\mu$ , слегка мутноватыми.

*Истинные растворы.* Диаметр дисперсных частиц меньше 1 м $\mu$ . Частицы не могут быть обнаружены оптическим путем.

#### Жидкие дисперсные системы

Суспензии и эмульсии	Коллоидные растворы	Истинные растворы
	100 м $\mu$	1 м $\mu$

Наглядное представление о размерах частиц различных дисперсных систем дает рис. 126, где частицы сравниваются с другими хорошо известными объектами.

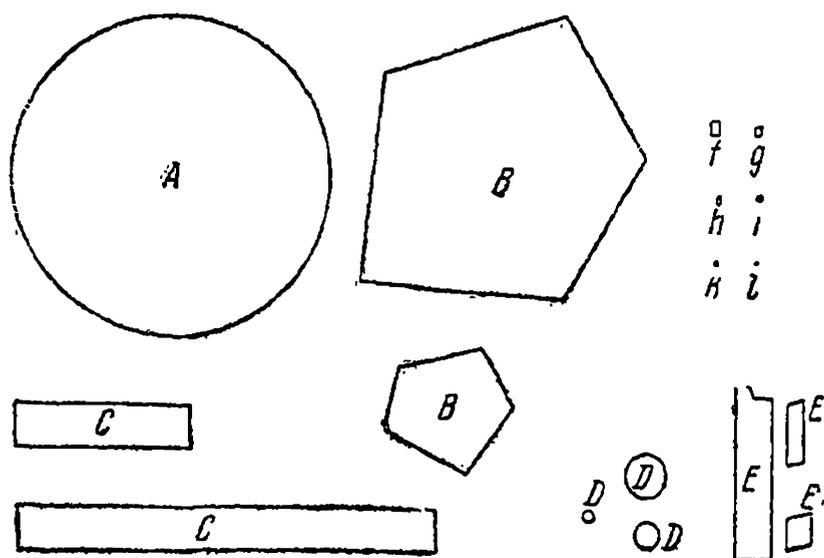


Рис. 126. Сравнительные размеры различных частиц:

*A* — эритроциты человека, диаметр около 7,5 м $\mu$ ; *B* — обломки зерен крахмала 3—8 м $\mu$ ; *C* — бактерии сибирской язвы, длина 4—10 м $\mu$ ; *D* — кокки 0,1—1 м $\mu$ ; *E* — частицы суспензии каолина; *f*, *g*, *h* — частицы суспензии золота 0,075—0,2 м $\mu$ ; *i*, *k*, *l* — частицы коллоидного золота 0,006—0,015 м $\mu$ .

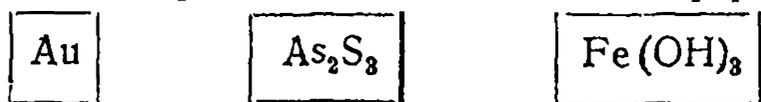
**167. Состав коллоидных частиц.** Итак, коллоидные растворы отличаются от истинных растворов значительно большими размерами дисперсных частиц. Так как в истинных растворах дисперсными частицами являются молекулы или ионы растворенного вещества, то в коллоидных растворах частицы, очевидно, представляют собой целые агрегаты, состоящие из многих молекул. Некоторое представление о величине этих агрегатов (числе образующих их молекул) дает определение относительного веса коллоидных частиц.

Подобного рода определения впервые были осуществлены А. П. Сабанеевым в 1881 г. криоскопическим методом, а затем производились и многими другими исследователями. Прежде

всего они показали, что коллоидные растворы замерзают и кипят почти при той же температуре, что и чистый растворитель. Это обстоятельство уже само по себе свидетельствовало о большом весе коллоидных частиц, но оно же сильно затрудняло определения, так как приходилось измерять температуру с точностью не менее  $0,001^\circ$ . Поэтому полученные различными исследователями результаты сильно расходятся и не очень надежны. Все же в некоторых случаях эти результаты позволяют судить не только об относительном весе частиц, но и о числе молекул, образующих коллоидные агрегаты. Так, например, определение относительного веса частиц мыла, содержащихся в коллоидном растворе мыла в воде, приводит к цифрам от 7000 до 15 000, смотря по концентрации растворов. Но то же мыло, растворяясь в спирте, образует обыкновенный раствор, и определение точки кипения такого раствора дает для мыла молекулярный вес 306, соответствующий формуле  $C_{17}H_{35}COONa$ , полученной на основании анализа. Следовательно, те частички мыла, которые содержатся в коллоидном растворе, представляют собой целые группы из 20—50 молекул каждая. Точно так же и частицы металлов, содержащиеся в коллоидных растворах, подобных полученному распылением серебра в воде, оказываются состоящими из десятков и сотен атомов, тогда как молекулы металлов в парообразном состоянии или в ртутном растворе состоят только из одного атома.

В некоторых случаях уже сами молекулы настолько велики, что могут образовать коллоидный раствор, не соединяясь между собой в более крупные агрегаты. Например, молекула красного вещества кровяных шариков — гемоглобина — имеет приблизительно такой состав:  $C_{758}H_{1203}N_{195}O_{218}FeS_3$ , что отвечает молекулярному весу 16 669. Такие же гигантские молекулы образуют, повидимому, различные другие белковые вещества.

Так как число атомов или молекул в коллоидных частицах одного и того же вещества может сильно колебаться в зависимости от условий их образования, то установить точную химическую формулу частиц не представляется возможным. Поэтому по предложению Зигмонди коллоидные частицы принято изображать обыкновенными формулами, заключенными в четырехугольник, не указывая, сколько атомов или молекул входит в их состав. Например, коллоидные частицы золота, сернистого мышьяка и гидрата окиси железа выражаются соответственно формулами:



Конечно, такие формулы не имеют количественного значения и только показывают, из какого вещества состоит коллоидная частица.

**168. Получение коллоидных растворов.** Коллоидные растворы могут быть получены различными методами.

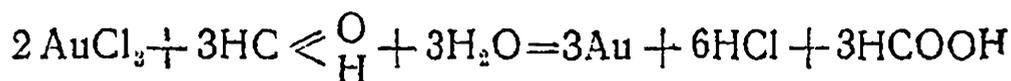
Некоторые вещества, обладающие сложным составом и большими молекулами, как, например, белок, желатина, гуммиарабик, образуют коллоидные растворы уже при простом соприкоснове-

нии с водой. Другие можно превратить в коллоидное состояние посредством продолжительного взбалтывания и растирания с жидкостью. В последнее время изобретены специальные коллоидные мельницы, с помощью которых грубые частицы измельчаются до коллоидных размеров. Эти мельницы уже широко применяются на практике при изготовлении различных красок, наполнителей для бумаги и резины, в фармацевтической промышленности, пищевой и других. Раздробление веществ на коллоидных мельницах может быть доведено до частиц с диаметром, равным всего только 0,01  $\mu$ .

Указанные методы основаны на превращении крупных частиц в более мелкие и потому получили название дисперсионных методов. Но можно идти диаметрально противоположным путем, создавая условия, при которых простые молекулы соединяются в более крупные агрегаты, не переходящие, однако, известного предела. Такие методы называются конденсационными; в основе их лежат химические реакции, протекающие в водных растворах. Соответственно регулируя условия реакций, во многих случаях можно добиться, чтобы образующееся при реакции нерастворимое вещество выделялось в виде коллоидных частиц того или иного размера, и таким образом получить коллоидный раствор.

Так, например, описанный выше коллоидный раствор золота легко получить путем восстановления раствора  $\text{AuCl}_3$  формалином.

Нальем в пробирку дистиллированной воды и прибавим к ней несколько капель 1%-ного раствора  $\text{AuCl}_3$ . Нагрев раствор до кипения, вольем в него 2—3  $\text{см}^3$  очень слабого раствора формалина. Жидкость приобретает красивый пурпуровый цвет вследствие выделения коллоидных частиц золота:

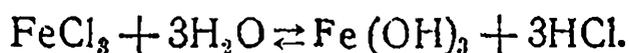


Конечно, золото выделяется здесь сперва в виде отдельных атомов, которые, однако, сейчас же связываются в более крупные агрегаты.

Приведем еще примеры образования коллоидных растворов при химических реакциях.

1. Нагреем в стакане до кипения некоторое количество дистиллированной воды и будем прибавлять к ней по каплям раствор трихлорида железа  $\text{FeCl}_3$ .

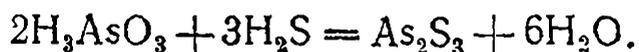
Вследствие гидролиза большая часть трихлорида железа превращается в гидрат окиси железа:



Одновременно получается некоторое количество основной соли  $\text{FeOCl}$ .

Хотя  $\text{Fe}(\text{ОН})_3$  не растворим в воде, но при этих условиях он не выпадает в осадок, а остается в растворе в виде мельчайших частиц. Получается прозрачный золь  $\text{Fe}(\text{ОН})_3$ , имеющий окраску крепкого чая.

2. В раствор мышьяковистой кислоты будем пропускать некоторое время сероводород:



Получается прозрачный золотисто-желтый золь сульфида мышьяка.

К конденсационным методам должен быть отнесен и метод получения золь металлов с помощью вольтовой дуги. Изучение этого явления показало, что при проскакивании искры металл непосредственно превращается в пар, состоящий из отдельных атомов; образование же коллоидных частиц металла происходит уже в результате конденсации пара.

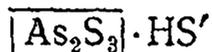
**169. Устойчивость коллоидных растворов.** Как и молекулы истинных растворов, коллоидные частицы золь находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. Хотя интенсивность этого движения быстро уменьшается с увеличением размеров частиц, но в случае коллоидных растворов она еще достаточно велика, чтобы противодействовать силе тяжести и не дать возможности коллоидным частицам оседать на дно, как это имеет место в более грубых суспензиях. Однако казалось бы, что именно вследствие движения коллоидные частицы должны постоянно сталкиваться друг с другом и, приходя таким образом в тесное соприкосновение, слипаться в более крупные агрегаты; а это неизбежно привело бы к осаждению частиц и разрушению золь.

Между тем коллоидные системы довольно устойчивы и во многих случаях могут сохраняться годами, не подвергаясь видимым изменениям. Очевидно в них действуют какие-то силы, препятствующие укрупнению частиц и разрушению золь.

Таковыми силами являются электрические заряды коллоидных частиц. Если в коллоидный раствор опустить два электрода, соединенные с полюсами источника тока достаточно высокого напряжения, то коллоидные частицы начинают медленно передвигаться к аноду или к катоду. Это явление носит название **электрофореза**, т. е. электрического переноса частиц. Передвижение частиц под влиянием тока свидетельствует о том, что коллоидные частицы несут на себе определенные электрические заряды. Положительно заряженными оказываются частицы гидратов окисей металлов, многих органических красок, гемоглобина и др.; отрицательно заряжены частицы металлов, серы, сульфидов металлов, гумми-арабика.

В настоящее время происхождение этих зарядов объясняется адсорбцией коллоидными частицами находящихся в растворе ионов. В большинстве случаев образование коллоидных частиц происходит в среде, содержащей какой-нибудь электролит, и если частицы обладают способностью адсорбировать по преимуществу или даже исключительно ионы одного типа, т. е. или катионы, или анионы, то вместе с тем они приобретают и заряды ионов. Так, например, коллоидные частицы сульфида мышьяка, образующиеся при действии сероводорода на раствор  $\text{As}_2\text{O}_3$ , адсорбируя из раствора ионы  $\text{HS}'$ , превращаются в огромные отрицательно заряженные

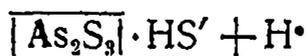
анионы, состав которых можно изобразить следующей условной формулой:



Эта формула, как и приведенные выше формулы коллоидных частиц, носит лишь качественный характер, она не определяет ни числа молекул  $\text{As}_2\text{S}_3$ , ни числа ионов, сообщаящих им заряд.

Понятно, что заряженные коллоидные частицы могут существовать в растворе только при условии одновременного присутствия противоположно заряженных ионов, называемых противоионами. В данном случае противоионами являются ионы водорода.

Система, состоящая из заряженной коллоидной частицы и уравновешивающих ее ионов, получила название мицеллы. Мицелла сульфида мышьяка может быть представлена так:



При пропускании тока отрицательно заряженные ионы мицелл направляются к аноду, где и выделяются постепенно в виде желтого сульфида мышьяка. Тщательные анализы последнего всегда обнаруживают в нем присутствие некоторого избытка серы против того количества, которое отвечает формуле  $\text{As}_2\text{S}_3$ . В то же время у катода можно констатировать выделение водорода.

Подобно частицам сернистого мышьяка заряжаются коллоидные частицы и в других растворах. Например, раствор золота, полученный распылением металлического золота в воде, содержит коллоидные анионы  $\boxed{\text{Au}} \cdot \text{OH}'$ , образующиеся вследствие адсорбции гидроксильных ионов воды; коллоидный раствор гидрата окиси железа, полученный путем гидролиза трихлорида железа, содержит коллоидные катионы  $\boxed{\text{Fe}(\text{OH})_3} \cdot \text{Fe}^{++}$  или скорее  $\boxed{\text{Fe}(\text{OH})_3} \cdot \text{FeO}^+$  и т. д.

Приведенные выше схемы дают лишь упрощенное представление о строении коллоидных частиц. В действительности структура их, вероятно, значительно сложнее. Многие исследователи считают, что часть противоионов, притягиваясь заряженной коллоидной частицей, располагается в непосредственной близости от нее, образуя довольно плотный, так называемый адсорбционный слой противоионов. При электрофорезе этот слой перемещается вместе с коллоидной частицей. Остальные противоионы располагаются более рыхло, на более далеких расстояниях от частицы и в совокупности образуют диффузный слой противоионов. Исходя из этого представления, структуру мицеллы, например, сульфида мышьяка можно изобразить, как показано на рис. 127.

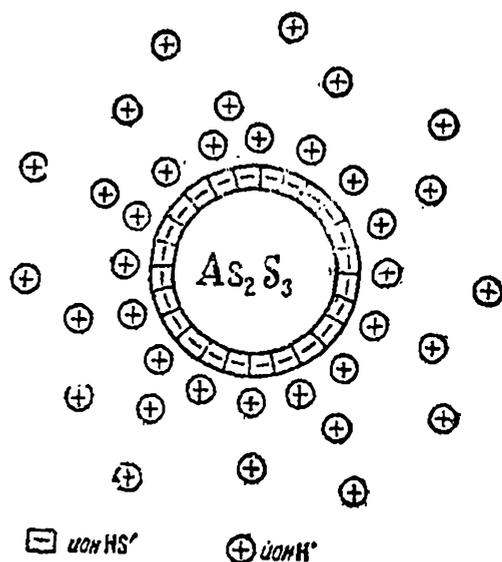


Рис. 127. Структура мицеллы  $\text{As}_2\text{S}_3$

При такой структуре схематическая формула мицеллы сульфида мышьяка принимает следующий вид:



Таким образом изучение явлений электрофореза дало возможность установить, что коллоидные частицы в подавляющем большинстве случаев заряжены электричеством.

Выше было указано, какие коллоиды обычно заряжены положительно и какие отрицательно. Однако знак заряда коллоидных частиц может иногда изменяться в зависимости от тех ионов, которые имелись налицо при их образовании. Так, например, коллоидные частицы  $Fe(OH)_3$ , образующиеся при гидролизе  $FeCl_3$ , адсорбируют из раствора преимущественно ионы  $Fe^{+++}$  или  $FeO^+$  и заряжаются положительно. Но можно получить золь  $Fe(OH)_3$ , действуя на раствор  $FeCl_3$  едким натром. В этом случае частицы  $Fe(OH)_3$  адсорбируют преимущественно ионы  $OH^-$  и заряжаются отрицательно.

Способностью коллоидных частиц адсорбировать ионы объясняется устойчивость коллоидных растворов. С одной стороны, адсорбированные ионы сообщают частицам электрические заряды одного и того же знака; а так как одноименно заряженные тела отталкиваются, то понятно, что наличие зарядов у коллоидных частиц должно препятствовать их сближению и слиянию в более крупные агрегаты. С другой стороны, нужно учесть, что заряженные коллоидные частицы и противоионы могут быть сильно сольватированы в растворе. Последнее обстоятельство также препятствует тесному соприкосновению и слипанию коллоидных частиц.

Самый механизм образования коллоидных растворов при химических реакциях можно представить себе следующим образом.

Получающиеся в результате реакции молекулы нерастворимого вещества, например  $Fe(OH)_3$ , тотчас же начинают слипаться друг с другом, образуя все более и более крупные частицы. Обыкновенно укрупнение происходит очень быстро (практически почти мгновенно) и приводит к образованию осадка. Но при подходящих условиях частицы на определенной стадии роста начинают адсорбировать находящиеся в растворе ионы, благодаря чему приобретают тот или иной заряд. Появление заряда на частицах препятствует их дальнейшему росту или во всяком случае сильно замедляет его, и частицы остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор.

**170. Коагуляция.** Если таким образом устойчивость коллоидных растворов обусловлена наличием электрических зарядов и сольватных оболочек у коллоидных частиц, то очевидно, что всякая причина, вызывающая уменьшение или уничтожение этих зарядов, должна понижать устойчивость коллоидных растворов, способствуя слипанию частиц и образованию более крупных агрегатов. Этот процесс укрупнения коллоидных частиц носит название коагуляции, или свертывания. Очень медленно он происходит во всяком коллоидном растворе. Когда же частицы до-

стигнут определенных размеров, начинается быстрое осаждение или седиментация коллоидно растворенного вещества.

Основным методом ускорения коагуляции является прибавление к коллоидному раствору небольших количеств различных электролитов. Введение электролита в раствор сильно повышает общую концентрацию находящихся в нем ионов, что создает благоприятные условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака. Таким образом первоначальный заряд частиц уменьшается или совсем нейтрализуется и происходит быстрая коагуляция золя.

Возьмем, например, коллоидный раствор сульфида мышьяка  $As_2S_3$ , представляющий собой прозрачную светложелтую жидкость, и прибавим к нему соляной кислоты или раствора какой-нибудь соли; сейчас же происходит коагуляция и из жидкости выделяется сульфид мышьяка в виде желтого осадка. Аналогичным образом можно вызвать коагуляцию и в других коллоидных растворах.

Не только частицы, находящиеся в коллоидных растворах, но и более грубые частицы суспензий всегда являются заряженными. Поэтому прибавление электролитов к таким суспензиям способствует их быстрому осаждению. Образование дельт у устьев рек при впадении их в море может быть объяснено осаждением взвешенных частиц глины и песка, содержащихся в речной воде, при смешивании последней с соленой морской водой.

При ускорении коагуляции электролитами главную роль, очевидно, должны играть ионы, несущие заряд, противоположный заряду коллоида. Опыт действительно подтверждает это заключение. Так, например, на отрицательно заряженный коллоид различные соли калия ( $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ ) оказывают почти одинаковое влияние, поскольку все они содержат одни и те же положительные ионы  $K^+$ . Но соли  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$  действуют различно. Заряд иона  $Ba^{++}$  вдвое, а заряд иона  $Al^{+++}$  втрое больше, чем заряд иона  $K^+$ . Поэтому ионы  $Ba^{++}$  оказывают более сильное действие, чем такое же число ионов  $K^+$ , а ионы  $Al^{+++}$  действуют еще сильнее. Наоборот, на положительно заряженные коллоиды, как, например,  $Fe(OH)_3$ , соли  $KCl$ ,  $BaCl_2$  и  $AlCl_3$  действуют почти одинаково, так как в этом случае имеет значение только заряд анионов, которые у всех трех солей одинаковы.

В некоторых случаях сравнительно большие количества электролита не вызывают коагуляции, тогда как при меньших количествах она имеет место. Это явление объясняется тем, что прибавление сравнительно большого количества электролита может иногда не только нейтрализовать заряд коллоидных частиц, но и перезарядить их, т. е. сообщить им заряд противоположного знака, благодаря чему золь снова становится устойчивым.

Коагуляция может быть вызвана не только электролитами, но и другими коллоидами, частицы которых несут противоположный заряд. Так, например, если слить раствор  $As_2S_3$  с раствором  $Fe(OH)_3$ , то, хотя между этими веществами не происходит никакого химического взаимодействия, сейчас же выпадает осадок: положительно и отрицательно заряженные частицы соединяются вместе, и таким образом совершается взаимная коагуляция коллоидов. Это же явление часто можно наблюдать при смешивании различных цветных чернил, обыкновенно представляющих собой коллоидные растворы органических красителей. Если один краситель заряжен положительно, а другой — отрицательно, то смешивание вызывает

образование хлопьевидного осадка, а жидкость над ним почти обесцвечивается.

Коагуляция одних коллоидов другими нашла очень важное применение при очистке питьевой воды. Отстойные бассейны и фильтры из песка и кокса, применяемые для очистки речной воды перед направлением ее в водопроводные трубы, не удерживают тонких суспензий и коллоидно-растворенных веществ, имеющих в большом количестве во всякой природной воде. В большинстве случаев эти частицы бывают заряжены отрицательно. Чтобы коагулировать их, пользуются положительно заряженным золем  $Al(OH)_3$ . С этой целью к воде в отстойном бассейне прибавляют рассчитанное количество сульфата алюминия. Часть его вступает в реакцию с находящимися в воде карбонатами кальция и магния и превращается в карбонат алюминия, который сейчас же подвергается полному гидролизу; часть же непосредственно гидролизует водой. В результате получается золь гидрооксида алюминия, коагулирующий находящиеся в воде коллоиды и образующий вместе с ними осадок, не проходящий сквозь фильтр.

Воздействие электролита является хотя и главным, но не единственным методом коагулирования зольей. Если на положительно заряженный золь действовать  $\beta$ -лучами радия, то заряд частиц тоже снижается и золь коагулирует. Многие золи коагулируют при нагревании. Нагревание увеличивает скорость движения коллоидных частиц и в то же время уменьшает адсорбцию ионов, а следовательно, и величину зарядов коллоидных частиц, что способствует их слипанию при столкновениях. Так, например, если нагреть до кипения золь сульфида мышьяка, то сейчас же выпадает желтый осадок  $As_2S_3$ . Общеизвестно также свертывание яичного белка при нагревании, свертывание молока и т. п.

Наконец, все способы концентрирования зольей, как-то: испарение растворителя, вымораживание его и другие, также приводят к коагуляции.

**171. Лиофильные и лиофобные коллоиды.** Выпадающие при коагуляции коллоидов осадки могут иметь весьма различное строение. Одни коллоиды образуют студенистые осадки, удерживающие огромное количество растворителя, другие осаждаются в виде порошков или хлопьев, почти не увлекая с собой растворителя. На этом основании первые называют лиофильными коллоидами, вторые — лиофобными<sup>1</sup>. В частности, когда растворителем является вода, то говорят о гидрофильных и гидрофобных коллоидах. К гидрофильным коллоидам относятся белковые вещества, клей, крахмал, кремневая кислота, к гидрофобным — коллоидные металлы, сульфиды металлов, различные соли и др. Гидроокси металлов занимают некоторое промежуточное положение между этими двумя классами.

Различие между лиофильными и лиофобными коллоидами проявляется во многих отношениях:

1. Золи лиофильных коллоидов обладают значительно большей

---

<sup>1</sup> От греческих слов *lyo* — растворяю, *phileo* — люблю, *phobos* — страх.

вязкостью, чем чистый растворитель, тогда как вязкость зелей лиофобных коллоидов почти не отличается от вязкости чистого растворителя.

2. Коагуляция лиофильных коллоидов, как правило (но не всегда), представляет собой обратимый процесс. Осадок лиофильного коллоида снова переходит в золь по устранении причины, вызвавшей коагуляцию. Наоборот, осадок лиофобного коллоида обычно не растворяется при обработке его новым количеством растворителя. Однако если к растворителю прибавить небольшое количество электролита, то иногда можно опять получить золь. Ионы электролита, адсорбируясь частицами осадка, заряжают их, вследствие чего частицы начинают отталкиваться и равномерно распределяться по всему объему жидкости. Образование золь действием на необратимый коллоид небольших количеств электролита называется пептизацией и является одним из важных дисперсионных методов получения коллоидных растворов.

3. Золи лиофильных коллоидов являются значительно более устойчивыми, чем золи лиофобных коллоидов. В то время как последние коагулируют уже в присутствии малых количеств электролита, для коагуляции лиофильных коллоидов требуется прибавление значительных количеств электролитов. В этом случае процесс обыкновенно называется *высаливанием*. Примером может служить высаливание мыла из коллоидного раствора его в воде.

Большая устойчивость зелей лиофильных коллоидов обусловлена их способностью к сольватации. У лиофобных коллоидов влияние сольватации на устойчивость сравнительно невелико и проявляется главным образом в сольватации их противоионов. У лиофильных же коллоидов сольватирована вся частица, что, вероятно, обусловлено не просто электростатическим притяжением молекул дисперсионной среды, а более глубоким взаимодействием между ними и дисперсной фазой. Таким образом частицы лиофильного коллоида окружены плотной сольватной оболочкой, препятствующей им соединяться друг с другом. Чтобы вызвать коагуляцию, нужно разрушать эти сольватные оболочки, что достигается только прибавлением большого количества электролита. Ионы последнего сами сольватируются, отнимая молекулы растворителя от частиц коллоида, и тем вызывают его коагуляцию. Вообще, можно сказать, что у лиофобных коллоидов главным фактором устойчивости является заряд частиц, у лиофильных — сольватация.

Замечательно, что нестойкие золи лиофобных коллоидов, которые легко коагулируют, можно сделать очень устойчивыми по отношению к электролитам, прибавив к ним небольшое количество какого-нибудь лиофильного коллоида, например желатины, гумми-арабика и т. п. Такое же «защитное» действие оказывают лиофильные коллоиды и на суспензии, частицы которых в их присутствии осаждаются чрезвычайно медленно.

Это важное явление «коллоидной защиты» можно иллюстрировать следующим опытом.

В две пробирки нальем разведенной соляной кислоты и прибавим в одну из них раствора желатины. Затем вольем в обе пробирки раствора нитрата серебра и хорошенько взболтаем. В пробирке без желатины после взбалтывания образуются харак-

терные творожистые хлопья хлорида серебра; в другой пробирке вся жидкость становится мутной, но никакого выделения осадка не происходит. Благодаря присутствию желатины мельчайшие частицы хлорида серебра не соединяются в хлопья, а остаются в растворе в состоянии тончайшей суспензии.

На этом принципе основано приготовление фотографических броможелатинных пластинок, желатинный слой которых содержит очень тонкую суспензию бромида серебра.

Механизм коллоидной защиты состоит, по видимому, в том, что лиофильный коллоид обволакивает частицы лиофобного коллоида и таким образом препятствует проникновению к ним ионов и образованию крупных агрегатов.

**172. Образование студней.** Золи многих лиофильных коллоидов способны при известных условиях коагулировать таким образом, что весь золь целиком превращается в довольно плотную массу, носящую название студня, или геля. Такой процесс называется застудневанием, или желатинизацией. Общеизвестным примером может служить желатина. Если приготовить 2—3%-ный раствор желатины в теплой воде, а затем оставить полученный золь стоять, то через некоторое время он превращается в довольно плотный студень. При нагревании студень снова переходит в золь.

Образование студня объясняется тем, что каждая частица желатины связывается в растворе огромным числом молекул воды, так что свободной воды остается очень мало. Поэтому, при сколько-нибудь значительном содержании растворенного вещества, эти разбухшие частицы заполняют все пространство, занятое раствором, и получается студень. Подобные же студни образуют коллоидные растворы кремневой кислоты, с той только разницей, что в этом случае коагуляция является необратимой.

Понятно, что для застудневания всего золь целиком нужна достаточная концентрация коллоида, так как он должен связать весь имеющийся в наличии растворитель. В этом отношении коллоиды, образующие студни, сильно различаются между собой. Так, желатина дает студень при концентрации 1—1,5%, агар-агар при концентрации всего 0,25%, другие коллоиды при более высоких концентрациях.

На застудневание очень сильно влияет температура. Например, совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный студень желатины при нагревании до 40—50° быстро разжижается, переходя в золь.

Процесс застудневания совершается не мгновенно по достижении золем определенной температуры, а требует известного времени, в течение которого происходит «созревание» студня.

Студень можно получить также, исходя из сухого обезвоженного вещества, путем погружения его в растворитель, с которым оно может образовать коллоидный раствор. При погружении в растворитель последний более или менее быстро начинает проникать в массу вещества, вследствие чего оно увеличивается в объеме, набухает.

Набухание сопровождается выделением тепла. При достаточном количестве растворителя набухание заканчивается образованием золя, но иногда взаимодействие между коллоидом и растворителем ограничивается одним набуханием.

Консистенция студня сильно зависит от содержания в нем растворителя. Например, студень кремневой кислоты, содержащий

94—97% воды, имеет вид желе и дрожит при сотрясении; содержащий 90—92% режется ножом, а содержащий 75% делается ломким.

С течением времени студни могут подвергаться глубоким изменениям, сокращаясь в объеме и выжимая из себя жидкость. Это явление носит название синерезиса и наблюдается при многих процессах обыденной жизни и техники. Типичным, хорошо известным примером синерезиса является «отсекание» простокваши сывороткой.

Механизм явлений застудневания и синерезиса очень сложен и до сих пор остается неясным.

Изучение свойств вещества в коллоидном состоянии имеет огромное практическое значение. С коллоидными явлениями приходится иметь дело в самых разнообразных отраслях промышленности и техники. Таковы, например, кожевенная промышленность (дубление кож), резиновая, текстильная (крашение), мыловаренная, стекольная, фотографическая, керамическая, производство искусственного волокна, пластических масс и др. Во многих из этих производств теории коллоидной химии способствовали выяснению сущности технологических процессов и привели к их существенному улучшению.

---

## ГЛАВА XVIII

### РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

В предыдущих главах были описаны элементы, характеризующиеся как металлоиды и расположенные исключительно в главных подгруппах периодической системы. Кроме них к металлоидам относятся еще бор, стоящий во главе III группы периодической системы. Но так как металлоидные свойства выражены у бора довольно слабо, все же остальные члены этой группы являются уже металлами, то представляется более целесообразным отложить описание бора и его соединений до рассмотрения металлов III группы.

Если при изучении металлоидов можно было ограничиться теми первоначальными сведениями о строении атома, которые были даны в главе V, то для изучения свойств металлов этих сведений уже недостаточно. Число металлов значительно больше, чем число металлоидов, свойства их чрезвычайно различны и в периодической системе они находятся как в главных, так и в побочных подгруппах. Чтобы сознательно разобраться в их свойствах, необходимо сперва детально ознакомиться с электронными структурами всех атомов и их определяющим влиянием на химические свойства элементов, установить связь между положением элементов в периодической системе и строением их атомов, уяснить себе структурные особенности атомов элементов нечетных подгрупп и обосновать деление групп на подгруппы. Все эти вопросы и будут освещены в настоящей главе, которую мы предпосылаем описанию металлов.

**173. Порядковые номера элементов.** На протяжении более 40 лет периодическая система элементов сохраняла ту форму и содержание, которые были вложены в нее Менделеевым. Многочисленные попытки перестроить ее с тем, чтобы устранить некоторые неувязки, не приводили ни к каким положительным результатам.

Первые существенные изменения были внесены в периодическую систему в 1914 г., после того как Мозли открыл закон, устанавливающий зависимость между рентгеновыми спектрами элементов и их порядковыми, или атомными номерами. Найденная Мозли зависимость привела к заключению, что порядковый номер является основной константой элемента, выражающей число положительных зарядов ядра его атома. С помощью закона Мозли

были определены величины ядерных зарядов у атомов всех элементов. Важнейшим результатом этих определений явилось открытие, что элементы располагаются в периодической системе не в порядке увеличения их атомных весов, как думал Менделеев, но строго последовательно в порядке возрастания зарядов их ядер.

Это открытие сразу устраняло одно из кажущихся противоречий системы Менделеева — положение некоторых элементов с большим атомным весом впереди элементов с меньшим атомным весом (теллур и иод, аргон и калий, кобальт и никель). Оказалось, что никакого противоречия здесь нет, так как исходное положение Менделеева, что место элемента в системе определяется его атомным весом, верно лишь в первом приближении. В действительности же не атомный вес, а заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят все свойства элемента и его положение в системе.

Определение зарядов ядер теллура и иода показало, что у первого он равен 52, а у второго 53, почему теллур, несмотря на больший атомный вес, и должен стоять впереди иода. Точно так же заряды ядер у аргона и калия, никеля и кобальта как раз отвечают последовательности расположения этих элементов в системе.

Но раз это так, то и самое содержание открытого Менделеевым периодического закона несколько изменяется, и в настоящее время он должен быть формулирован следующим образом:

| *Свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.*

Определение порядковых номеров элементов по их рентгеновым спектрам имело еще и другое очень важное значение. Оно позволило установить общее число мест в периодической системе между крайними ее членами — водородом с порядковым номером 1 и ураном, у которого порядковый номер оказался равным 92. Из этих мест в то время оставались незанятыми следующие: 43, 61, 72, 75, 85 и 87, что указывало на возможность существования еще неоткрытых элементов. И действительно, в 1922 г. был открыт новый элемент — гафний, который занял 72-е место; затем в 1925 г. были открыты элементы мазурий и рений, занявшие места 43 и 75. Что же касается остальных трех мест, то пока их можно считать свободными. Правда, в литературе были сообщения об открытии элементов № 61 (иллиний), № 85 (алабамий) и № 87 (виргиний), но факт их существования еще требует проверки. Точно так же остается пока невыясненным вопрос о существовании в природе элементов с большим порядковым номером, чем у урана, так называемых «трансуранов».

Хотя при построении периодической системы в основу ее положены были атомные веса, но замена их ядерными зарядами или порядковыми номерами не только не расстроила систему, но, наоборот, укрепила ее, устранив один из наиболее крупных ее недочетов. В то же время последовательность чередования элементов,

гениально предвосхищенная Менделеевым, осталась неизменной как вполне отвечающая новой основе системы — зарядам атомных ядер.

#### 174. Роль теории Бора в развитии периодического закона.

В дальнейшем развитии периодического закона и периодической системы элементов большую роль сыграла теория Бора, благодаря применению которой были установлены электронные структуры всех атомов и выяснена зависимость свойств элементов от числа и расположения электронов в атомах. Не только те правильности в изменении свойств, которые наблюдаются при переходе от элемента к элементу в периодической системе, но и кажущиеся с первого взгляда неправильности (например, различное число элементов в периоде, огромное сходство 14 так называемых редкоземельных элементов и др.) являются следствием изменения строения электронных оболочек их атомов.

Поэтому для понимания дальнейшего необходимо предварительно познакомиться с расположением электронов в атомах всех химических элементов и проследить, пользуясь табл. 40 на стр. 423 и 424, как идет нарастание электронных слоев и заполнение их электронами с увеличением порядковых номеров элементов.

В главе V мы уже говорили о расположении электронов в атомах первых 18 элементов периодической системы, т. е. элементов трех малых периодов. Там же были приведены схемы строения их атомов (рис. 31). Напомним, что заполнение электронных слоев в атомах этих элементов происходит совершенно равномерно с увеличением порядковых номеров: у каждого следующего элемента добавочный электрон становится в наружный слой или, если таковой уже заполнен, начинает собою новый слой. Таким образом у 18-го элемента — аргона — первый слой *K* содержит 2 электрона, второй слой *L* — 8 электронов и третий слой *M* — тоже 8 электронов, что можно записать следующим образом:  $\left\{ \begin{matrix} K & L & M \\ \oplus & -2 & -8 & -8 \end{matrix} \right\}^1$ .

Заполнение электронных слоев у элементов больших периодов протекает несколько сложнее (см. таблицу на стр. 423). Так как для наружного слоя предельное число электронов равно восьми, то у первого элемента 4-го периода — калия (№ 19) появляется новый слой *N*, с одним электроном. У кальция (№ 20) к слою *N* добавляется еще один электрон, но на этом заполнение слоя *N* электронами временно приостанавливается. Начиная со скандия (№ 21) вплоть до меди (№ 29), стоящей в начале второй половины 4-го периода, постепенно заполняется слой *M*, в то время как в наружном слое *N* число электронов сохраняется равным двум, а у хрома и меди даже уменьшается до одного. У атома меди слой *M* содержит 18 электронов, а слой *N* — 1 электрон:  $\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -1 \end{matrix} \right\}$ . Только теперь, когда слой *M* достроен (так как число электронов в нем достигло предельной вели-

<sup>1</sup> Символом  $\oplus$  обозначено ядро атома.

ны 18), происходит равномерное заполнение электронами слоя  $N$ , пока число электронов в нем не достигнет 8 у инертного газа криптона (№ 36):  $\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -8 \end{matrix} \right\}$ .

Заполнение электронных слоев в атомах элементов 5-го периода, начиная с рубидия (№ 37) и кончая инертным газом ксеноном (№ 54), происходит аналогично тому, как это имело место и в 4-м периоде (см. таблицу). Поэтому атом ксенона имеет строение:

$$\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N & O \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -18 & -8 \end{matrix} \right\}.$$

Шестой период содержит 32 элемента. Следовательно, при переходе от ксенона (№ 54) к следующему инертному газу радону (№ 86) должно прибавиться 32 электрона. Распределение их по слоям происходит в следующем порядке. У цезия (№ 55) начинается построение шестого электронного слоя  $P$ , и следующий за цезием элемент барий (№ 56) имеет в слое  $P$  два электрона:

$\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N & O & P \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -18 & -8 & -2 \end{matrix} \right\}$ . На этом, как и в предыдущих периодах, построение наружного слоя временно прекращается,

и у элемента лантана (№ 57) новый электрон поступает в слой  $O$ :

$$\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N & O & P \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -18 & -9 & -2 \end{matrix} \right\}.$$

За лантаном следуют 14 редкоземельных элементов, у которых число электронов в двух наружных слоях  $O$  и  $P$  сохраняется таким же, как у лантана, но идет достройка слоя  $N$  до 32 электронов, заканчивающаяся у элемента № 71 — кассиопея:

$\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N & O & P \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -32 & -9 & -2 \end{matrix} \right\}$ . После этого, начиная с гафния (№ 72) и до конца 6-го периода, заполнение слоев электронами идет в общем так же, как и в двух предыдущих больших периодах,

т. е. сперва заполняется слой  $O$  до 18 электронов (у элемента № 79), затем электроны поступают в слой  $P$ , пока число их в этом слое не достигнет 8 у инертного газа радона (№ 86):

$$\left\{ \begin{matrix} K & L & M & N & O & P \\ \oplus & -2 & -8 & -18 & -32 & -18 & -8 \end{matrix} \right\}.$$

В седьмом периоде начинается построение нового электронного слоя  $Q$ , которое приостанавливается у второго члена периода — радия (№ 88), после чего начинается достройка слоя  $P$ .

Из изложенного видно, что в каждом периоде идет построение нового электронного слоя, а в больших периодах, кроме того, достройка внутренних слоев. Поэтому число электронных слоев в атоме равно номеру периода, в котором находится соответствующий элемент.

Выяснение строения электронных оболочек атомов оказало влияние и на самую структуру периодической системы, несколько изменив существовавшее до тех пор деление элементов на периоды. В прежних таблицах нулевая группа ставилась перед первой и каждый период начинался с инертного газа, причем водород оставался вне периодов. Но по теории Бора новый период должен начинаться с того элемента, в атоме которого впервые появляется новый электронный слой в виде одного валентного электрона (водород и щелочные металлы), и заканчиваться тем

элементом, в атоме которого этот слой имеет 8 электронов, образующих очень прочную электронную группировку, свойственную инертным газам. Такое естественное разделение элементов на периоды и привело к построению той таблицы, которой мы уже пользовались, разбирая периодическую систему, и в которой нулевая группа помещается позади VII группы с правой стороны таблицы<sup>1</sup>.

Теория Бора разрешила также вопрос о положении в периодической системе редкоземельных элементов (№ 58—71), для которых до тех пор не находилось места, так как ввиду большого сходства их нельзя было распределить по различным группам. Из табл. 40 видно, что атомы этих элементов отличаются друг от друга строением одного из глубже лежащих электронных слоев, в то время как число электронов в наружном слое и в предпоследнем, от которого, главным образом, и зависят химические свойства элемента, у них совершенно одинаково. По этой причине все редкоземельные элементы (лантаниды) помещены теперь в одной клетке; таким образом, оказалось возможным упразднить в таблице Менделеева 2 лишних горизонтальных ряда.

Но основное значение теории Бора заключалось в раскрытии физического смысла периодического закона, который для Менделеева и его современников оставался совершенно неясным. Достаточно взглянуть на таблицу расположения электронов в атомах химических элементов, чтобы убедиться, что с увеличением зарядов атомных ядер постоянно повторяются одни и те же комбинации электронов в наружном слое атома. Таким образом периодическое изменение свойств химических элементов происходит вследствие периодического возвращения к одним и тем же электронным группировкам.

**175. Зависимость свойств элементов от строения их атомов.** Теперь обратимся к современной таблице периодической системы, помещенной в начале книги, и установим более точно, в какой зависимости от строения электронных оболочек находятся химические свойства атомов.

Рассмотрим сперва изменение свойств в периодах. Как мы уже отмечали при разборе структуры периодической системы (§ 34), в пределах каждого периода (кроме 1-го) металлические свойства, наиболее резко выраженные у первого члена периода, постепенно ослабевают при переходе к последующим членам и уступают место металлоидным свойствам: в начале периода стоит типичный металл, в конце — типичный металлоид и за ним инертный газ.

Сопоставляя это изменение свойств с изменением структуры электронных оболочек атомов, мы видим, что в малых периодах также постепенно растет число электронов в наружном слое атома, начиная с одного у первого члена периода и доходя до 8 у последнего. Напомним, что с химической точки зрения наиболее характерным свойством металлов является способность их атомов

<sup>1</sup> Иногда в современных таблицах нулевую группу объединяют вместе с VIII, рассматривая первую как главную подгруппу VIII группы, а элементы собственно VIII группы — как побочную подгруппу VIII группы.

## Распределение электронов в атомах химических элементов

Периоды	Элемент	Химич. символ	Число электронов в слое							
			K	L	M	N	O	P	Q	
I	1. Водород . . . . .	H	1							
	2. Гелий . . . . .	He	2							
II	3. Литий . . . . .	Li	2	1						
	4. Бериллий . . . . .	Be	2	2						
	5. Бор . . . . .	B	2	3						
	6. Углерод . . . . .	C	2	4						
	7. Азот . . . . .	N	2	5						
	8. Кислород . . . . .	O	2	6						
	9. Фтор . . . . .	F	2	7						
	10. Неон . . . . .	Ne	2	8						
III	11. Натрий . . . . .	Na	2	8	1					
	12. Магний . . . . .	Mg	2	8	2					
	13. Алюминий . . . . .	Al	2	8	3					
	14. Кремний . . . . .	Si	2	8	4					
	15. Фосфор . . . . .	P	2	8	5					
	16. Сера . . . . .	S	2	8	6					
	17. Хлор . . . . .	Cl	2	8	7					
	18. Аргон . . . . .	Ar	2	8	8					
IV	19. Калий . . . . .	K	2	8	8	1				
	20. Кальций . . . . .	Ca	2	8	8	2				
	21. Скандий . . . . .	Sc	2	8	8+1	2				
	22. Титан . . . . .	Ti	2	8	8+2	2				
	23. Ванадий . . . . .	V	2	8	8+3	2				
	24. Хром . . . . .	Cr	2	8	8+5	1				
	25. Марганец . . . . .	Mn	2	8	8+5	2				
	26. Железо . . . . .	Fe	2	8	8+6	2				
	27. Кобальт . . . . .	Co	2	8	8+7	2				
	28. Никель . . . . .	Ni	2	8	8+8	2				
	29. Медь . . . . .	Cu	2	8	18	1				
	30. Цинк . . . . .	Zn	2	8	18	2				
	31. Галлий . . . . .	Ga	2	8	18	3				
	32. Германий . . . . .	Ge	2	8	18	4				
	33. Мышьяк . . . . .	As	2	8	18	5				
	34. Селен . . . . .	Se	2	8	18	6				
35. Бром . . . . .	Br	2	8	18	7					
36. Криптон . . . . .	Kr	2	8	18	8					
V	37. Рубидий . . . . .	Rb	2	8	18	8	1			
	38. Стронций . . . . .	Sr	2	8	18	8	2			
	39. Иттрий . . . . .	Y	2	8	18	8+1	2			
	40. Цирконий . . . . .	Zr	2	8	18	8+2	2			
	41. Ниобий . . . . .	Nb	2	8	18	8+4	1			
	42. Молибден . . . . .	Mo	2	8	18	8+5	1			
	43. Мазурий . . . . .	Ma	2	8	18	8+6	1			
	44. Рутений . . . . .	Ru	2	8	18	8+7	1			
	45. Родий . . . . .	Rh	2	8	18	8+8	1			

Периоды	Элемент	Химич. символ	Число электронов в слое							
			K	L	M	N	O	P	Q	
V	46. Палладий . . . . .	Pd	2	8	18	18				
	47. Серебро . . . . .	Ag	2	8	18	18	1			
	48. Кадмий . . . . .	Cd	2	8	18	18	2			
	49. Индий . . . . .	In	2	8	18	18	3			
	50. Олово . . . . .	Sn	2	8	18	18	4			
	51. Сурьма . . . . .	Sb	2	8	18	18	5			
	52. Теллур . . . . .	Te	2	8	18	18	6			
	53. Иод . . . . .	I	2	8	18	18	7			
54. Ксенон . . . . .	Xe	2	8	18	18	8				
VI	55. Цезий . . . . .	Cs	2	8	18	18	8	1		
	56. Барий . . . . .	Ba	2	8	18	18	8	2		
	57. Лантан . . . . .	La	2	8	18	18	8+1	2		
	58. Церий . . . . .	Ce	2	8	18	18+1	8+1	2		
	59. Празеодим . . . . .	Pr	2	8	18	18+2	8+1	2		
	60. Неодим . . . . .	Nd	2	8	18	18+3	8+1	2		
	61. . . . .	—	2	8	18	18+4	8+1	2		
	62. Самарий . . . . .	Sm	2	8	18	18+5	8+1	2		
	63. Европий . . . . .	Eu	2	8	18	18+6	8+1	2		
	64. Гадолиний . . . . .	Gd	2	8	18	18+7	8+1	2		
	65. Тербий . . . . .	Tb	2	8	18	18+8	8+1	2		
	66. Диспрозий . . . . .	Dy	2	8	18	18+9	8+1	2		
	67. Гольмий . . . . .	Ho	2	8	18	18+10	8+1	2		
	68. Эрбий . . . . .	Er	2	8	18	18+11	8+1	2		
	69. Тулий . . . . .	Tu	2	8	18	18+12	8+1	2		
	70. Иттербий . . . . .	Yb	2	8	18	18+13	8+1	2		
	71. Кассиопей . . . . .	Cp	2	8	18	18+14	8+1	2		
	72. Гафний . . . . .	Hf	2	8	18	32	8+2	2		
	73. Тантал . . . . .	Ta	2	8	18	32	8+3	2		
	74. Вольфрам . . . . .	W	2	8	18	32	8+4	2		
75. Рений . . . . .	Re	2	8	18	32	8+5	2			
76. Осмий . . . . .	Os	2	8	18	32	8+6	2			
77. Иридий . . . . .	Ir	2	8	18	32	8+7	2			
78. Платина . . . . .	Pt	2	8	18	32	8+9	1			
79. Золото . . . . .	Au	2	8	18	32	18	1			
80. Ртуть . . . . .	Hg	2	8	18	32	18	2			
81. Таллий . . . . .	Tl	2	8	18	32	18	3			
82. Свинец . . . . .	Pb	2	8	18	32	18	4			
83. Висмут . . . . .	Bi	2	8	18	32	18	5			
84. Полоний . . . . .	Po	2	8	18	32	18	6			
85. . . . .	—	2	8	18	32	18	7			
86. Радон . . . . .	Rn	2	8	18	32	18	8			
VII	87. . . . .	—	2	8	18	32	18	8	1	
	88. Радий . . . . .	Ra	2	8	18	32	18	8	2	
	89. Актиний . . . . .	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2	
	90. Торий . . . . .	Th	2	8	18	32	18	8+2	2	
	91. Протактиний . . . . .	Pa	2	8	18	32	18	8+3	2	
92. Уран . . . . .	U	2	8	18	32	18	8+4	2		

легко отдавать электроны и образовывать положительно заряженные элементарные ионы, тогда как металлоиды характеризуются способностью присоединять электроны с образованием элементарных отрицательных ионов. Но легкость отдачи или присоединения электронов зависит от того, сколько их находится во внешней оболочке атома. Если число электронов невелико, то атом может только отдавать электроны, превращаясь в положительно заряженный ион. Наоборот, атомы с большим числом электронов в наружном слое, хотя и могут отдавать электроны, но гораздо легче присоединяют их, образуя отрицательно заряженные ионы.

Таким образом в малых периодах изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера обусловливается равномерным увеличением числа наружных электронов, в связи с чем падает способность атомов отдавать электроны (проявление металлических свойств) и появляется склонность к присоединению электронов (металлоидные свойства).

В больших периодах изменение свойств в общем происходит так же, как и в малых, только металлические свойства ослабевают гораздо медленнее. Причина этого лежит в неравномерном росте наружного электронного слоя, так как, начиная с 3-го члена периода и вплоть до конца первой его половины, идет пополнение электронами предпоследнего недостроенного слоя, а у редкоземельных элементов, находящихся в 6 периоде, заполняется даже не предпоследний, а третий снаружи слой. Поэтому все элементы первой половины периода имеют в наружной оболочке атома не больше 2-х электронов и характеризуются преобладанием металлических свойств; способность к присоединению электронов у них отсутствует. Только во второй половине периода число наружных электронов растет так же последовательно, как и в малых периодах, и металлические свойства постепенно сменяются металлоидными. Период заканчивается инертным газом.

Затронутые выше соотношения между строением атомов и их химическими свойствами представляют для нас глубокий интерес. Мы видим, что на химические свойства атома оказывает влияние, главным образом, число электронов наружного слоя. Строение предпоследнего слоя влияет на химические свойства уже значительно меньше. Так, например, элементы больших периодов, в атомах которых идет достройка предпоследнего электронного слоя, сравнительно мало отличаются друг от друга по своему химическому характеру (например, Sr, Mn, Fe, Co, Ni). Но все же по мере заполнения предпоследнего слоя электронами свойства элементов изменяются в определенном направлении. Наконец, почти полное тождество свойств редкоземельных элементов показывает, что изменение числа электронов в третьем снаружи слое атома оказывает лишь ничтожное влияние на его химические свойства. Однако и здесь увеличение числа электронов вызывает постепенное, хотя и небольшое изменение свойств, проявляющееся, например, в понижении силы оснований от элемента № 58 (церий) к элементу № 71 (кассиолею).

В вертикальном направлении все элементы таблицы разби-

ваются на 9 столбцов или групп. Номер группы соответствует наибольшей положительной валентности (или так называемой валентности по кислороду), которую могут проявлять элементы данной группы. Сопоставляя эту величину с расположением электронов в их атомах, нетрудно убедиться, что у всех элементов, стоящих в малых периодах (кроме кислорода и фтора), наибольшая валентность как раз равна числу электронов в наружном слое атома.

Несколько иначе обстоит дело в больших периодах. У атомов малых периодов число электронов в предпоследнем слое равно 2 или 8. Отдавая наружные электроны, эти атомы превращаются в ионы с устойчивой структурой инертных газов и естественно не могут больше терять электроны. В больших же периодах только первые два члена имеют по 8 электронов в предпоследнем слое. У следующих за ними элементов число электронов в предпоследнем слое постепенно растет, пока не достигнет 18 (у первого члена второй половины периода). Но слой из 18 электронов оказывается почти таким же устойчивым, как и слой из 8 электронов. Поэтому атомы, имеющие 18 электронов в предпоследнем слое (например, Си, Zn, Ga, Ge и др.), потеряв наружные электроны, тоже превращаются в ионы с устойчивой оболочкой. Таким образом максимальная валентность атомов второй половины каждого большого периода, имеющих в предпоследнем слое 18 электронов (так же как и валентность атомов с 2 или 8 электронами в предпоследнем слое), равна числу электронов наружного слоя<sup>1</sup>.

Что же касается остальных элементов больших периодов, содержащих в предпоследнем слое больше 8, но меньше 18 электронов, то они могут отдавать кроме наружных электронов еще и часть электронов предыдущего слоя, а именно столько, чтобы остающиеся электроны образовали устойчивую 8-электронную оболочку. Например, элемент скандий (№ 21) может всего отдать 3 электрона, титан — 4, ванадий — 5 и т. д. Общее число отдаваемых электронов и определяет максимальную валентность этих элементов, указываемую номером соответствующей группы<sup>2</sup>.

Еще задолго до возникновения учения о строении атома было установлено, что между максимальной валентностью элемента по кислороду и его валентностью по водороду существует определенная зависимость: сумма валентностей по кислороду и по водороду всегда оказывается равной 8.

Это «правило» очень просто объясняется с точки зрения электронных представлений о валентности. Так как в соединениях с кислородом атомы элементов всегда заряжены положительно, а в соединениях с водородом — отрицательно, то валентность по кислороду есть не что иное, как положительная валентность, обусловленная потерей атомом наружных электронов; наоборот, ва-

---

<sup>1</sup> Исключения составляют медь и золото, у которых, вопреки теории, максимальная валентность равна 2 и 3, хотя наружный слой содержит только 1 электрон.

<sup>2</sup> Это положение не распространяется на элементы VIII группы,

ленность по водороду есть отрицательная валентность, которую атом проявляет, присоединяя к наружному слою недостающее до 8 число электронов. Понятно, что сумма этих двух валентностей должна равняться 8.

Нужно, однако, заметить, что это правило распространяется только на металлоиды, образующие газообразные соединения с водородом. Некоторые металлы тоже образуют соединения с водородом, но не газообразные, а твердые. В последних металл, как всегда, заряжен положительно, а водород отрицательно. Поэтому в данном случае валентность по водороду является положительной валентностью и, как таковая, конечно, одинакова с валентностью того же металла по кислороду.

Как мы уже говорили в § 34, элементы каждой группы периодической системы, начиная с 4-го горизонтального ряда, делятся на две подгруппы: четную, составленную из элементов, у которых преобладают металлические свойства, и нечетную, образованную элементами с ослабленными металлическими свойствами или с преобладанием металлоидных свойств.

Различие в свойствах элементов четных и нечетных подгрупп непосредственно вытекает из строения их атомов. В то время как у первых в наружном слое никогда не бывает больше двух электронов, у вторых число наружных электронов может достигать до 7. Поэтому элементы четных подгрупп не могут присоединять электроны, что характеризует их как металлы. Нечетные подгруппы частью тоже содержат металлы, но, главным образом, состоят из элементов, легко присоединяющих электроны, т. е. металлоидов.

**176. Периодическая система Бора-Томсена.** В таблице Менделеева все элементы разбиты на периоды и ряды. Возможны и другие способы группировки элементов на основе периодического закона. Из них особенного внимания заслуживает таблица периодической системы, предложенная Бором и Томсеном и может быть более ярко отражающая зависимость между свойствами атомов и их электронными структурами, чем таблица Менделеева.

В таблице Бора и Томсена (рис. 128) элементы каждого периода расположены в один ряд, причем эти ряды размещаются один параллельно другому. У элементов, заключенных в рамки, идет достройка второго снаружи слоя, у заключенных в двойную рамку — третьего. Сходные по химическим свойствам элементы связаны линиями.

При такой структуре таблицы четко выступает упоминавшееся выше деление на периоды, число элементов в каждом периоде и отношение типичных элементов каждой группы к четной и нечетной подгруппам. Очень хорошо подчеркивается в таблице двойственный характер водорода, который по одним своим свойствам похож на щелочные металлы, образуя подобно им положительно заряженные ионы, по другим — сходен с галогенами, замещая их во многих органических соединениях. Поэтому в таблице он связан линиями и с той, и с другой группой элементов.

К несомненным достоинствам таблицы относится также устра-

нение совмещения в одной группе элементов, имеющих очень мало общего друг с другом (например, марганец и галогены, медь и щелочные металлы и др.).

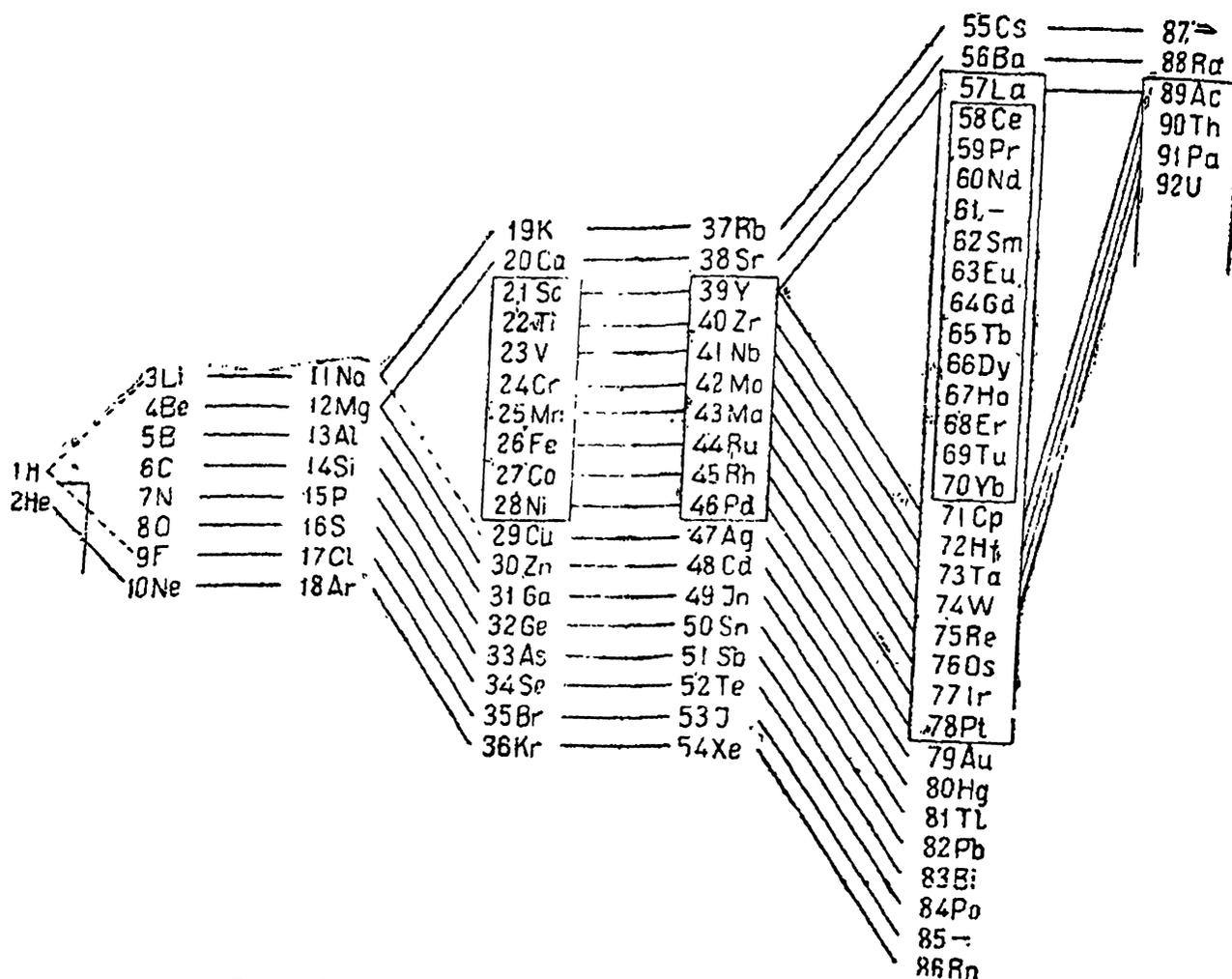


Рис. 128. Периодическая система Бора-Тсмсена.

**177. Радиоактивные элементы.** Рассматривая периодическую систему элементов, мы до сих пор оставляли в стороне радиоактивные элементы и их положение в системе. Чтобы осветить этот вопрос, необходимо остановиться на явлениях радиоактивности строения атома.

Как известно, радиоактивностью называется свойство некоторых элементов самопроизвольно испускать лучи, проходящие сквозь воздух и вызывающие почернение фотографической пластинки.

Впервые радиоактивность была обнаружена в 1896 г. у солей урана — элемента с наибольшим атомным весом (ат. вес 238,07). В 1898 г. было установлено, что аналогичными свойствами обладает торий (ат. вес 232,12) и его соединения. В том же году супруги Кюри открыли в урановой руде новый радиоактивный элемент, который вследствие его совершенно исключительной способности к радиоактивному излучению получил название ра-

дня. Вслед за радием были открыты полоний, актиний и другие радиоактивные элементы.

В настоящее время известно около 40 радиоактивных элементов. За исключением урана, тория и отчасти радия, все они получены в очень малых количествах, измеряемых нередко сотыми и тысячными долями грамма. Большая же часть радиоактивных элементов существует в природе в почти невесомых количествах. Понятно, что при таких условиях исследование химических свойств радиоактивных элементов представляет огромные трудности. Однако эти трудности удалось преодолеть, и теперь химические свойства почти всех радиоактивных элементов определены экспериментальным путем.

Радиоактивные элементы обладают всеми свойствами обыкновенных химических элементов: они имеют совершенно определенные атомные веса, образуют химические соединения, соответствующие их положению в периодической системе, и дают характерные спектры. Но кроме этих общих всем элементам свойств они обладают еще специфической способностью длительно излучать энергию.

Лучи, испускаемые радиоактивными элементами, делятся на 3 группы:  $\alpha$ -лучи,  $\beta$ -лучи и  $\gamma$ -лучи. Характеристика каждого вида лучей была уже дана в § 39 при описании свойств радия. Здесь мы только напомним, что  $\alpha$ -лучи состоят из несущих по 2 положительных заряда атомов гелия,  $\beta$ -лучи представляют собой поток электронов, т. е. единиц отрицательного электричества,  $\gamma$ -лучи не несут никакого заряда, но подобно лучам Рентгена представляют собою электромагнитное колебание, распространяющееся со скоростью света.

**178. Теория распада радиоактивных элементов.** Для объяснения радиоактивных явлений английские ученые Резерфорд и Содди предложили в 1902 г. теорию атомного распада, полностью подтвердившуюся дальнейшими исследованиями. Согласно этой теории испускание лучей радиоактивными элементами обуславливается самопроизвольно протекающим распадом их атомов. Атомы радиоактивных элементов неустойчивы и постепенно разрушаются, образуя новые атомы, новые химические элементы, отличные по своим свойствам от материнских элементов (например, при распаде атомов металла радия получается инертный газ радон). Распад атомов сопровождается выбрасыванием  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц, количество которых соответствует числу распадающихся атомов. Испускание  $\gamma$ -лучей представляет собою вторичное явление, обычно вызываемое  $\beta$ -лучами, подобно тому как удар катодных лучей об антикатод вызывает испускание лучей Рентгена (§ 37).

Предложенная Резерфордом и Содди теория атомного распада прежде всего объясняет длительное излучение энергии радиоактивными веществами, противоречащее с первого взгляда закону сохранения энергии. Она указывает нам источник излучаемой энергии, каковым очевидно является внутренняя энергия атомов уменьшающаяся при их превращении в новые атомы. С другой

стороны, эта теория вносит поправку в сложившееся вначале представление, будто бы излучение энергии радиоактивными элементами, например радием, остается все время неизменным по величине. В тех случаях, когда в течение периода наблюдения распадается лишь ничтожная часть общего числа атомов, сила излучения кажется нам постоянной. Но если за короткий период времени успевают разложиться значительная часть атомов, ослабление интенсивности излучения легко может быть обнаружено. И действительно, радиоактивность некоторых элементов, например полония, заметно уменьшается с течением времени.

Изменение энергии, сопровождающее распад атомов радиоактивных элементов, гораздо больше, чем изменение энергии при обычных химических реакциях. В связи с этим радиоактивный распад практически не зависит от температуры и протекает одинаково как при самых низких, так и при самых высоких температурах.

Скорость, с которой распадаются радиоактивные элементы, чрезвычайно различна. Она характеризуется так называемой радиоактивной постоянной, показывающей, какая часть общего числа атомов радиоактивного элемента распадается в 1 сек. Чем больше радиоактивная постоянная, представляющая собой правильную дробь, тем быстрее распадается элемент.

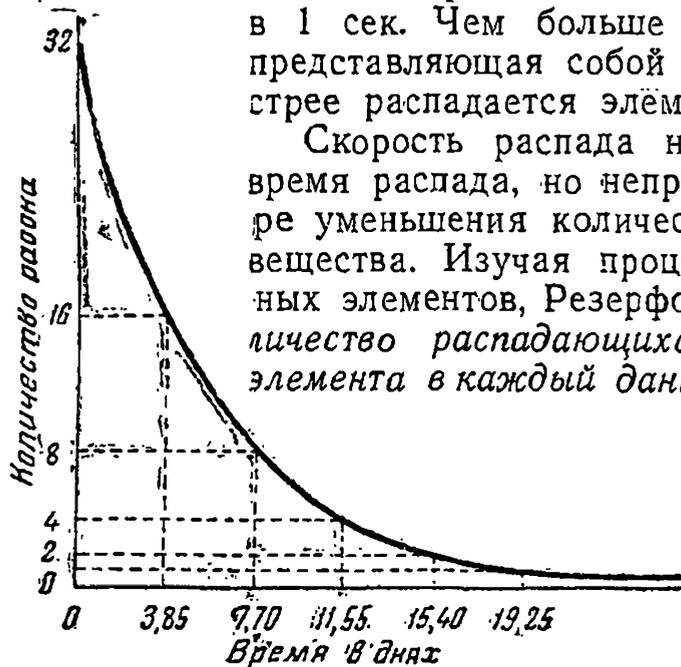


Рис. 129. График распада радона.

Скорость распада не остается неизменной во все время распада, но непрерывно уменьшается по мере уменьшения количества еще неразложившегося вещества. Изучая процессы распада радиоактивных элементов, Резерфорд и Содди нашли, что количество распадающихся атомов радиоактивного элемента в каждый данный момент пропорционально количеству находящихся

налицо атомов. Другими словами, всегда распадается одна и та же часть наличного числа атомов. Отсюда следует, что если в течение некоторого времени разложилась половина бывшего налицо радиоактивного

элемента, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка, т. е. вдвое меньше, еще в следующий вдвое меньше, чем в предыдущий, и т. д.

Следя, например, за изменением количества радона, установили, что через 3,85 дня остается половина первоначального количества, еще через 3,85 дня только  $\frac{1}{4}$ , затем  $\frac{1}{8}$  и т. д. Графически ход превращения радона изображается кривой на рис. 129, где по горизонтальной оси отложено время, а по вертикальной — количество радона. Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного

элемента, называется периодом полураспада. Величина эта характеризует продолжительность жизни элемента, и для различных радиоактивных элементов она колеблется в колоссальных пределах — от долей секунды до миллиардов лет. В частности у радия период полураспада равен 1580 лет, т. е. определенное количество радия, сколько бы его при этом ни было, уменьшается вдвое за 1580 лет.

**179. Радиоактивные ряды.** Выяснение сущности радиоактивных явлений привело к замечательному выводу, что один элемент путем распада может превратиться в другой элемент. Если этот второй элемент радиоактивен, то, распадаясь, он превращается в третий элемент, и так далее до тех пор, пока не получится эле-

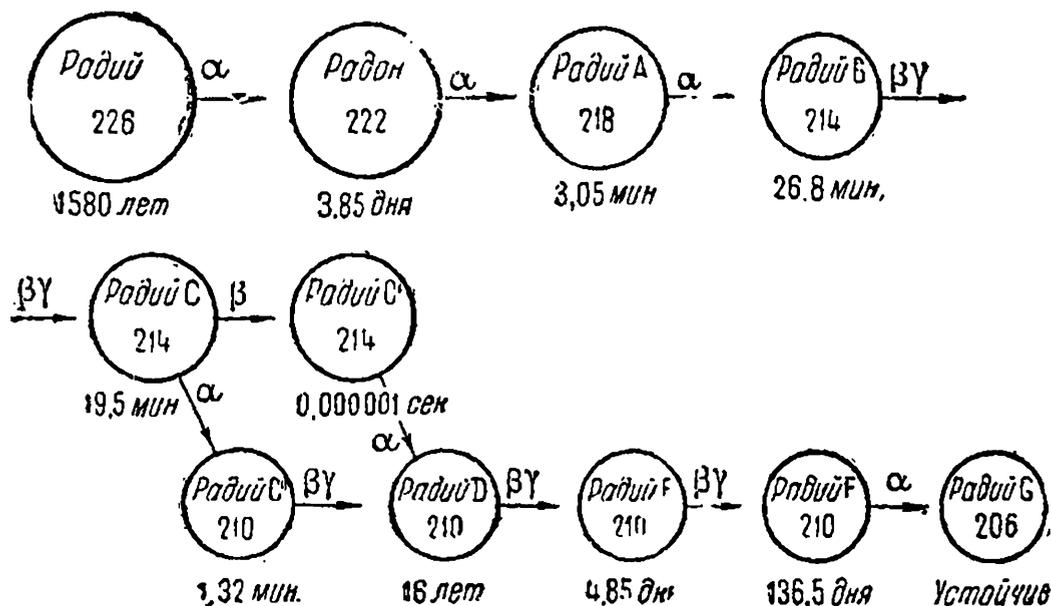


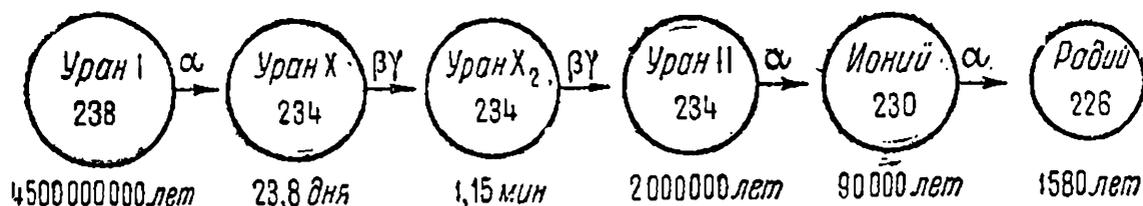
Рис. 130. Схема превращений радия.

мент, неспособный разрушаться. Ряд подобных элементов называется радиоактивным рядом. Примером может служить ряд превращений радия. Как известно, при распаде радия получается радон — радиоактивный элемент, в свою очередь распадающийся с образованием радия А. Последний тоже радиоактивен и, подвергаясь дальнейшему распаду, образует один за другим целый ряд новых радиоактивных элементов — радий В, радий С и т. д. Конечным продуктом этого распада является радий G, представляющий собою уже вполне устойчивый элемент, по химическим свойствам тождественный с обыкновенным свинцом.

Весь процесс последовательных превращений радия схематически представлен на рис. 130, где указаны атомные веса элементов, периоды их полураспада и испускаемые при каждом превращении лучи.

Подобные же превращения наблюдаются кроме радия у элементов урана, тория и актиния, которые тоже обладают радиоактивными свойствами. Изучение их показало, что сам радий является лишь промежуточным звеном в длинной цепи продуктов превращения урана, из которого он образуется согласно схеме, изображенной на рис. 131.

Таким образом в настоящее время известны три радиоактивных ряда, три семьи, родоначальниками которых являются уран, торий и актиний, причем ряд актиния, повидимому, представляет собой лишь боковую ветвь уранового ряда (см. таблицу в приложении). Общее число членов в этих рядах превышает 40. Замечательно, что конечным продуктом превращений радиоактивных элементов во всех трех рядах является свинец.



Фиг. 131. Схема превращения урана в радий.

Присутствие свинца в урановых рудах дает между прочим возможность сделать интересные выводы относительно возраста земли. Зная периоды полураспада радиоактивных элементов в ряду урана, нетрудно подсчитать, сколько времени нужно для превращения определенного процента урана в свинец. Содержание свинца в урановых рудах составляет в среднем 20%. Подсчитывая отсюда время его образования из руды, получим 1500 млн. лет. Но так как сама урановая руда не может быть старше земной коры, то это же число показывает наименьший возраст земли.

**180. Размещение радиоактивных элементов в периодической системе. Изотопы.** Изучение радиоактивности обогатило химию знанием около 40 новых химических элементов. Все эти элементы надо было как-то разместить в периодической системе. Однако здесь сразу же возникло затруднение, заключавшееся прежде всего в том, что число свободных мест в периодической системе было значительно меньше числа радиоактивных элементов. Это заставило исследователей обратить внимание на изучение химических свойств радиоактивных элементов, между тем как раньше почти исключительно занимались их радиоактивными свойствами. Вскоре было установлено, что многие радиоактивные элементы, различаясь по атомному весу и радиоактивным свойствам, в то же время практически тождественны по своим химическим свойствам. Так, например, ионий, один из продуктов распада урана, оказался химически неотличим от тория, радий В — от радия D и радия G и т. д.

Но если несколько элементов обладают тождественными химическими свойствами, то вполне логично поместить их в периодической системе на одно и то же место, так как каждому месту периодической системы отвечает совершенно определенная совокупность свойств. Исходя из этих соображений, Фаянс и Содди разместили все радиоактивные элементы в периодической системе, причем, например, в одной клетке со свинцом оказалось целых 6 радиоактивных элементов. Группы элементов, занимающих одно и то же место, были названы плеядами, а сами элемен-

ты, входящие в состав плеяды и, следовательно, обладающие тождественными химическими свойствами, но различными атомными весами, получили название изотопов (по-гречески — занимающих одно и то же место).

Чтобы понять происхождение изотопов, обратимся к превращениям радиоактивных элементов и разберем их с точки зрения теории строения атома.

Мы уже знаем, что эти превращения связаны с выбрасыванием радиоактивными элементами  $\alpha$ -частиц, т. е. атомов гелия с 2 положительными зарядами, и  $\beta$ -частиц — электронов; одновременно с этим иногда испускаются еще  $\gamma$ -лучи. Имея два положительных заряда,  $\alpha$ -частицы представляют собой не что иное, как ядра гелия, остающиеся после потери атомом гелия имеющихся у него двух электронов.

Так как атом всякого элемента состоит из ядра и электронов, то очевидно, что  $\alpha$ -частицы могут выбрасываться только из ядра. То же самое приходится допустить и относительно  $\beta$ -частиц. Это не могут быть те электроны, которые окружают ядро, потому что, теряя их, атом только превращается в положительный ион, но не переходит в атом нового элемента. Между тем некоторые радиоактивные превращения связаны с выделением исключительно  $\beta$ -частиц.

Таким образом возникло предположение, что ядра радиоактивных элементов являются сложными образованиями, в состав которых входят ядра гелия и электроны. Последние в отличие от электронов, окружающих ядро, получили название ядерных электронов. Конечно, раз ядро в общем заряжено положительно, то число положительных зарядов в нем больше, чем число электронов.

Посмотрим теперь, как изменяются свойства элементов при радиоактивных превращениях в зависимости от выбрасываемых ими частиц. Здесь наблюдается очень простой закон, установленный Фаянсом и Содди и известный под названием закона смещения.

*Элемент, образовавшийся из другого элемента при испускании  $\alpha$ -лучей, по своим химическим свойствам занимает в периодической системе место на две группы влево от исходного элемента, а элемент, образующийся при  $\beta$ -излучении, смещается на одну группу вправо от исходного элемента.*

Закон смещения непосредственно вытекает из теории атомного распада, если допустить, что не только  $\alpha$ -частицы, но и  $\beta$ -частицы выбрасываются из ядра. С потерей  $\alpha$ -частицы заряд ядра уменьшается на 2, а следовательно, и порядковый номер уменьшается на 2, вследствие чего элемент передвигается на две клетки влево (например, радий стоит во II группе, а образующийся из него радон — в нулевой группе). Наоборот, потеря  $\beta$ -частицы увеличивает заряд ядра на 1, и элемент передвигается на одну клетку вправо.

Наглядной иллюстрацией закона смещения может служить табличка, изображенная на рис. 132, в которой показано последовательное смещение образующихся при распаде урана, тория и актиния радиоактивных элементов из группы в группу периодической системы.

Теория атомного распада не только определяет положение продуктов распада в периодической системе, но и дает возможность вычислять их атомные веса. В самом деле, при выбрасывании из ядра  $\alpha$ -частицы масса ядра, а стало быть и атомный вес уменьшаются на 4 единицы, тогда как выбрасывание  $\beta$ -частиц ввиду их ничтожной массы практически не изменяет массу всего атома. Таким образом  $\gamma$  элемента, образовавшегося при  $\alpha$ -излу-

Группа	III	IV	V	VI	VII	0	I	II	III	IV	V	VI
	ThC''	ThD										
		ThB	ThC	ThC'								
				ThA								
	AcC''	AcD				Thn			ThX			
		AcB	AcC	AcC'					MsTh'	MsTh	RaTh	
				AcA							Th	
		RaG				Acn						
	RaC''	RaD	RaE	RaF					AcX			
		RaB	RaC	RaC'						Ac	RaAc	
				RaA							Uy	Pa
Тип	Tl	Pb	Bi	Po		Rn			Ra			
Ат. ном.	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
								Ra	Ac	Th	Pa	U

Рис. 132. Смещение радиоактивных элементов в периодической системе.

чении, атомный вес на 4 единицы меньше, чем у материнского элемента; у элемента же, получающегося при  $\beta$ -излучении, атомный вес практически остается таким же, как у исходного элемента.

Если атом потеряет сперва  $\alpha$ -частицу, а затем две  $\beta$ -частицы, то заряд ядра, а следовательно, и все свойства элемента не изменятся, но атомный вес уменьшится на 4, и таким образом получится изотоп первого элемента. Так, например, из Ra D (№ 82) получается изотопный с ним Ra G, или свинец (№ 82).

Установление понятия изотопии позволило, как мы уже об этом упоминали, включить все радиоактивные элементы в периодическую систему. Радиоактивные изотопы составляют 10 плеяд, расположенных в двух последних рядах периодической системы.

Распределение плеяд по группам периодической системы видно из таблички рис. 132. Семь плеяд состоят исключительно из радиоактивных элементов, в трех остальных имеется по одному нерадиоактивному элементу. Типичными элементами плеяд считаются элементы с наибольшей продолжительностью жизни или устойчивые элементы, указанные внизу таблички. Все члены плеяды имеют один и тот же заряд ядра и одинаковые химические свойства, отличаясь друг от друга только атомным весом и радиоактивностью. Наибольшее число элементов (изотопов) содержат плеяды свинца и полония.

**181. Изотопы нерадиоактивных элементов.** Возможность существования изотопов вытекает как следствие из теории распада радиоактивных элементов. Но так как большинство радиоактивных элементов получено в совершенно ничтожных, «невесомых» количествах, то их атомные веса вычислены только на основании закона распада и не могут быть проверены непосредственными измерениями.

Однако вскоре нашлось реальное доказательство существования изотопов. Как мы уже говорили, конечными продуктами распада урана и тория является свинец. Но свинец, образующийся из урана, должен иметь атомный вес 206, а свинец из тория — 208. Между тем атомный вес обыкновенного свинца 207,2. Это обстоятельство побудило исследовать свинец, постоянно содержащийся в урановых и ториевых рудах. После многократных и тщательных определений атомного веса уранового свинца было, наконец, установлено, что его атомный вес 206,1, а атомный вес ториевого свинца оказался равным 207,97. Таким образом оба изотопа свинца были найдены в природе. Что же касается обыкновенного свинца, то он, повидимому, представляет в основном смесь двух вышеуказанных изотопов. Оба изотопа свинца во всех химических свойствах, кроме атомного веса, совершенно тождественны между собой и с обыкновенным свинцом.

После открытия изотопов свинца естественно возникла мысль, не являются ли и другие элементы плеядами изотопов. Окончательное разрешение этот вопрос получил в 1922 г., когда английский физик Астон разработал своеобразный метод определения атомных весов, открытый Томсоном и основанный на анализе канальных лучей.

Канальные лучи возникают в катодной трубке, если катод ее помещается посредине и снабжен отверстиями («каналами»). При пропускании тока из этих отверстий выходят пучки невидимых лучей, направленных в сторону, противоположную катодным лучам, и состоящих из частиц, заряженных положительно (рис. 133). Частицы канальных лучей представляют собой не что иное, как атомы тех веществ, из кото-

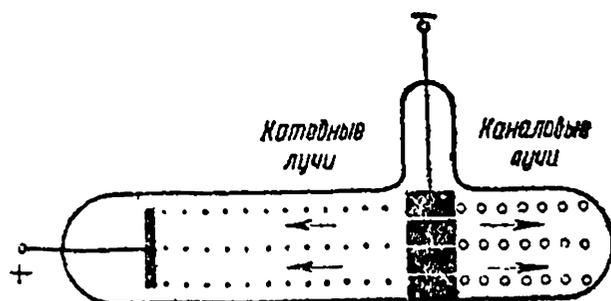


Рис. 133. Канальные лучи.

рых состоит газ в трубке и которые потеряли один или несколько электронов.

Воспользовавшись свойством каналовых лучей отклоняться в магнитном и электрическом полях, Астон сконструировал прибор, позволяющий определять присутствие изотопов в различных простых веществах и получивший название спектрографа масс.

Схема прибора Астона изображена на рис. 134. Каналовые лучи проходят сквозь две узкие параллельные щели  $S_1$  и  $S_2$  и в виде тонкой полоски попадают в электрическое поле между двумя пластинками конденсатора  $P_1$  и  $P_2$ . Здесь эти лучи разворачиваются в расходящийся пучок, так как положительно заряженные частицы в зависимости от их массы, заряда и скорости различно отклоняются заряженными пластинками конденсатора. Часть развернутого пучка выделяется следующей щелью  $D$  и попадает в магнитное поле, направление которого таково, что пучок делается сходящимся. Если все ча-

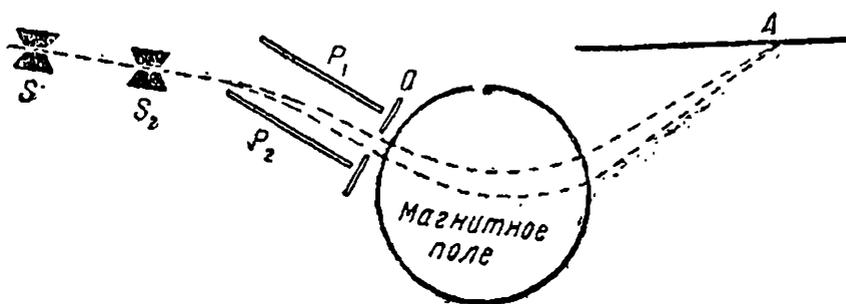


Рис. 134. Схема спектрографа масс.

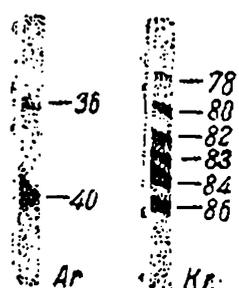


Рис. 135. Спектры масс аргона и криптона.

стицы имеют одинаковую массу и заряд и различаются только скоростью, то сходящиеся лучи образуют на помещенной в  $A$  фотографической пластинке отчетливую черную линию; если же в пучке присутствуют частицы с различными массами, то на пластинке получается ряд линий, из которых каждая соответствует частицам определенной массы (рис. 135).

Астон назвал эту систему линий спектром масс. Зная положение линии для какого-нибудь определенного вещества, можно по сравнению с ней определять массы, соответствующие другим линиям.

Пользуясь построенным прибором, Астон приступил к исследованию различных элементов. Эти исследования показали, что многие простые вещества представляют собой смеси изотопов. Так, например, обыкновенный хлор состоит из двух изотопов с атомными весами 35 и 37; медь — тоже из двух изотопов — 63 и 65; магний из трех изотопов — 24, 25 и 26 и т. д.

Таким образом прежнее представление об абсолютной тождественности всех атомов одного и того же элемента было разрушено. Оказалось, что многие простые вещества состоят из атомов различного веса, и то, что мы называем атомным весом элемента, есть лишь некоторая средняя величина, средний вес атомов данного простого вещества. Замечательно, что у всех открытых изотопов атомные веса (с точностью до 0,001 определяемой величины) оказались целыми числами. На этом основании Астон сделал следующее обобщение, которое он назвал «правилом целых чисел»: истинные атомные веса всех элемен-

гов суть числа целые. Все отклонения обычных атомных весов от целых чисел объясняются тем, что соответствующие простые вещества являются смесями изотопов.

Для обозначения изотопов одной и той же плеяды пользуются обычными символами соответствующих элементов, добавляя к ним показатель атомного веса изотопа. Так, изотопы хлора обозначают через  $\text{Cl}^{35}$  и  $\text{Cl}^{37}$ , изотопы магния —  $\text{Mg}^{24}$ ,  $\text{Mg}^{25}$  и  $\text{Mg}^{26}$  и т. д.

В настоящее время все химическiе элементы исследованы на содержание в них изотопов. Установлено, что большинство элементов является плеядами изотопов и лишь немногие элементy (F, Na, Al, P, As, J, Au и др., всего около 20) совсем не содержат изотопов. Число изотопов в некоторых плеядах довольно велико, например у кадмия, теллура и ртути их обнаружено по 8, а у олова целых 11. Общее число открытых изотопов у одних только нерадиоактивных элементов достигает 250 (см. таблицу в приложении); если же прибавить сюда изотопы радиоактивных элементов как существующих в природе, так и получаемых теперь искусственным путем (§ 241), то число известных изотопов, т. е. известных нам видов атомов, превысит 400.

Так как химические свойства изотопов практически тождественны, то разделениe их является чрезвычайно трудной задачей. Все же благодаря использованию тех явлений, в которых играет роль масса атомов независимо от их химических свойств, оказалось возможным отчасти разложить некоторые простые вещества на изотопы. Например, Бренстед и Хевеши еще в 1921 г. путем дробной перегонки ртути получили две фракции, атомные веса которых отличались на 0,189. Многократно повторенной диффузией в 1932 г. из обычного неона получены две почти чистых фракции —  $\text{Ne}^{20}$  и  $\text{Ne}^{22}$ , а в 1939 г. были полностью разделены изотопы хлора.

Выше мы говорили, что химические свойства изотопов практически тождественны. Это значит, что если и существует некоторое различие между изотопами в отношении их химических свойств, то оно так мало, что мы не можем пока его обнаружить. Исключения составляют открытые в 1932 г. изотопы водорода  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^2$ . Вследствие огромной относительной разницы в атомных весах (один изотоп тяжелее другого в 2 раза) свойства этих изотопов уже заметно неодинаковы. Поэтому их удалось полностью отделить друг от друга химическим путем. Изотопу водорода с атомным весом 2 дано название дейтерий и присвоен специальный символ D. Дейтерий содержится в обыкновенном водороде в количестве около 0,003%.

*Тяжелая вода.* Как показал опыт, при электролизе обыкновенной воды, содержащей наряду с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  также некоторое, хотя и незначительное количество молекул  $\text{D}_2\text{O}$ , образованных тяжелым изотопом водорода, разложению подвергаются преимущественно молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому при длительном электролизе воды остаток постепенно обогащается молекулами  $\text{D}_2\text{O}$ . Из такого остатка после многих повторных электролизов и перегонки Льюису и Макдональду в 1933 г. удалось выделить в чистом виде небольшое количество воды, состоящей почти на 100% из молекул  $\text{D}_2\text{O}$  и получившей название «тяжелой воды».

Таблица 41

Свойства	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Молекулярный вес . . .	18	20
Точка заморозания . . .	0°	3,82°
Точка кипения	100°	101,4°
Плотность при 20° . . . . .	0,9982	1,1056
Температура максимальной плотности . . . . .	4°	11,6°

По своим свойствам тяжелая вода существенно отличается от обыкновенной (легкой) воды. Для сравнения приводим табл. 41, содержащую некоторые константы той и другой воды.

Тяжелая вода хуже растворяет соли, чем обыкновенная вода. Но особенно резко выступает различие в свойствах тяжелой и обыкновенной воды при химических реакциях: реакции с тяжелой водой идут гораздо медленнее, чем с легкой. При исследовании влияния тяжелой воды на жизненные процессы было обнаружено ее сильное биологическое действие на некоторые организмы.

Наряду с тяжелой водой получены также и многие другие соединения, в состав которых вместо обыкновенного водорода входит дейтерий; например тяжелый аммиак ND<sub>3</sub>, тяжелый хлористый водород DCI и др.

При исследовании элементов методом Астона вскоре обнаружилось, что наряду с атомами различного веса, образующими одну плеяду изотопов, встречаются также атомы одинакового веса, но принадлежащие к различным плеядам и, следовательно, имеющие различный заряд ядра. В качестве примера можно назвать: Ag<sup>40</sup> и Ca<sup>40</sup>, Cu<sup>65</sup> и Zn<sup>65</sup>, Zn<sup>69</sup> и Ga<sup>69</sup> и др. Такие атомы называются *изобарами* (т. е. имеющими одинаковый вес, но разные химические свойства).

Существование изобаров особенно наглядно показывает, что масса атома совершенно не определяет его химических свойств и что основная величина, от которой зависят свойства атома, — это заряд его ядра.

Открытие явления изотопии потребовало пересмотра и самого понятия «химический элемент». Как мы уже отмечали, понятие химический элемент в последнее время почти отождествлялось с понятием атома. Считалось, что химических элементов существует столько же, сколько и различных видов атомов, т. е. около 90. Но теперь с открытием изотопов число различных видов атомов возросло уже приблизительно до 250 (не считая атомов радиоактивных элементов) и может увеличиться еще больше. Естественно возникает вопрос, рассматривать ли изотопы одной и той же плеяды как отдельные элементы или попрежнему трактовать их как один элемент. Многие соображения говорят в пользу второго толкования: тождество химических свойств изотопов, трудность их разделения и другие. Поэтому международная комиссия по атомным весам еще в 1923 г. постановила считать, что химический элемент определяется атомным порядковым числом и может состоять как из одинаковых, так и из различных по весу атомов. Элементы, состоящие из одинаковых атомов, обычно называют «чистыми», а состоящие из различных по весу атомов — «смешанными» элементами.

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

## ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Приступая к изучению металлов, мы остановимся сперва на общих свойствах металлов и способах их получения из природных соединений, а затем уже будем рассматривать отдельные металлы в порядке их расположения по группам периодической системы.

**182. Физические свойства металлов.** С внешней стороны металлы, как известно, характеризуются прежде всего особым «металлическим» блеском, который обуславливается их способностью сильно отражать лучи света. Однако этот блеск наблюдается обыкновенно только в том случае, когда металл образует сплошную компактную массу. Правда, магний и алюминий сохраняют свой блеск, даже будучи превращены в порошок, но большинство металлов в мелко раздробленном виде имеет черный или темно-серый цвет. Затем типичные металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, причем по способности проводить тепло и ток располагаются в одном и том же порядке: лучшие проводники — серебро и медь, худшие — свинец и ртуть. С повышением температуры электропроводность металлов падает, при понижении, наоборот, увеличивается.

Очень важным свойством металлов является их сравнительно легкая механическая деформируемость. Металлы пластичны, они хорошо куются, вытягиваются в проволоку, прокатываются в листы и т. п.

Характерные физические свойства металлов находятся в связи с особенностями их внутренней структуры. Согласно современным воззрениям кристаллы металлов состоят из положительно заряженных ионов и свободных электронов, отщепившихся от соответствующих атомов. Весь кристалл можно себе представить в виде пространственной решетки, узлы которой заняты ионами, а в промежутках между ними находятся электроны. Так как электроны не связаны с определенными ионами, то уже под влиянием небольшой разности потенциалов они начинают легко перемещаться и получается электрический ток. Таким образом высокая электропроводность металлов объясняется присутствием в них свободных электронов («электронного газа»). Если принять во внимание, что находящиеся в узлах решетки ионы также не яв-

ляются абсолютно неподвижными, но могут совершать небольшие колебания, то легко понять причину уменьшения электропроводности при нагревании. С повышением температуры колебательные движения ионов усиливаются, вследствие чего перемещение электронов между ними естественно затрудняется.

С представлением о строении металлов из положительных ионов и свободных электронов хорошо согласуются также встречающиеся у металлов типы кристаллических решеток. У солей, где узлы решетки попеременно заняты анионами и катионами, структура решетки сильно зависит от относительных размеров обоих ионов (стр. 141). Но у металлов вся решетка построена из одинаковых положительных ионов. Так как электроны ввиду их ничтожных размеров требуют очень мало места, то обычно ионы металла располагаются по одному из способов наиболее плотной упаковки шаров равного диаметра. Таких способов имеется всего два. При

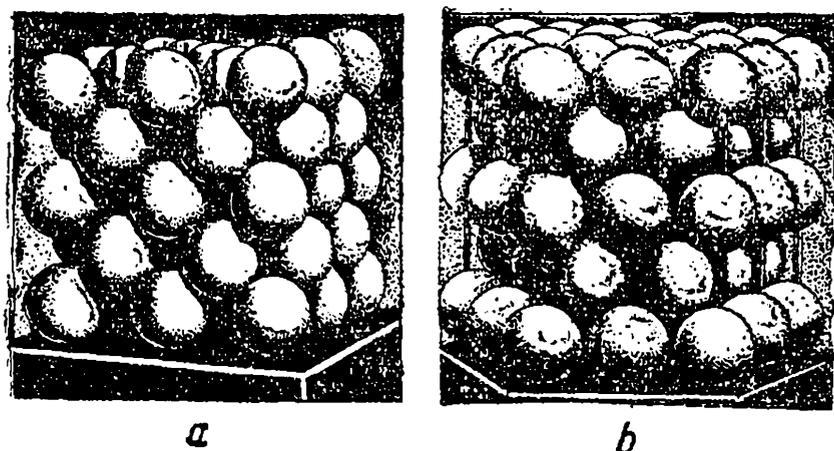


Рис. 136. Куб (а) и призма (b) из плотно упакованных шаров.

одном из них шары размещаются так, что они занимают вершины кубов и центры их граней. Этот способ укладки шаров изображен на рис. 136, а и соответствует гранецентрированной кубической решетке. Подобного рода решетки имеют кристаллы металлов Ag, Au, Rh, Ir, Pd, Pt, Ni, Al, Pb, Fe. Другой способ максимально плотной упаковки шаров показан на рис. 136, б, ему соответствует гексагональная решетка плотной упаковки (рис. 137), встречающаяся в кристаллах Be, Mg, Zn, Cd, Os, Ti и др.

В обоих случаях упаковка получается одинаковой плотности, т. е. данное число шаров занимает один и тот же объем. Каждый шар окружен 12 другими шарами, следовательно, координационное число таких решеток равно 12.

Кроме указанных двух типов решеток у металлов встречается еще решетка типа центрированного куба (стр. 137, рис. 48) с координационным числом 8, отвечающим несколько менее плотному расположению ионов. Лишь немногие, нетипичные металлы образуют более сложные решетки.

Пластичность металлов также непосредственно связана с их внутренним строением, допускающим легкое скольжение одних

слоев ионов относительно друг друга под влиянием внешнего воздействия (особенно в случае двух первых типов решеток). Некоторые сплавы, имеющие подобно металлам кубические решетки с центрированными гранями, тоже обладают большой пластичностью (латунь, бронза). В других случаях, когда однородность структуры металла нарушается от добавления другого металла, сплавы, наоборот, отличаются твердостью и хрупкостью.

При механической обработке металла вследствие многократного смещения ионных слоев порядок расположения ионов нарушается, металл становится как бы аморфным и пластичность его уменьшается, а твердость увеличивается. Однако обработанному металлу (например, тянутой железной проволоке) можно вернуть пластичность путем «отжига», т. е. нагревания до такой температуры, при которой он снова становится кристаллическим.

По величине удельного веса металлы условно делятся на две больших группы: легкие металлы, удельный вес которых не больше 5, и тяжелые металлы — все остальные. Удельные веса, а также температуры плавления некоторых металлов приведены в табл. 42. Из таблицы видно, что легкие металлы являются в общем и наиболее легкоплавкими. Наоборот, среди тяжелых металлов очень много тугоплавких. Самую низкую точку плавления после ртути имеет цезий ( $+28,5^\circ$ ), самую высокую — вольфрам (около  $3370^\circ$ ).

Точки кипения металлов в большинстве случаев лежат очень высоко. Например, медь кипит при  $2360^\circ$ , железо при  $2450^\circ$ , платина около  $3800^\circ$ .

Пары металлов одноатомны.

**183. Химические свойства металлов.** Основным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать свои валентные электроны и переходить в положительно заряженные ионы. Типичные металлы никогда не присоединяют электронов, их свободные ионы всегда заряжены только положительно. Поэтому металлы называются «электроположительными» элементами в отличие от «электроотрицательных» элементов — металлоидов, для которых более характерна способность присоединять электроны.

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, типичные металлы являются энергичными восстановителями.

Способность к отдаче электронов проявляется у отдельных металлов далеко не в одинаковой степени. Чем легче металл отдает свои электроны, тем он активнее, тем энергичнее вступает во взаимодействие с другими веществами. Для сравнительного изучения активности металлов можно воспользоваться различными реакциями. Особенно удобны для этой цели реакции вытеснения металлов из их солей другими металлами.

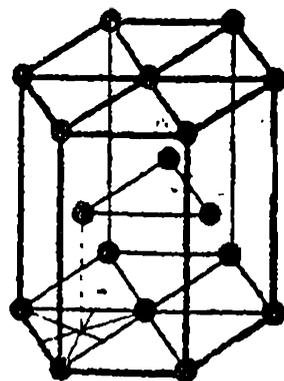
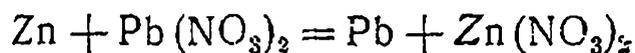


Рис. 137. Гексагональная решетка плотной упаковки.

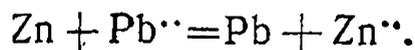
## Удельные веса и температуры плавления некоторых металлов

Название	Атомный вес	Удельный вес	Темп. пл. в °С
Легкие металлы			
Литий . . . . .	6,94	0,53	180
Калий . . . . .	39,10	0,86	63,5
Натрий . . . . .	23,00	0,97	97,7
Кальций . . . . .	40,08	1,54	851
Магний . . . . .	24,32	1,74	650
Цезий . . . . .	132,91	1,87	28,5
Алюминий . . . . .	26,97	2,70	658
Барий . . . . .	137,36	3,7	658
Тяжелые металлы			
Хром . . . . .	52,01	7,1	1765
Цинк . . . . .	65,38	7,14	419,4
Олово . . . . .	118,7	7,28	231,8
Марганец . . . . .	54,93	7,3	~1250
Железо . . . . .	55,85	7,86	1530
Кадмий . . . . .	112,41	8,64	321
Никель . . . . .	58,69	8,8	1455
Медь . . . . .	63,57	8,93	1083
Висмут . . . . .	209,0	9,8	271
Серебро . . . . .	107,88	10,5	960,5
Свинец . . . . .	207,21	11,34	327
Ртуть . . . . .	200,61	13,55	— 38,8°
Вольфрам . . . . .	183,92	19,1	~3370
Золото . . . . .	197,2	19,3	1063
Платина . . . . .	195,23	21,4	1773,5
Осмий . . . . .	190,2	22,48	2500

Опустим, например, кусочек цинка в раствор какой-нибудь свинцовой соли. Цинк начинает растворяться, а из раствора выделяется свинец. Реакция выражается уравнением:



или в ионной форме:



Из уравнения видно, что эта реакция является типичной реакцией окисления-восстановления. Сущность ее сводится к тому, что атомы цинка отдают свои валентные электроны ионам  $\text{Pb}^{++}$ , тем самым превращаясь в ионы  $\text{Zn}^{++}$ , а ионы  $\text{Pb}^{++}$  разряжаются и выделяются в виде металлического свинца. Если поступить наоборот, т. е. погрузить кусочек свинца в раствор цинковой соли, то никакой реакции не произойдет. Это показывает, что цинк более активен, чем свинец, что его атомы легче отдают, а ионы труднее присоединяют электроны, чем атомы и ионы свинца.

Сравнивая таким же способом активность свинца и меди, легко убедиться, что свинец более активен, чем медь, так как он вытесняет медь из ее солей, а медь не может вытеснить свинец:



Следовательно, из трех сравниваемых металлов — цинка, свинца и меди — наиболее активным, легче других отдающим электроны является цинк, менее активен свинец и еще менее активна медь.

Количественное изучение степени активности металлов позволило расположить все металлы в ряд по их убывающей активности. Такой ряд носит название ряда активности металлов или ряда напряжений, так как положение каждого металла в ряду более точно определяется величиной электрического напряжения, или разности потенциалов, возникающей при погружении данного металла в раствор его соли. Об измерении этих величин и их значении будет сказано несколько позже.

Для наиболее важных металлов ряд напряжений, как уже было указано в § 62, имеет следующий вид:

Уменьшение химической активности нейтральных атомов

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Hg, Ag, Au

Уменьшение способности ионов к присоединению электронов

В этом ряду помещен и водород, так как он подобно металлам образует свободные положительно заряженные ионы.

Ряд напряжений дает много общих указаний относительно химического поведения отдельных металлов.

1. Каждый металл этого ряда вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей. В свою очередь сам он может быть вытеснен (восстановлен) любым из металлов, стоящих впереди него.

2. Только те металлы, которые стоят в ряду напряжений впереди водорода, могут вытеснить его из разведенных кислот («солей водорода»). Металлы, стоящие вправо от водорода, не способны вытеснять водород из кислот.

3. Чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он активнее, тем больше его восстановительная способность, тем легче он окисляется, тем труднее восстанавливаются его ионы.

И действительно, в начале ряда находятся самые энергичные металлы — K, Na, Ca. Они очень быстро окисляются на воздухе, выделяют водород из воды при обыкновенной температуре, образуя сильные основания, и являются наиболее энергичными восстановителями. Следующие металлы — Mg, Al, Zn — окисляются все труднее, восстановительные свойства их постепенно ослабевают, для разложения ими воды требуется более высокая температура. Начиная с Pb металлы уже не способны разлагать воду, а последние члены ряда — Ag и Au — не окисляются на воздухе не только при обыкновенной температуре, но и при нагревании; наоборот, ионы их очень легко восстанавливаются до свободных металлов.

**184. Гальванические элементы.** На реакциях в металлов другими из растворов солей основан принцип гальванических элементов — приборов, превращения химической энергии в электрическую. Этих приборов как источников получения тока, в данный момент они представляют для нас что измерение электродвижущих сил различных позволяет количественно охарактеризовать активность металлов, и установить порядок их расположения. Чтобы разобраться в последнем вопросе, необходимо познакомиться с устройством и работой элементов.

При погружении металла в раствор соли например цинковой пластинки в раствор  $Pb(NO_3)_2$  переходят с атомов цинка на ионы свинца благодаря контакту между теми и другими. Выделяющаяся химическая энергия превращается при этом в электрическую. Можно, однако, осуществить взаимодействие цинка и свинцовой соли, совершенно отделив их друг от друга, только будет обеспечена возможность перехода цинка к ионам свинца, — единственное, что для этого необходимо.

Возьмем 2 стакана и нальем в один из них раствор цинковой соли, а в другой — раствор  $Pb(NO_3)_2$ . В первый раствор погружим цинковую пластинку, во второй свинцовую. (Последняя

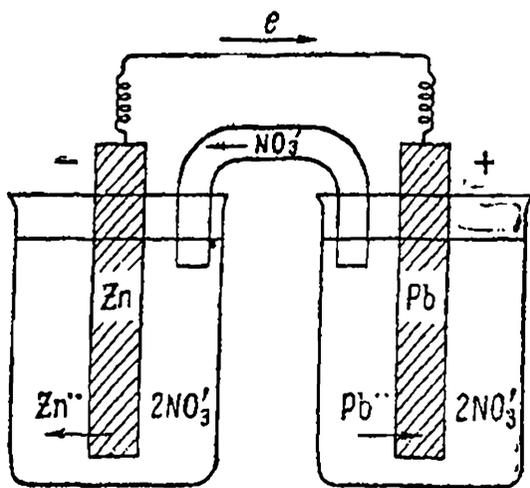


Рис. 138. Осуществление реакции между цинком и свинцовой солью на расстоянии.

роль проводника может быть заменена другим металлом). Находящиеся в растворах соединены U-образной трубкой, наполненной раствором какого-либо электролита, например  $KNO_3$  (рис. 138).

Если теперь соединить пластинки металлов, то в ней начнет течь ток, направление которого свидетельствует о выделении электронов от цинка к свинцу. Цинк начинает окисляться, выделяющийся с

в том, чтобы дать возможность ионам соли переходить из одного раствора в другой. В противном случае цинковой соли вследствие перехода в него ионов свинца зарядился бы положительно, а раствор свинцовой соли уходя бы отрицательно, приобрел бы отрицательный заряд стали бы препятствовать перемещению эле-

к свинцовой соли и реакция прекратилась бы. Очевидно, что по мере течения реакции отрицательные ионы направляются к цинку, а положительные к свинцу, поддерживая электрическое равновесие в растворах.

Итак, в созданных нами условиях осуществляется на расстоянии та же реакция, которая происходила раньше при простом погружении цинка в раствор свинцовой соли. Вся разница только в том, что в первом случае электроны переходили с атомов цинка на ионы  $Pb^{2+}$  при столкновениях последних с поверхностью цинка; поэтому движение их носило беспорядочный характер и выделяющаяся при реакции энергия превращалась в тепловую. Теперь же, отделив цинк от раствора свинцовой соли, мы заставляем электроны пробежать некоторый путь по проволоке прежде чем они достигнут ионов свинца, и вместо беспорядочного их движения получаем довольно мощный поток электронов, носящий название электрического тока.

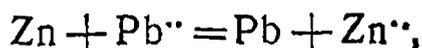
Построенный нами прибор представляет собой гальванический элемент, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую. Катодом его является цинк, анодом — свинец. У катода происходит процесс окисления цинка:



у анода — восстановление ионов свинца:



Сложив эти два уравнения, получаем общее уравнение происходящей в элементе реакции:



или в молекулярной форме:



Подобно описанному элементу строятся и другие гальванические элементы. В них всегда катодом служит более активный металл, который отдает свои электроны ионам менее активного металла, превращая их в нейтральные атомы. В процессе работы элемента катод постепенно разрушается вследствие перехода его вещества в раствор в виде ионов.

На рис. 139 изображен хорошо известный из физики элемент Даниэля, состоящий из медной и цинковой пластинок, погруженных в раствор соответствующих сульфатов. Раствор сульфата цинка налит в пористый глиняный цилиндр, вставленный в стеклянную банку с раствором сульфата меди. Пористая перегородка предохраняет растворы от перемешивания, позволяя в то же время ионам переме-

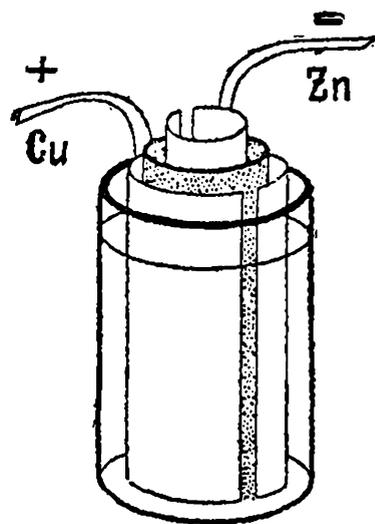
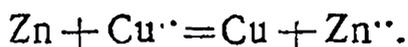
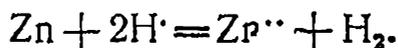


Рис. 139. Элемент Даниэля.

щаться из раствора в раствор, когда элемент дает ток. При работе элемента происходит следующая реакция:



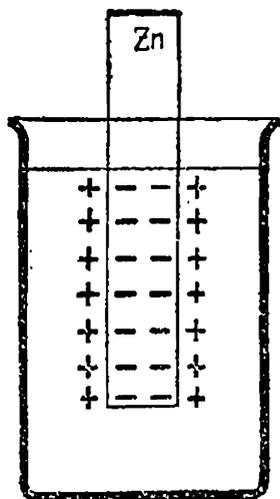
Иногда в гальванических элементах используется реакция вытеснения водорода из кислоты цинком:



Первый гальванический элемент, изобретенный Вольтою, состоял из цинковой и медной пластинок, погруженных в раствор серной кислоты. При соединении пластинок такого элемента проволокой электроны перемещаются по ней от цинка к меди, а с нее переходят на находящиеся в растворе ионы водорода, разряжая их. Поэтому водород выделяется у медной пластинки, а не у цинковой.

**185. Электролитическая упругость растворения и нормальные потенциалы металлов.** Для объяснения механизма возникновения тока в гальванических элементах Нернст еще в 1889 г. предложил теорию, которая, будучи дополнена современными представлениями о строении металлов, сводится к следующему.

Если погрузить любой металл в воду, то ионы его начинают переходить в раствор под влиянием притяжения, испытываемого ими со стороны полярных молекул воды. Вследствие этого металл, в котором остаётся избыток электронов, заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Однако количество ионов, которое металл посылает в раствор, как показывает опыт, очень мало. Возникающий на металле отрицательный заряд начинает притягивать обратно ушедшие из металла ионы, так что вскоре наступает состояние равновесия, при котором в единицу времени столько же ионов уходит из металла, сколько и возвращается в него:



Перешедшие в раствор ионы не распределяются равномерно по всей массе раствора, а вследствие притяжения к отрицательно заряженному металлу располагаются близ его поверхности, образуя так называемый двойной электрический слой (рис. 140). В результате между металлом и раствором устанавливается определенная разность потенциалов.

Рис. 140. Двойной электрический слой.

«Стремление» металла посылать в раствор свои ионы Нернст назвал *электролитической упругостью растворения* металла, считая его аналогичным стремлению соли растворяться в воде<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> С современной точки зрения оба явления действительно обуславливаются одной и той же причиной — электростатическим притяжением между ионами металла или соли и полярными молекулами воды.

Предположим теперь, что мы прибавили к воде, в которую погружен металл, некоторое количество соли того же металла. Вследствие увеличения концентрации ионов металла в растворе равновесие между ними и металлом нарушится и часть ионов перейдет обратно в металл. Следовательно, в раствор своей соли металл должен посылать меньше ионов, чем в чистую воду, и тем меньше, чем больше концентрация ионов в растворе. Но каждой концентрации ионов в растворе отвечает определенное осмотическое давление. Последнее стремится как бы вогнать ионы из раствора в металл, т. е. действует в направлении, обратном электролитической упругости растворения. При достаточно большой концентрации соли ионы могут совсем не перейти из металла в раствор, так что ни металл, ни раствор не будут заряжены. В этом случае можно сказать, что электролитическая упругость растворения металла как раз уравнивается осмотическим давлением уже находящихся в растворе ионов. Поэтому электролитическая упругость растворения металла ( $P$ ) количественно измеряется осмотическим давлением его ионов ( $p$ ) в таком растворе, при погружении в который металл не получает никакого заряда.

Наконец, если концентрация ионов металла в растворе настолько велика, что их осмотическое давление превышает электролитическую упругость растворения, то металл не только не посылает ионов в раствор, но, наоборот, часть ионов переходит из раствора в металл. При этом тоже возникает разность потенциалов между металлом и раствором, но теперь уже раствор заряжается отрицательно за счет избытка отрицательных ионов соли, а металл — положительно.

Резюмируя все вышеизложенное, мы приходим к заключению, что при погружении металла в раствор его соли возможны 3 случая:

1.  $P > p$ . Металл посылает ионы в раствор и заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Разность потенциалов между металлом и раствором уменьшается с увеличением концентрации соли (ионов металла).

2.  $P = p$ . Металл не посылает ионов в раствор. Ни металл, ни раствор не заряжаются. Разность потенциалов равна нулю.

3.  $P < p$ . Ионы из раствора переходят на металл. Металл заряжается положительно, раствор — отрицательно. Разность потенциалов между ними увеличивается с увеличением концентрации соли.

Если проводить аналогию между стремлением металла посылать в раствор свои ионы и стремлением соли растворяться в воде, то 1-й случай можно сравнить с погружением кристалла соли в ненасыщенный раствор, 2-й — с погружением в насыщенный раствор и 3-й — с погружением в пересыщенный раствор.

Величина электролитической упругости растворения изменяется, следуя расположению металлов в ряду напряжений в очень широких пределах: от огромных значений у металлов левой части ряда напряжений до ничтожно малых — у металлов правой части.

Ниже приводятся величины упругостей растворения некоторых металлов, выраженные в ат:

Mg . . . . .	$10^{43}$	Pb . . . . .	$10^{-2}$
Zn . . . . .	$10^{13}$	Cu . . . . .	$10^{-12}$
Fe . . . . .	$10^3$	Hg . . . . .	$10^{-15}$

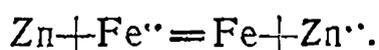
Из этих данных сразу видно, что, например, цинк в растворе цинковой соли всегда должен быть заряжен отрицательно, так как невозможно получить раствор цинковой соли, в котором осмотическое давление было бы достаточным, чтобы воспрепятствовать металлу посылать ионы в раствор. Наоборот, медь даже в очень разведенном растворе медной соли будет заряжена положительно ввиду того, что осмотическое давление все же прѣвысит ее электролитическую упругость растворения.

Следует замѣтить, что во всех случаях при погружении металла в раствор его соли количество переходящих в раствор или выделяющихся из раствора ионов настолько мало, что не может быть обнаружено химическим путем. Однако заряд их достаточно велик, чтобы вызвать поддающуюся измерѣнию разность потенциалов.

Теория Нернста очень просто объясняет механизм действия гальванических элементов. Возьмем, например, элемент Даниэля. В этом элементе на цинковой пластинке, погруженной в раствор  $ZnSO_4$ , возникает некоторый отрицательный заряд, а на меди, погруженной в раствор  $CuSO_4$ , — положительный заряд. Если металлы не связаны друг с другом проводником, то возникновение указанных зарядов, как мы видели выше, должно тотчас же приостановить и дальнейший переход ионов цинка в раствор, и выделение из раствора ионов меди. Но если соединить обе пластинки проволокой, то накапливающиеся на цинке электроны все время будут перетекать к медной пластинке, где их недостает. Таким образом цинк получает возможность посылать все новые и новые количества ионов  $Zn^{++}$  в раствор, у медной же пластинки ионы  $Cu^{++}$  разряжаются и выделяются в виде металлической меди. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не растворится весь цинк или не израсходуется вся медная соль.

Гальванический элемент может быть построен из любых двух металлов, погруженных в растворы их солей. При этом совершенно не обязательно, чтобы один металл заряжался отрицательно, а другой положительно. Единственным условием для прѣтекания электронов от одного заряженного тела к другому является существование разности потенциалов между ними. Но последняя должна возникнуть, какие бы металлы мы ни взяли, так как электролитические упругости растворения у всех металлов различны. Так, например, если составить гальванический элемент из цинка и желѣза, погруженных в растворы их солей, то хотя оба металла заряжаются в растворах отрицательно, но отрицательный потенциал цинка (напряжение его электронов) оказывается больше, чем отрицательный потенциал желѣза. Поэтому при соединении металлов проводником электроны потекут от

цинка к железу; цинк будет растворяться, а железо выделяться из раствора. Происходящая в элементе реакция выразится уравнением:



Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли (короче — «потенциал металла»), может служить мерой стремления металла посылать в раствор соли ионы или, что то же самое, мерой его способности отдавать электроны. Поэтому измерив потенциалы всех металлов при одинаковых молекулярных концентрациях их ионов, мы могли бы количественно охарактеризовать активность металлов.

К сожалению, прямое измерение этих величин очень затруднительно и не дает точных результатов. Это ясно уже из того, что нельзя, например, присоединить вольтметр к раствору, не погружив в раствор металлический проводник. Но тогда возникает разность потенциалов между проводником и раствором, так что напряжение, указываемое вольтметром, будет зависеть от двух разностей потенциалов — разности потенциалов между интересующим нас металлом и раствором его соли и разности потенциалов между металлическим проводником в контакте с тем же раствором.

Гораздо легче измерить разность потенциалов (разность напряжений электронов) между двумя различными металлическими электродами, погруженными в растворы своих солей, т. е. узнать, насколько потенциал одного металла больше или меньше потенциала другого металла. Если измерить таким образом относительные потенциалы всех металлов, сравнивая их абсолютные потенциалы с потенциалом какого-нибудь одного из них, то полученные числа будут так же точно характеризовать относительную активность металлов, как и абсолютные величины их потенциалов.

В качестве стандартного электрода, с потенциалом которого сравнивают потенциалы других металлов, — принят так называемый *нормальный водородный электрод*. Последний состоит из платиновой пластинки, покрытой рыхлым слоем платины и погруженной в нормальный раствор серной кислоты. Через раствор непрерывно пропускают ток чистого водорода, который, приходя в соприкосновение с платиной, в довольно большом количестве поглощается ею. Поглощенный водород, как и металлы, стремится посылать свои ионы в раствор и обладает определенной электролитической упругостью растворения. Поэтому насыщенная водородом платиновая пластинка ведет себя так, как если бы она была сделана из водорода. При соприкосновении ее с раствором серной кислоты возникает определенная разность потенциалов (потенциал водородного электрода), условно принимаемая при измерениях относительных потенциалов за нуль.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор его соли, содержащий 1 грамм-ион металла на литр, и нормальным водородным электродом называется *нормальным потенциалом металла*.

Для измерения нормальных потенциалов обычно пользуются

приборами, подобными изображенному на рис. 141. По существу такой прибор представляет собой гальванический элемент, одним из электродов которого служит испытуемый металл, другим — водородный электрод. Так как потенциал водородного электрода принимается за нуль, то, измерив разность потенциалов на полюсах такого элемента или его электродвижущую силу, мы непосредственно находим нормальный потенциал металла.

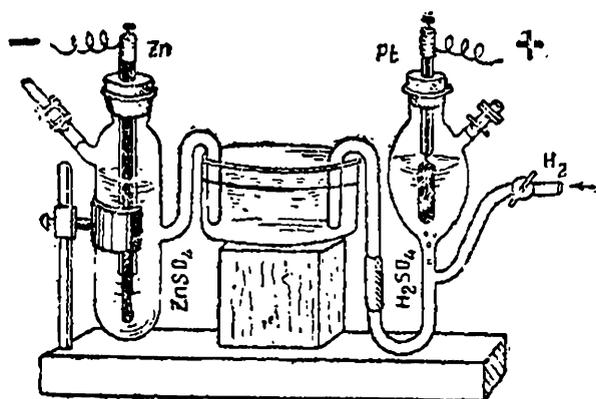


Рис. 141. Измерение нормального потенциала металла.

В табл. 43 указаны нормальные потенциалы важнейших металлов<sup>1</sup>. Они берутся со знаком минус, когда потенциал металла ниже потенциала водородного электрода, и со знаком плюс, когда он выше.

Таблица 43

Нормальные потенциалы металлов

Металл	Ион	Потенциал в V	Металл	Ион	Потенциал в V
K	K <sup>+</sup>	-2,92	Ni	Ni <sup>2+</sup>	-0,26
Na	Na <sup>+</sup>	-2,71	Sn	Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Ca	Ca <sup>2+</sup>	-2,50	Pb	Pb <sup>2+</sup>	-0,13
Mg	Mg <sup>2+</sup>	-1,55	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	±0
Al	Al <sup>3+</sup>	-1,3	Cu	Cu <sup>2+</sup>	+0,34
Mn	Mn <sup>2+</sup>	-1,10	Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,79
Zn	Zn <sup>2+</sup>	-0,76	Ag	Ag <sup>+</sup>	+0,81
Fe	Fe <sup>2+</sup>	-0,44	Au	Au <sup>3+</sup>	+1,38

Если теперь расположить металлы, включая и водород, по убывающей величине напряжения их электронов, т. е. по убывающим отрицательным нормальным потенциалам (и возрастающим положительным), то получится тот самый ряд напряжений, который приведен на стр. 443.

<sup>1</sup> Некоторые из них, как, например, нормальные потенциалы K, Na, Ca, не могут быть измерены непосредственно, но вычисляются косвенным путем.

Зная нормальные потенциалы металлов, легко определить электродвижущую силу любого элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в растворы их солей. Для этого нужно только найти разность нормальных потенциалов взятых металлов. Чтобы величина электродвижущей силы имела положительное значение, всегда вычитают из большего потенциала меньший. Например электродвижущая сила элемента Даниэля будет:

$$\text{э. д. с.} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V.}$$

Понятно, что такую величину она будет иметь при условии, если концентрации ионов  $Zn^{++}$  и  $Cu^{++}$  в соответствующих растворах равны 1 граммиону на литр. Для иных концентраций потенциалы металлов, а следовательно, и электродвижущие силы могут быть вычислены по формуле Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log c,$$

где  $E$  — потенциал металла при данной концентрации ионов,  $E_0$  — нормальный потенциал металла,  $n$  — валентность ионов металла и  $c$  — концентрация ионов в молях на литр.

Так, например, потенциал цинка в 0,001  $M$  растворе его соли будет равняться:

$$E = -0,76 + \frac{0,058}{2} \log 10^{-3} = -0,85 \text{ V.}$$

потенциал водородного электрода в нейтральном растворе, где  $[H^+] = 10^{-7}$ , будет  $-0,41 \text{ V}$  и т. д.

При устройстве гальванических элементов помимо реакций вытеснения металлов металлами нередко используются другие окислительно-восстановительные реакции, в которых могут принимать участие и металлоиды. Для некоторых металлоидов также определены их нормальные потенциалы, но ряд напряжений для металлоидов установлен далеко не так полно, как для металлов. В качестве иллюстрации приводим нормальные потенциалы следующих металлоидов в вольтах:

F/F'	Cl/Cl'	Br/Br'	J/J'	O <sub>2</sub> /OH'	S/S''
+2,8	+1,36	+1,08	+0,58	+0,41	-0,55

**186. Коррозия металлов.** Почти все металлы, приходя в соприкосновение с окружающей их газообразной или жидкой средой, более или менее быстро подвергаются с поверхности разрушению. Причиной его является химическое взаимодействие металлов с находящимися в воздухе газами, а также с водой и растворенными в ней веществами.

Всякий процесс химического разрушения металлов мы называем *коррозией*.

Проще всего протекает коррозия при соприкосновении металлов с газами. На поверхности металла образуются соответствующие соединения — окислы, сернистые соединения, основные соли угольной кислоты, которые нередко покрывают поверхность плотным слоем, защищающим металл от дальнейшего воздействия тех же газов.

Иначе обстоит дело в случае соприкосновения металла с жидкой средой — водой и растворенными в ней веществами. Образующиеся при этом соединения металла могут растворяться, благодаря чему коррозия распространяется дальше вглубь металла. Кроме того, вода, содержащая растворенные вещества, является проводником электрического тока, и здесь постоянно возникают электрохимические процессы, которые являются одним из главных факторов, обуславливающих и ускоряющих коррозию.

Чистые металлы в большинстве случаев почти не подвергаются коррозии. Даже такой металл, как железо, в совершенно чистом виде не ржавеет. Но обыкновенные технические металлы всегда содержат различные примеси. Наличие последних и создает благоприятные условия для коррозии.

Чтобы понять влияние примесей на коррозию металлов, рассмотрим сперва случай, когда два различных металла соприка-

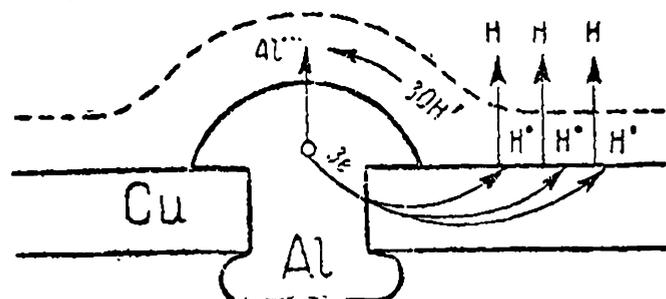


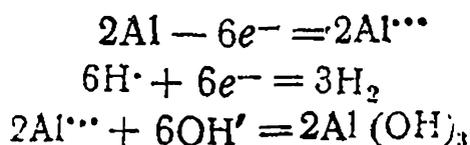
Рис. 142. Схема коррозии алюминия в контакте с медью.

саются друг с другом, находясь во влажном воздухе; такие условия имеют место во всех металлических конструкциях, состоящих из различных металлов. Положим, например, что в медном листе находится алюминиевая заклепка (рис. 142). Так как все

твердые тела адсорбируют на своей поверхности влагу из воздуха, то и поверхность наших металлов будет покрыта тончайшей пленкой воды. Но вода, как известно, диссоциирует, хотя и в ничтожной степени, на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ ; количество ионов  $H^+$  еще возрастает вследствие растворения в воде углекислого газа:

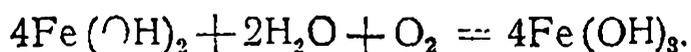


Следовательно, медь и алюминий будут как бы погружены в раствор, содержащий ионы  $H^+$ ,  $OH^-$  и  $HCO_3^-$ . Получается гальванический элемент, в котором катодом служит алюминий, а анодом — медь. Ввиду тесного соприкосновения обоих металлов элемент этот замкнут и непрерывно работает: алюминий посылает свои ионы в раствор, а избыточные электроны переходят к меди, где они разряжают ионы водорода. В растворе ионы  $Al^{3+}$  соединяются с ионами  $OH^-$ , образуя  $Al(OH)_3$ , выделяющийся у поверхности алюминия. Таким образом алюминий довольно быстро подвергается коррозии:



Несколько сложнее происходит коррозия железа в контакте с каким-нибудь менее активным металлом, например с той же медью. Железо посылает в раствор двухвалентные ионы  $Fe^{2+}$ , ко-

торые, соединяясь с гидроксильными ионами, превращаются в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . В присутствии кислорода воздуха и воды  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  окисляется в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующий ржавчину:



В то же время электроны железа переходят к меди и разряжают у ее поверхности ионы водорода.

В разобранных нами случаях причиной коррозии алюминия и железа являлся контакт с менее активным металлом — медью. Такую же роль, как медь, играют различные примеси, всегда содержащиеся в технических металлах и обуславливающие их коррозию. Например, обыкновенная сталь при исследовании ее под микроскопом оказывается состоящей из мелких зерен чистого железа, тесно перемешанных с зернами карбида железа — цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  и других примесей. Получается бесконечное множество так называемых гальванических пар, в которых зерна цементита играют роль анодов, а зерна железа — катодов. При соприкосновении с влажным воздухом возникают гальванические токи, вызывающие коррозию стали. Аналогичным образом примеси способствуют коррозии также и других металлов.

Коррозия алюминия, цинка, железа и других металлов, стоящих в ряду напряжений слева от водорода, сводится по существу к вытеснению ионов водорода из раствора и переходу самого металла в раствор в виде ионов. Ускоряющее влияние контакта с менее активным металлом при таких процессах можно наглядно иллюстрировать следующими опытами.

В пробирку с разведенным раствором кислоты бросим кусочек химически чистого цинка. Выделения водорода почти не наблюдается. Отсутствие реакции объясняется тем, что начинающие переходить в раствор ионы  $\text{Zn}^{++}$  гидратируются и образуют вокруг цинка слой положительно заряженных ионов. Этот слой не даёт возможности ионам водорода подходить вплотную к поверхности цинка и получать от него электроны, вследствие чего дальнейшее растворение цинка приостанавливается.

Но стоит только коснуться поверхности цинка платиновой или медной проволочкой, как вследствие образования гальванической пары тотчас же начинается энергичное выделение водорода у поверхности проволочки. Электроны переходят от цинка к платине (или меди) и с нее на ионы водорода, а цинк постепенно растворяется, посылая новые ионы в раствор (рис. 143).

Такой же эффект вызывает прибавление к раствору кислоты нескольких капель раствора  $\text{CuSO}_4$ . Цинк вытесняет медь и покрывается с поверхности рыхлым слоем меди. Получается гальваническая пара цинк — медь, работающая, как в элементе Вольты. Поэтому «помедненный» цинк энергично вытесняет водород из кислоты, но выделение водорода происходит у поверхности меди

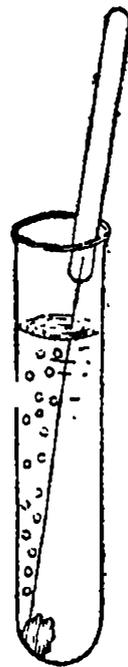


Рис. 143. Растворение в кислотах химически чистого цинка в контакте с платиной.

а не у поверхности цинка (рис. 144). Продажный цинк, содержащий примеси, действует аналогичным образом.

Так как элементы расположены в ряду напряжений по убывающей активности, то следовало бы ожидать, что чем левее стоит элемент в ряду напряжений, тем легче он будет подвергаться коррозии. В действительности это не всегда имеет место. Например, алюминий, стоящий недалеко от начала ряда,

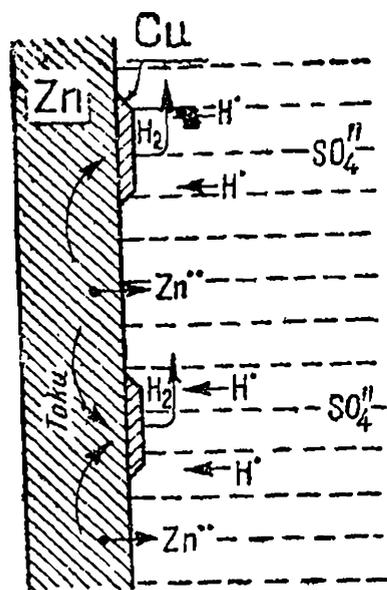


Рис. 144. Схема растворения в серной кислоте помедненного цинка.

довольно хорошо сопротивляется атмосферной коррозии. Причиной такой устойчивости является образование на поверхности алюминия тончайшей, но очень плотной и эластичной пленки окиси алюминия, предохраняющей его от соприкосновения с окружающей средой. И действительно, стоит только тем или иным способом уничтожить эту пленку, как алюминий начинает быстро корродировать.

Смочим хорошо вычищенную наждачной бумагой алюминиевую пластинку раствором  $HgCl_2$ . Алюминий вытесняет ртуть, которая образует с ним сплав — ртутную амальгаму, препятствующую возникновению защитной пленки. Поэтому оставленная на воздухе пластинка быстро покрывается рыхлыми хлопьями  $Al(OH)_3$  — продуктом коррозии алюминия. Помимо уничтожения защитной пленки коррозия

усиливается еще вследствие контакта алюминия с малоактивным металлом ртутью.

Понятно, что образующийся на поверхности металла слой окислов или каких-либо других соединений может играть роль защитной пленки только в том случае, если он является достаточно плотным, прочным и нерастворим в воде. В противном случае он не может помешать коррозии. Так, например, появляющаяся на железе ржавчина совершенно не защищает его от дальнейшей коррозии, так как слой ее оказывается очень рыхлым, хрупким и слабо пристающим к поверхности металла.

Вещества, способствующие возникновению на металле защитной пленки, обладающей вышеуказанными свойствами, носят название пассивирующих агентов. Таковыми для большинства металлов являются сильные окислители. Для железа хорошим пассивирующим агентом служат также ионы  $OH^-$ .

Многие вещества, наоборот, разрушают или ослабляют защитную пленку металла, тем самым способствуя коррозии. Такие вещества называются активными агентами.

Наиболее энергичным активатором для всех металлов является ион  $Cl^-$ . Быстрое разрушение подводных металлических частей морских судов объясняется главным образом присутствием ионов  $Cl^-$  в морской воде. Очень энергичными активаторами для многих металлов являются ионы водорода. Кислород, растворенный в воде, также сильно ускоряет коррозию, связывая первичные продукты реакции (например, окисляя  $Fe(OH)_2$  в  $Fe(OH)_3$  в случае коррозии железа) и тем предотвращая возможность обратной реакции.

Убытки, причиняемые коррозией металлов, огромны. Вычислено, например, что вследствие коррозии железных конструкций, железнодорожных рельсов и т. п. ежегодно гибнет такое количество железа, которое равно приблизительно  $\frac{1}{4}$  всей мировой добычи железа за год. Поэтому в последнее время уделяется очень много внимания изучению процессов коррозии и отысканию наилучших средств к ее предотвращению.

Меры борьбы с коррозией чрезвычайно разнообразны, и мы не имеем здесь возможности подробно останавливаться на них. Наиболее простой способ борьбы с коррозией заключается в защите поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой путем покрытия масляной краской, лаком, эмалью или, наконец, тонким слоем другого металла. Особенный интерес с теоретической точки зрения представляет покрытие одного металла другим. Посмотрим, к каким результатам оно приводит.

Так как коррозия есть явление, происходящее на поверхности металла, то, пока слой защищающего металла является сплошным, покрытое им изделие ведет себя так, как если бы оно целиком состояло из защищающего металла. Но если в защитном слое появляются царапины, трещины и т. п., обнажающие поверхность защищаемого металла, то в этих местах сейчас же создаются условия, благоприятствующие коррозии. Однако процесс коррозии будет протекать совершенно различно в зависимости от относительного положения обоих металлов в ряду напряжений.

Разберем сперва тот случай, когда защищаемый металл стоит в ряду напряжений левее защищающего. Типичным примером может служить коррозия луженого, т. е. покрытого оловом же-

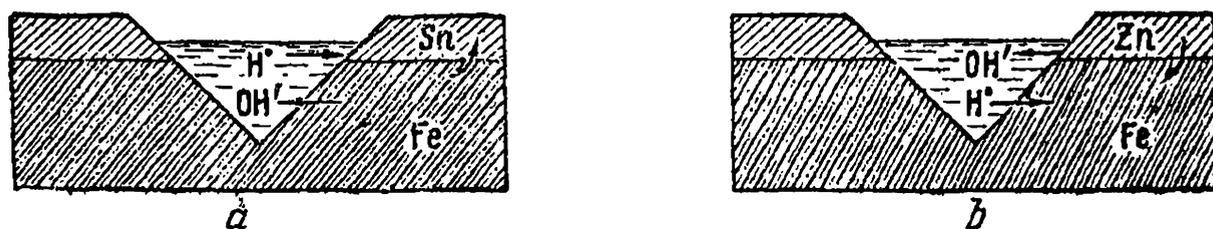


Рис. 145. Схема коррозии луженого и оцинкованного железа.

леза (белая жечь). Олово само по себе очень устойчиво и хорошо защищает металл, пока слой его на железе является сплошным. При нарушении целостности защитного слоя и соприкосновении обнаженного места с влагой образуется гальваническая пара: поток электронов направляется от обнаженной поверхности железа к олову и здесь разряжает ионы водорода, а железо подвергается разрушению, посылая все новые и новые ионы в раствор (рис. 145, а). Таким образом в месте повреждения луженое железо ржавеет гораздо быстрее, чем нелуженое.

Совершенно иначе протекает коррозия, если защищаемый металл стоит правее защищающего в ряду напряжений, как, например, при покрытии железа цинком. В этом случае при повреждении защитного слоя тоже получается гальваническая пара, но

теперь электроны переходят от цинка к железу; поэтому цинк разрушается, а железо остается защищенным (рис. 145, б). Защита действует до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка, на что требуется довольно много времени.

Из сказанного ясно, что для защиты от коррозии целесообразнее покрывать поверхность металла слоем более активного металла, чем слоем менее активного. Однако различные другие мотивы нередко заставляют применять также и покрытия из менее активных металлов.

На практике чаще всего приходится иметь дело с защитой железа как металла, особенно легко корродирующего. Кроме цинка из более активных металлов для этой цели иногда применяют хром и кадмий, действующие подобно цинку. Из менее активных металлов для покрытия железа применяют олово, медь, никель, последний главным образом ввиду красивого внешнего вида, который имеют никелированные железные изделия. При повреждении слоя никеля коррозия происходит менее интенсивно, чем при повреждении слоя меди (или олова), так как разность потенциалов для пары никель — железо гораздо меньше, чем для пары медь — железо.

Из других способов борьбы с коррозией упомянем еще о способе протекторов, заключающемся в том, что защищаемый металлический объект приводится в контакт с большой поверхностью более активного металла. Так, в паровые котлы вводят листы цинка, металлически связанные со стенками котла и образующие с ними гальванический элемент. Подобным же образом защищают от коррозии наиболее ответственные части морских судов — бронзовые винты.

**187. Добывание металлов из руд.** Огромное большинство металлов находится в природе в виде различных соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии и тогда они называются самородными. Золото и платина встречаются в природе почти исключительно в самородном виде, серебро и медь — отчасти в самородном виде; иногда попадаются также самородные ртуть, олово и некоторые другие металлы.

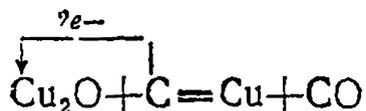
Добыча металлов составляет задачу металлургии — одной из наиболее древних отраслей химической промышленности, возникшей еще в те времена, когда только зарождалась химическая наука.

Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой водой, или путем извлечения их из породы различными растворителями и последующего выделения из раствора. Все же остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, носят название руд. Главными рудами являются окислы металлов, сульфиды и карбонаты.

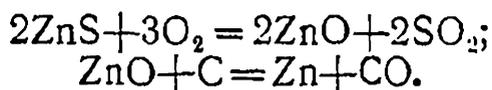
*Восстановление металлов из руд углем.* Важнейший способ получения металлов из руд основан на восстановлении их окислов углем.

Если, например, смешать красную медную руду  $\text{Cu}_2\text{O}$  с углём и подвергнуть сильному накаливанию, то уголь, восстанавливая медь, превращается в окись углерода, а медь выделяется в расплавленном состоянии:



Подобным же образом производится выплавка чугуна из кислородных руд жёлеза, получение олова из оловянного камня  $\text{SnO}_2$  и восстановление других металлов из окислов.

При переработке сернистых руд сперва переводят сернистые соединения в кислородные путем обжигания в особых печах, а затем уже восстанавливают полученные окислы углем; например:



В тех случаях, когда руда представляет собой соль угольной кислоты, ее можно непосредственно восстанавливать углем, как и окислы, так как при нагревании карбонаты распадаются на окись металла и углекислый газ; например:



Обычно руды, кроме химического соединения данного металла, содержат еще много примесей в виде песка, глины, известняка, которые очень трудно плавятся. Для облегчения плавления к руде примешивают различные вещества, образующие с примесями легкоплавкие соединения — шлаки. Такие вещества называются флюсами. Если примесь состоит из известняка, то в качестве флюса употребляют песок, образующий с известняком силикат кальция. Наоборот, в случае большого количества песка флюсом служит известняк.

В некоторых рудах количество примесей (пустой породы) так велико, что непосредственное добывание из них металлов представляется экономически невыгодным. Такие руды предварительно «обогащают», т. е. удаляют из них часть примесей и тем повышают качество руды. Особенно широким распространением пользуется флотационный способ обогащения руд (флотация), основанный на различной адсорбционной способности чистой руды и пустой породы.

Техника флотационного способа очень проста и в основном сводится к следующему. Руда, состоящая, например, из сернистого металла и силикатной пустой породы, тонко измельчается и заливается в больших чанах водой. К воде прибавляется какое-нибудь малополярное органическое вещество, например сосновое масло, способствующее образованию устойчивой пены при взбал-

ывании воды, и небольшое количество специального реагента, так называемого «коллектора»<sup>1</sup>, который хорошо адсорбируется поверхностью флотуруемого минерала и делает ее неспособной смачиваться водою. После этого через смесь снизу пропускают сильную струю воздуха, перемешивающую руду с водой и прибавленными веществами, причем пузырьки воздуха окружаются тонкими масляными пленками и образуют пену. В процессе перемешивания частицы флотуруемого минерала покрываются слоем адсорбированных молекул коллектора, прилипают к пузырькам продуваемого воздуха, поднимаются вместе с ними кверху и остаются в пене; частицы же пустой породы, смачиваемой водой, оседают на дно. Пену собирают, отжимают из нее масло и получают руду с значительно большим процентным содержанием металла.

*Восстановление окислов металлов алюминием.* В последнее время для восстановления некоторых металлов из их окислов стали широко применять алюминий. Применение его основано на том, что при горении алюминия выделяется гораздо больше тепла, чем при сжигании многих других металлов. Так, например, при образовании одной граммолекулы  $Al_2O_3$  выделяется 393 ккал, тогда как при образовании одной граммолекулы  $Fe_2O_3$  — только 195 ккал. Но мы уже говорили в свое время, что для разложения какого-либо соединения нужно затратить столько же энергии, сколько выделилось при его образовании. Поэтому, если смесь окиси железа с алюминием поджечь, то не только происходит восстановление железа, но и остаётся большой избыток тепла, составляющий  $393 - 195 = 198$  ккал на каждую граммолекулу образующейся окиси алюминия. Происходящая реакция выражается уравнением:



Так как реакция протекает в ограниченном пространстве и очень быстро (1—2 сек.), то температура смеси оказывается выше  $2000^\circ$ . При такой температуре железо выплавляется, а окись алюминия в виде шлака всплывает на поверхность железа.

Эта реакция впервые была применена Гольдшмидтом для получения высоких температур. Но она может быть использована также для получения в чистом виде тугоплавких металлов. Таким способом добываются теперь многие тугоплавкие металлы: хром, марганец и др.

Процесс восстановления окислов металлов алюминием носит название а л ю м и н о т е р м и и.

Смесь магнитной окиси железа  $Fe_3O_4$  с алюминием, известная под названием термита, с успехом применяется на практике для сваривания железных предметов, например трамвайных рельсов. Для этого место стыка рельсов окружают кожухом из огнеупорного материала по форме рельса и вливают в него из тигля полученное при помощи термита расплавленное железо. Благо-

<sup>1</sup> Коллекторами могут служить различные вещества; например, хорошими коллекторами являются высшие жирные кислоты и их соли (мыла).

даря высокой температуре концы рельсов размягчаются и свариваются или спаиваются образующимся жидким железом.

Термит применяется также для наполнения зажигательных бомб, сбрасываемых с самолетов на военные объекты противника.

**188. Электролиз.** Кроме восстановления металлов углем и алюминием очень важным способом получения металлов является электролиз. Некоторые наиболее активные металлы получают исключительно путем электролиза, так как все другие средства оказываются недостаточно энергичными для восстановления их ионов.

Как известно, сущность электролиза сводится к тому, что при пропускании электрического тока сквозь раствор электролита находящиеся в растворе положительные ионы направляются к катоду, а отрицательные — к аноду и здесь разряжаются. Образовавшиеся нейтральные атомы и группы атомов или выделяются из раствора как таковые, или вступают во взаимодействие между собой, образуя так называемые вторичные продукты электролиза.

При рассмотрении механизма электролиза нельзя упускать из виду, что кроме ионов электролита во всяком водном растворе имеются еще ионы воды  $H^+$  и  $OH^-$ . Эти ионы перемещаются в электрическом поле так же, как и ионы электролита: водородные ионы — к катоду, а гидроксильные — к аноду. Таким образом у катода одновременно готовы разрядиться два иона — положительный ион электролита (обычно ион металла) и ион водорода из воды. Который из них разрядится, — это прежде всего зависит от их относительного положения в ряду напряжений, а также от концентрации ионов и в некоторых случаях от материала электрода, у которого происходит разряд. В общем чем легче металл отдает свои электроны, чем больше его электролитическая упругость растворения, тем труднее разряжаются его ионы. Отсюда следует, что при прочих равных условиях легче всего должны разряжаться ионы золота и ионы других малоактивных металлов, труднее всего ионы металлов, стоящих в начале ряда напряжений. Так как ион любого металла, стоящего справа от водорода, легче разрядить, чем ион водорода, то при электролизе солей меди, ртути и др. на катоде выделяются соответствующие металлы. Ионы металлов, стоящих в ряду напряжений слева от водорода, разряжаются труднее, чем ионы водорода, и тем труднее, чем они дальше отстоят от водорода. Поэтому при электролизе солей наиболее активных металлов, как, например  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ , когда разница между электродными потенциалами металла и водорода очень велика, разряжаются почти исключительно ионы водорода и у катода выделяется газобразный водород. По мере разряда водородных ионов диссоциируют все новые и новые количества молекул воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы и раствор становится щелочным. Иная картина получается при электролизе солей менее активных металлов, стоящих впереди водорода, как, например,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$  и др. Хотя теоретически

и здесь должны были бы в первую очередь разряжаться водородные ионы, однако практически у катода происходит выделение металлов. Это кажущееся противоречие объясняется ничтожной концентрацией ионов  $H^+$  (сравнительно с концентрацией ионов металла) и особым влиянием вещества электродов, сильно затрудняющим разряд водородных ионов<sup>1</sup>.

Посмотрим теперь, что происходит у анода. К аноду передвигаются отрицательные ионы электролита и гидроксильные ионы воды. Если отрицательные ионы не содержат кислорода, как, например, ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$ , то разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные, которые теряют свой заряд значительно труднее, и у анода происходит выделение хлора, брома, серы. Если же отрицательные ионы содержат кислород (ионы  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и другие), то на аноде выделяется газообразный кислород. В этих случаях, повидимому, гидроксильные ионы воды разряжаются легче, чем ионы кислотных остатков. При разряде гидроксильных ионов образуются нейтральные группы  $OH$ , которые не могут существовать в свободном состоянии и сейчас же дают молекулы воды и кислорода:

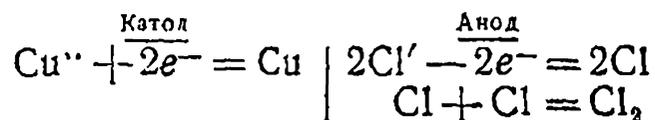


Таким образом причиной выделения кислорода является разряд гидроксильных ионов. По мере их разряда диссоциируют новые молекулы воды и у анода происходит накопление водородных ионов.

Чтобы показать приложение всего сказанного, рассмотрим несколько типичных случаев электролиза.

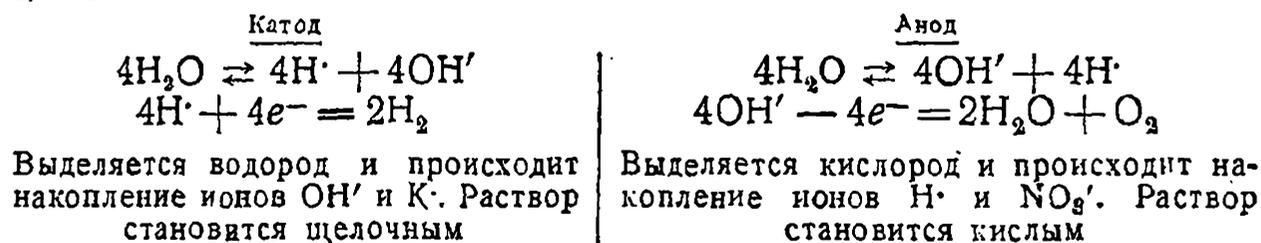
### I. Электролиз $CuCl_2$ .

Дихлорид меди находится в растворе в виде ионов  $Cu^{2+}$  и ионов  $Cl^-$ . При пропускании тока ионы  $Cu^{2+}$  направляются к катоду, а ионы  $Cl^-$  — к аноду, где происходят следующие процессы:



### II. Электролиз $KNO_3$ .

Нитрат калия распадается в растворе на ионы  $K^+$  и ионы  $NO_3^-$ . При пропускании тока к катоду перемещаются ионы  $K^+$ , к аноду — ионы  $NO_3^-$ . У электродов происходят следующие процессы:



Таким образом при электролизе  $KNO_3$  не разряжается ни один из ионов растворенного электролита, а происходит лишь электролиз воды.

<sup>1</sup> Более подробно эти вопросы разбираются в специальных руководствах.

Для разложения электролита нужна некоторая определенная минимальная величина напряжения, называемая потенциалом разложения данного электролита. Так, например, если опустить в раствор  $\text{CuCl}_2$  два платиновых электрода и приложить к ним разность потенциалов  $0,8 \text{ V}$ , то вначале ток идет через раствор, но затем быстро ослабевает и, наконец, совсем прекращается. Причиной прекращения тока является накопление на одном электроде меди, на другом хлора (адсорбированного платиной), вследствие чего возникает гальванический элемент, состоящий из меди и хлора в растворе их ионов и дающий ток обратного направления. Указанное явление носит название поляризации электродов, а электродвижущая сила образовавшегося таким образом элемента называется электродвижущей силой поляризации. Величина ее для молярного раствора  $\text{CuCl}_2$  легко находится по таблице нормальных потенциалов путем вычитания из потенциала хлора потенциала меди:  $1,38 - 0,34 = 1,04 \text{ V}$ <sup>1</sup>.

Понятно, что для поддержания электролиза нужно приложить к электродам разность потенциалов не меньшую, а даже несколько большую, чем  $1,04 \text{ V}$ , чтобы преодолеть электродвижущую силу поляризации. Эта величина и является потенциалом разложения электролита. Из предыдущего видно, что для нахождения ее нужно из потенциала вещества, выделяющегося у анода, вычесть потенциал вещества, выделяющегося у катода. Таким образом, потенциал разложения  $\text{CuCl}_2$  в молярном растворе равняется  $1,04 \text{ V}$ , потенциал разложения  $\text{ZnCl}_2$  при тех же условиях будет равняться  $2,14 \text{ V}$  и т. д. Потенциалы разложения кислородных кислот и щелочей в нормальных растворах почти одинаковы (около  $1,67 \text{ V}$ ), так как во всех случаях разряжаются одни и те же ионы.

Если в растворе одновременно присутствуют различные катионы и анионы, то электролиз наступает тогда, когда напряжение будет достаточно велико, чтобы разрядить один из имеющихся видов катионов и анионов. Поэтому электролизом часто пользуются при анализе для отделения одного металла от другого. Например, из раствора, содержащего  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ , при напряжении, допустим,  $1,2 \text{ V}$  будет выделяться только медь, но не цинк, так как потенциал разложения  $\text{ZnCl}_2$  значительно выше  $1,2 \text{ V}$ .

В приведенных выше примерах электролиза предполагалось, что электроды сделаны из инертного материала, например из угля. При употреблении таких электродов ионы разряжаются как у катода, так и у анода. Иначе протекает процесс, если анод состоит из более или менее активного металла. В этом случае разряд ионов происходит только у катода; у анода же, наоборот, ионы металла переходят в раствор. Так, например, если подвергать электролизу раствор сульфата никеля  $\text{NiSO}_4$ , взяв в качестве анода пластинку металлического никеля, то на катоде, как обычно, выделяется никель, у анода же гидроксильные ионы не разряжаются и никакого выделения кислорода не происходит, но зато никель постепенно растворяется.

Растворение никеля объясняется присущей всякому металлу способностью посылать в раствор свои ионы. При обычных условиях, когда металл погружен в воду (или в раствор), переход его ионов в раствор быстро прекращается вследствие появления на металле отрицательного заряда. Здесь же благодаря работе источника тока свободные электроны непрерывно «откачиваются» из никелевой пластинки, поэтому ничто не препятствует переходу все новых и новых ионов никеля в раствор.

Следовательно, электролиз никелевой соли при никелевом аноде сводится к выделению никеля на катоде и постепенному рас-

<sup>1</sup> Потенциал хлора берется в данном случае больше его нормального потенциала, так как концентрация ионов хлора в растворе равна  $2 \text{ мол/л}$ .

творению анода. В то же время количество никелевой соли в растворе остается неизменным.

Применение растворимых анодов широко используется для покрытия одних металлов другими гальваническим путем. Тот предмет, который хотят покрыть каким-нибудь металлом, например серебром, погружают в раствор серебряной соли, где он служит катодом. В качестве анода берут кусок металлического серебра. Затем пропускают ток до тех пор, пока на поверхности предмета не отложится достаточной толщины слой серебра.

На растворении анодов основаны также электролитические способы очистки некоторых металлов (см. стр. 482).

Электролизу можно подвергать не только водные растворы электролитов, но и многие вещества в расплавленном состоянии. Плавление, так же как и растворение, разрушая кристаллическую решетку вещества, делает подвижными ионы, которые до этого были связаны в твердом кристалле, и дает им возможность перемещаться в электрическом поле. Так, электролизом расплавленной окиси алюминия получают теперь весь добываемый в огромных количествах алюминий (см. § 217). Почти все легко окисляющиеся металлы, как натрий, калий, кальций и др., тоже получают при помощи электролиза расплавленных солей или оснований.

**189. Законы электролиза.** С количественной стороны явления электролиза впервые были изучены в 30-х годах XIX века английским физиком Михаилом Фарадеем, который в результате своих исследований установил следующие законы электролиза:

*1. Весовое количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству протекшего через раствор электричества и совершенно не зависит ни от каких других факторов.*

Закон этот логически вытекает из того представлѣния о механизме электропроводности растворов и сущности электролиза, которое было рассмотрено еще в § 79. Раз перенос электричества через раствор осуществляется только при посредстве одновременно разряжающихся ионов, то понятно, что количества выделившихся у электродов веществ всегда будут пропорциональны числу перенесенных электронов, т. е. количеству протекшего электричества.

*2. Равные количества электричества выделяют при электролизе из различных химических соединений эквивалентные количества веществ.*

Следующий опыт является наглядной иллюстрацией этого закона. Электрический ток пропускают через ряд растворов, содержащих, например, такие вещества:  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  (рис. 146). Растворы помещают в приборы, позволяющие по окончании опыта определить количества выделившихся веществ (на рисунке приборы изображены условно в виде стаканов, в каждый из которых погружено 2 электрода). Чтобы обеспечить

прохождение совершенно одинаковых количеств электричества через все растворы, электроды соединяют последовательно. Через некоторое время, когда у электродов накопится достаточное количество продуктов электролиза, прекращают пропускание тока и производят измерения.

Оказывается, что за то время, как из раствора соляной кислоты выделяется 1 г водорода, т. е. 1 граммом, из остальных растворов выделяются количества металлов, указанные в табли-

Таблица 44

Электролит	HCl	AgNO <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SnCl <sub>4</sub>
Количества выделившихся у катода веществ в г. . .	1	107,9	31,8	18,6	29,7
Атомные веса катионов . . .	1	107,9	63,6	55,8	118,7

це 44. Сопоставляя эти количества с атомными весами тех же металлов, находим, что серебра выделяется 1 граммом, меди выделяется только  $\frac{1}{2}$  граммом, железа  $\frac{1}{3}$  граммом, а олова всего  $\frac{1}{4}$  граммом. Другими словами, количества выделяющихся у катода веществ равны их граммэквивалентам. К такому же результату приводит и измерение количеств веществ, выделяю-

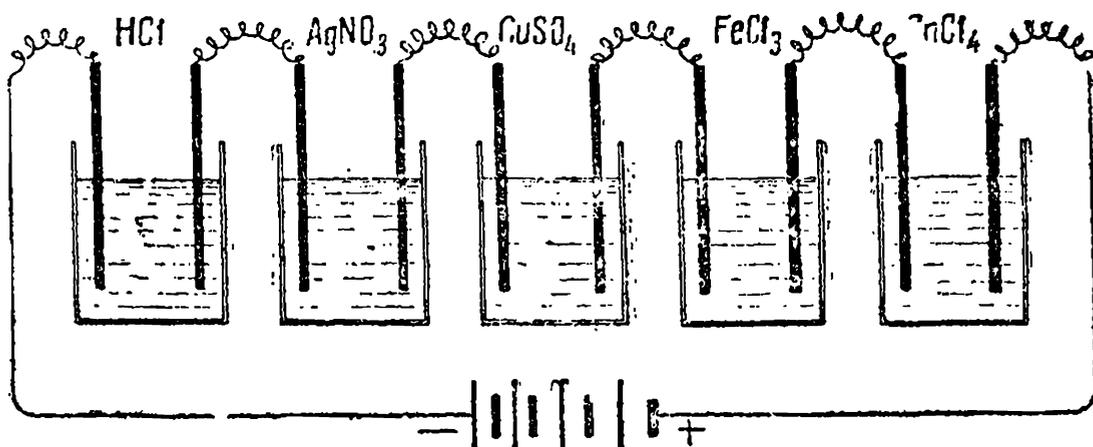


Рис. 146.

щихся у анода. Так, в первом, четвертом и пятом приборах выделяется по одному граммэквиваленту хлора (35,5 г), во втором и в третьем приборах — по 1 граммэквиваленту кислорода (8 г).

Рассматривая 2-й закон Фарадея с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Возьмем, например, электролиз FeCl<sub>3</sub>. При выделении железа из раствора каждый ион Fe<sup>+++</sup> получает от катода три электрона, в то же время три иона Cl<sup>-</sup> отдают свои лишние электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, «перенос» каждого трех электронов через раствор сопровождается выделением одного атома железа и трех атомов хлора. Сколько бы электронов ни прошло

через раствор, всегда число выделившихся атомов железа будет втрое меньше числа выделившихся атомов хлора, т. е. количества железа и хлора будут относиться друг к другу как их химические эквиваленты.

Точными измерениями установлено, что для выделения одного граммэквивалента любого вещества нужно пропустить сквозь раствор 96 500 кулонов электричества. Это число кулонов получило название «фарадей». Пользуясь им, легко рассчитать абсолютную величину заряда, который несет каждый одновалентный ион, т. е. заряд электрона. Согласно сказанному выше, общий заряд одного грамм-иона одновалентного элемента равняется 96 500 кулонов. Но грамм-ион любого элемента содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  ионов. Отсюда заряд одного иона (заряд электрона) равняется:

$$\frac{96\,500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ кулона.}$$

В действительности, эта величина была получена Милликаном путем непосредственного измерения заряда электрона (стр. 98), а уже исходя из нее выведено то значение числа Авогадро, которым мы воспользовались сейчас при расчете.

Установленные около 100 лет тому назад законы Фарадея, определяющие количественные отношения между выделяющимися при электролизе продуктами и протекшим через раствор электричеством, до сих пор составляют основу всех расчетов, связанных с электрохимическими производствами.

**190. Сплавы.** Металлы не растворимы в обычных растворителях — воде, спирте, эфире и др., но в расплавленном состоянии могут взаимно растворяться или смешиваться друг с другом, образуя сплавы.

Большинство расплавленных металлов смешивается в любых пропорциях, подобно тому, как смешивается спирт с водой. Но некоторые металлы растворяются один в другом лишь до известной степени. Так, например, если смешать расплавленные цинк и свинец, то при отстаивании смеси образуются два слоя: нижний — свинец, в котором растворено немного цинка, верхний — цинк, содержащий некоторое количество свинца.

При сплавлении металлов или происходит простое растворение одного металла в другом, или, что чаще, металлы вступают в химическое соединение друг с другом, которое нередко сопровождается значительным тепловым эффектом. Например, при погружении алюминия в расплавленную медь выделяется столько тепла, что вся масса раскаляется добела. Таким образом большинство сплавов представляет собой смеси свободных металлов с определенными химическими соединениями металлов.

Многие металлы образуют по несколько различных соединений друг с другом, как, например,  $\text{AuZn}$ ,  $\text{Au}_3\text{Zn}_5$ ,  $\text{AuZn}_3$ ;  $\text{Na}_4\text{Sn}$ ,  $\text{NaSn}$ ,  $\text{NaSn}_2$  и др.

Твердые сплавы бывают иногда совершенно однородны; в таком случае они представляют собой или одно определенное химическое соединение, или однородную смесь неопределенного со-

става, называемую *твёрдым раствором*. Последний образуется, если атомы смешиваемых металлов могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее структуры. Благодаря такой замене получаются совершенно однородные смешанные кристаллы, содержащие одновременно атомы обоих металлов (см. § 54) и обуславливающие полную однородность сплава. Но большинство сплавов неоднородно и состоит из кристаллов отдельных металлов, смешанных с кристаллами химических соединений металлов (если последние образуются при сплавлении).

Металлы образуют сплавы не только друг с другом, но также и с некоторыми металлоидами; например, чугуи и сталь представляют сплавы железа с углем.

Если сплавляемые металлы не образуют химических соединений или твёрдого раствора, то при охлаждении сплава сперва начинает выделяться в твёрдом виде один из компонентов. Например, если охлаждать жидкий сплав, состоящий из 10 вес. ч. свинца и 90 вес. ч. олова, то сперва выделяются кристаллы чистого олова совершенно так же, как при замерзании разведенного раствора сахара в воде сперва выделяется чистый лед. Температура, при которой начинается выделение олова из сплава, лежит ниже, чем температура затвердевания чистого олова. Определив понижение температуры затвердевания олова при растворении в нем свинца, можно вычислить молекулярный вес последнего, руководствуясь теми же правилами, что и для водных растворов. Таким путем были определены молекулярные веса многих металлов в растворах других металлов, причем оказалось, что металлы в разведенных металлических растворах большею частью существуют в виде отдельных атомов.

Для определения состава сплавов методы химического анализа мало пригодны, так как часто бывает невозможно выделить из сплава образующиеся соединения металлов. Поэтому на первом месте при изучении сплавов стоят физические методы исследования. В разработке этих методов выдающаяся роль принадлежит русскому ученому академику Н. С. Курнакову (1860—1941), создавшему новую научную дисциплину — физико-химический анализ.

Сущность физико-химического анализа заключается в количественном исследовании хода изменения какого-либо физического свойства (упругости пара, температуры плавления, уд. веса, вязкости, электропроводности и т. п.) системы, обычно образованной двумя веществами, при непрерывном изменении ее состава. Результаты исследования наносятся на диаграмму состав—свойство, причем состав всегда откладывается по горизонтальной оси и выражается в процентах одного из компонентов (составных частей) системы, а свойство, выраженное числовым значением соответствующей физической константы, — по вертикальной оси. Такие диаграммы позволяют, по виду полученных кривых, не только устанавливать наличие происходящих в системе превращений, которые без этого могли бы остаться незамеченными, но и дают определенные указания относительно характера этих превраще-

ний, состава образующихся продуктов, образования твердых растворов и т. д.

В настоящее время методами физико-химического анализа широко пользуются при разрешении ряда проблем металлургической, силикатной, химической и других отраслей промышленности.

Работы Курнакова по выяснению природы металлических сплавов внесли исключительную ясность в понимание процессов, происходящих при затвердевании сплавов, и приобрели мировую известность. В частности, при изучении сплавов им были открыты химические соединения, состав которых может изменяться в довольно широких пределах. Эти соединения переменного состава Курнаков назвал бертоллидами по имени Бертолле, допуская их существование (см. стр. 28), предложив для обычных соединений постоянного состава название дальтониды.

Из различных видов физико-химического анализа чаще всего применяется при изучении сплавов *термический анализ*. Последний заключается в построении и изучении кривых плавкости, кото-

рые выражают зависимость температур плавления сплавов от процентного содержания составных частей.

Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим несколько конкретных примеров.

На рис. 147 изображена кривая плавкости системы олово — свинец. На горизонтальной оси указано процентное содержание металлов в сплаве, на вертикальной — точки плавления. Точка *A* кривой *ACB* показывает температуру плавления

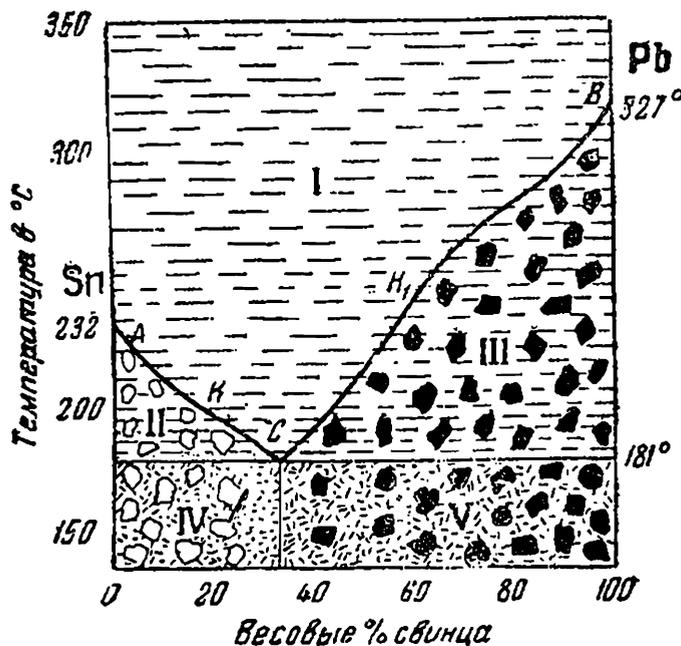


Рис. 147. Диаграмма плавкости системы Sn—Pb. чистого олова ( $232^\circ$ ). По мере прибавления к нему свинца температура плавления понижается вплоть до некоторой точки *C*, а затем при дальнейшем увеличении содержания свинца в смеси снова начинает расти по кривой *CB*, пока не достигнет точки *B*, показывающей температуру плавления чистого свинца. Если исходить из свинца, постепенно прибавляя к смеси все больше и больше олова то сперва температуры плавления будут понижаться до точки *C* а затем возрастать до точки *A*.

При охлаждении жидкого сплава, содержащего, положим  $20\%$  Pb и  $80\%$  Sn, из него при некоторой температуре, соответствующей точке *K*, начнет выкристаллизовываться чистое олово, так что остающийся жидкий сплав будет становиться беднее этим веществом. По мере выделения кристаллов олова температура бу-

дет падать, и когда достигнет точки  $C$  ( $181^\circ$ ), весь оставшийся жидкий сплав начнет затвердевать как одно целое при постоянной температуре. Аналогичная картина получится, если охлаждать сплав, содержащий, положим,  $60\%$   $Pb$  и  $40\%$   $Sn$ ; только теперь сперва будет выделяться свинец (ср. замерзание растворов, § 75).

Температура  $181^\circ$ , представляющая собой самую низкую температуру плавления, какую только может иметь сплав олова со свинцом, называется эвтектической температурой, а сплав, отвечающий по составу этой точке, — эвтектической смесью или просто эвтектикой. В данном случае эвтектика содержит  $36\%$   $Pb$  и  $64\%$   $Sn$ .

Пока сплав содержит меньше  $36\%$  свинца, при охлаждении его выделяется олово, играющее таким образом роль растворителя, свинец же является растворенным веществом. Перелом кривой в точке  $C$  отвечает перемене ролей олова и свинца. Из сплавов, содержащих больше  $36\%$  свинца, сперва выкристаллизовывается свинец; теперь свинец — растворитель, а олово — растворенное вещество. И только в том случае, когда содержание свинца в сплаве составляет  $36\%$ , оба металла начинают кристаллизоваться одновременно, образуя эвтектику. При исследовании эвтектики под микроскопом она оказывается состоящей из мельчайших кристалликов олова и свинца, тесно перемешанных друг с другом (рис. 148)<sup>1</sup>. Сплавы олова со свинцом иного состава содержат крупные кристаллы одного из металлов, вкрапленные в сплошную массу эвтектики.

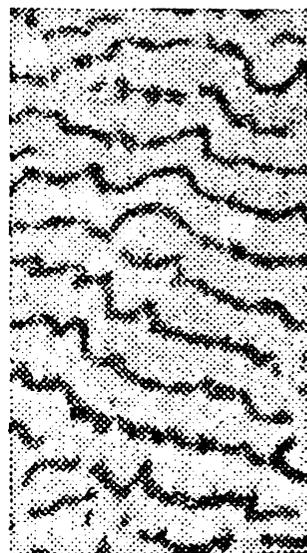


Рис. 148. Эвтектический сплав олова и свинца под микроскопом.

В соответствии со всем сказанным находитесь и деление всей плоскости чертежа (рис. 147) на 5 областей: точки области  $I$  отвечают условиям устойчивости жидкого сплава свинца с оловом, области  $II$  — устойчивости смеси жидкого сплава и кристаллов олова, области  $III$  — устойчивости жидкого сплава и кристаллов свинца, области  $IV$  — устойчивости эвтектики и кристаллов олова и, наконец области  $V$  — устойчивости эвтектики и кристаллов свинца.

Кривые плавкости, аналогичные рассмотренной нами, получаются только в простейших случаях, когда сплавляемые металлы не образуют ни химических соединений, ни твердого раствора.

<sup>1</sup> Для таких исследований небольшой участок сплава обтачивают, шлифуют и полируют, пока не получится блестящая зеркальная поверхность. Затем отполированную поверхность травят раствором какой-нибудь кислоты, щелочи или другого реактива. Одни вещества сильнее разъедаются реактивом, другие меньше, и на отполированной поверхности выступают очертания составных частей сплава. Полученный „шлиф“ изучается под микроскопом в отраженном свете.

Примером подобных сплавов, кроме описанного, могут служить сплавы: меди с серебром (эвтектика содержит 28% Cu и 72% Ag), свинца с сурьмой (эвтектика при 13% Sb и 87% Pb) и многие другие.

Более сложный вид имеют кривые плавкости в тех случаях, когда два металла при сплавлении не просто растворяются друг в друге, но образуют одно или несколько химических соединений.

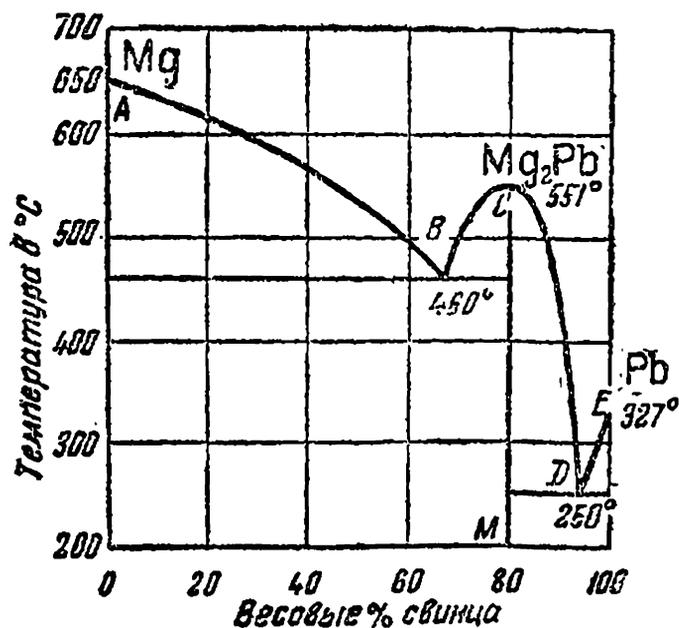


Рис. 149. Диаграмма плавкости системы Mg — Pb.

Здесь мы видим две эвтектические точки — B и D. При температуре 460°, отвечающей точке B, из сплава выделяется эвтектическая смесь магния и химического соединения  $Mg_2Pb$ , при температуре 250° (точка D) — смесь  $Mg_2Pb$  и свинца. Выдающийся максимум на кривой ABCDE (точка C) соответствует температуре плавления  $Mg_2Pb$ , а точка M на оси абсцисс указывает его состав. По линии AB из сплава при охлаждении выделяется магний, по линии ED — свинец и по линии BCD —  $Mg_2Pb$ . Таким образом левая половина кривой от точки A до точки C представляет собой кривую плавкости сплавов магния и  $Mg_2Pb$ , а правая — от точки C до точки E — кривую плавкости сплавов свинца и  $Mg_2Pb$ .

Если два металла образуют при сплавлении несколько химических соединений, то на кривой плавкости получается такое же количество максимумов, определяющих состав этих соединений.

Совершенно другой вид имеют кривые плавкости, если два металла образуют твердый раствор. Типичным примером может служить сплав золота с серебром (рис. 150). В этом случае точки плавления равномерно повышаются при увеличении содержания в сплаве золота, т. е. более тугоплавкого металла. Здесь нет ни максимумов, ни эвтектических точек. Единственное осложнение при построении этих диаграмм заключается в том, что точки плав-

кости системы магний—свинец, двух веществ, образующих определенное химическое соединение  $Mg_2Pb$ . Здесь мы видим две эвтектические точки — B и D. При температуре 460°, отвечающей точке B, из сплава выделяется эвтектическая смесь магния и химического соединения  $Mg_2Pb$ , при температуре 250° (точка D) — смесь  $Mg_2Pb$  и свинца. Выдающийся максимум на кривой ABCDE (точка C) соответствует температуре плавления

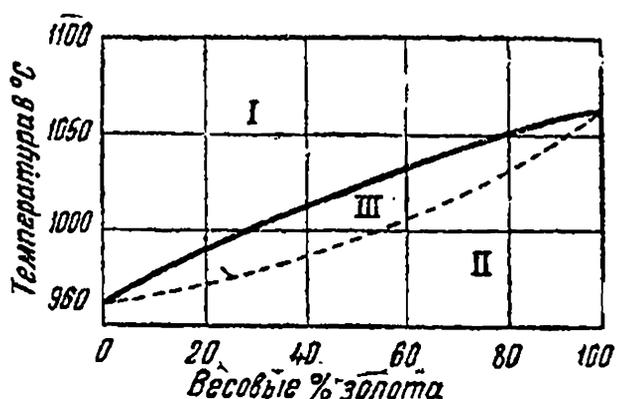


Рис. 150. Диаграмма плавкости системы Ag — Au.

ления твердых растворов не совпадают с их точками затвердевания. Поэтому на диаграмме получаются две кривые: кривая плавления, лежащая несколько ниже, и кривая затвердевания, расположенная над ней.

Обе кривые сходятся в точках плавления чистых золота и серебра.

Точки, лежащие на диаграмме в областях I и II, отвечают соответственно условиям существования жидкого сплава и твердого раствора. Область III указывает условия одновременного существования твердой и жидкой фазы. Если охлаждать жидкий сплав, содержащий, например, 50% Au, то при затвердевании сперва выделяются смешанные кристаллы с большим содержанием золота, чем 50%, затем постепенно содержание золота в выделяющихся кристаллах уменьшается. Наоборот, при плавлении сплава такого же состава первые порции жидкости содержат меньше 50% золота.

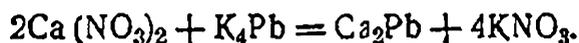
Таким образом термический анализ позволяет судить как о природе сплавов вообще, так и о числе и составе соединений, образуемых сплавляемыми металлами, от чего в конечном счете зависят все свойства сплавов

Благодаря термическому анализу открыто существование огромного числа соединений одних металлов с другими, носящих общее название *интерметаллических соединений*.

Больше всего таких соединений, насколько пока известно, образуют щелочные и щелочноземельные металлы с металлами ичетных подгрупп, обладающими сравнительно слабыми металлическими свойствами. Состав этих соединений обычно выражается формулами, совершенно не совместимыми с теми валентностями, которые металлы проявляют в соединениях с металлоидами. Так, например, натрий образует следующие соединения со свинцом:  $\text{NaPb}$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}_5$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ . Многие из интерметаллических соединений очень прочны и не разлагаются при температурах, лежащих значительно выше их точек плавления.

С химической стороны интерметаллические соединения изучались, главным образом, американским химиком Краусом и его сотрудниками. Краус воспользовался способностью этих соединений растворяться в жидком аммиаке. Оказалось, что растворы их проводят ток, причем один из металлов, менее электроположительный, выделяется на аноде, другой — на катоде, например, при электролизе раствора  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  на аноде выделяется свинец.

В растворах интерметаллические соединения могут вступать в реакции обмена с различными солями, как, например:



Металлы могут быть вытесняемы из них другими металлами совершенно так же, как из обыкновенных солей.

На основании своих исследований Краус пришел к выводу, что интерметаллические соединения ничем существенно не отличаются от соединений металлов с металлоидами. Однако никакой теории, объясняющей их состав, пока не существует, так как они изучены еще очень мало.

В последнее время при изучении сплавов стали широко применять методы рентгеновского анализа, позволяющие устанавливать внутреннее строение кристаллов, образующих сплав, и определять их кристаллические решетки.

Свойства сплавов во многом отличаются от свойств сплавляемых металлов, обычно отнюдь не являясь их средними арифметиче-

ческими, что вполне понятно ввиду образования при сплавлении различных химических соединений или твердых растворов.

Температура плавления сплавов очень часто бывает ниже температуры плавления наиболее легкоплавкой составной части сплава. Примером сплава с очень низкой температурой плавления может служить сплав Вуда, состоящий из свинца (4 ч.), олова (2 ч.), висмута (6 ч.) и кадмия (1 ч.). Он плавится около  $75^{\circ}$ , т. е. уже при опускании в горячую воду, между тем как температура плавления самого легкоплавкого из четырех названных металлов—олова—равна  $232^{\circ}$ . Наоборот, твердость сплавов обычно больше твердости составных частей сплава, особенно если при сплавлении образуются химические соединения металлов, которые, как правило, тверже, чем сплавляемые металлы, но зато и более хрупки. Очень большой твердостью и прочностью обладают сплавы, содержащие твердые растворы.

Все эти свойства сплавов часто делают их более ценным материалом для современной техники, чем те металлы, из которых они состоят. Поэтому большинство металлов потребляется в виде различных сплавов.

---

## ГЛАВА XX

### ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Элементы первой группы периодической системы характеризуются, прежде всего, одинаковым строением внешнего электронного слоя атомов, который у всех членов группы содержит только 1 электрон. Но второй снаружи слой у отдельных элементов группы построен различно. Это обстоятельство оказывает большое влияние на свойства соответствующих элементов и вызывает деление группы на 2 подгруппы — главную и побочную. Главную подгруппу образуют типичные элементы — литий и натрий и сходные с ними по строению атомов элементы четных рядов больших периодов — калий, рубидий и цезий, содержащие в предпоследнем слое 8 электронов. К побочной подгруппе относятся элементы нечетных рядов больших периодов — медь, серебро и золото с 18 электронами в предпоследнем слое.

#### ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Таблица 45

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	1					
Литий . . . .	Li	6,94	3	2	1					
Натрий . . . .	Na	22,997	11	2	8	1				
Калий . . . .	K	39,096	19	2	8	8	1			
Рубидий . . . .	Rb	85,44	37	2	8	18	8	1		
Цезий . . . .	Cs	132,91	55	2	8	18	18	8	1	

**191. Общая характеристика щелочных металлов.** Название «щелочные металлы» присвоено указанным в табл. 45 элементам ввиду того, что гидроксиды двух главных представителей этой группы — натрия и калия — издавна были известны под названием «щелочей». Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Дэви в 1807 г. впервые получил свободные калий и натрий.

Имея в наружном слое только один электрон, удаленный от ядра на значительное расстояние (стр. 115), атомы щелочных металлов чрезвычайно легко отдают его, превращаясь в положитель-

ные однозарядные ионы с устойчивой оболочкой соответствующего инертного газа. Поэтому щелочные металлы являются наиболее типичными представителями металлов. Все металлические свойства выражены у них особенно резко. Способность к присоединению электронов у щелочных металлов совершенно отсутствует, ввиду чего они всегда бывают только положительно одновалентны.

Одинаковое строение не только наружного, но и предпоследнего электронного слоя обуславливает большое сходство щелочных металлов друг с другом. Но в то же время увеличение заряда ядра и общего количества электронов в атоме при переходе от лития к цезию создает некоторые качественные различия между отдельными членами группы. Как и в других группах, эти различия проявляются, главным образом, в увеличении легкости отдачи валентных электронов и усилении металлических свойств с возрастанием порядкового номера.

**192. Щелочные металлы в природе.** Вследствие очень легкой окисляемости щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к наиболее распространенным на земле элементам: содержание натрия в земной коре составляет около 2,6%, а калия 2,4%. Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа. Хлорид натрия находится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. В верхних слоях этих отложений иногда содержатся довольно значительные количества калия, преимущественно в виде хлорида калия и в виде двойных солей с натрием и магнием. Однако большие скопления калиевых солей, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются соликамские месторождения в СССР (Верхний Урал), стассфуртские — в Германии и эльзасские — во Франции.

Напомним еще о залежах натриевой селитры в Чили, о содержании соды во многих озерах и, наконец, об огромных количествах сульфата натрия в заливе Кара-Богаз-Гол Каспийского моря, где эта соль в зимние месяцы осаждается на дно толстым слоем мощностью до 600 млн. т.

Значительно меньше, чем натрий и калий, распространены остальные три щелочных металла — литий, рубидий и цезий. Чаще других встречается литий, но содержащие его минералы редко образуют большие скопления. Следы лития можно обнаружить в воде многих минеральных источников, в почве, а также в золе некоторых растений, как, например, свеклы, табака, хмеля. Рубидий и цезий содержатся в малых количествах в некоторых литиевых минералах.

**193. Получение и свойства щелочных металлов.** Щелочные металлы всегда находятся в соединениях в виде положительно заряженных ионов. Так как атомы щелочных металлов очень легко окисляются, отдавая свои электроны, то ионы их, наоборот, трудно восстанавливаются. Поэтому для восстановления щелочных металлов обычно прибегают к наиболее мощному восстановитель-

ному средству — электрическому току. Натрий и калий получаются в технике путем электролиза расплавленных гидроксидов, литий же — электролизом хлорида лития, который плавится при сравнительно низкой температуре. Рубидий и цезий в промышленном масштабе не вырабатываются.

Все щелочные металлы обладают сильным металлическим блеском, который хорошо можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления. В отношении других физических свойств щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, высокой электропроводностью, малыми удельными весами и низкими температурами плавления и кипения. Наименьший удельный вес 0,53 имеет литий — самое легкое из всех твердых веществ, наиболее низкую температуру плавления 28,5° — цезий.

Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя, по видимому, коллоидные растворы, окрашенные в темносиний цвет.

При внесении щелочных металлов или их летучих соединений в несветящее пламя газовой горелки последнее приобретает ту или иную, характерную для данного металла, окраску. Если мы будем рассматривать такое пламя в спектроскоп, то увидим спектр, состоящий из отдельных ярких линий, при помощи которых можно открыть даже незначительные следы этих элементов в исследуемом веществе.

Основные физические константы щелочных металлов сопоставлены в табл. 46, из которой видно, что они довольно закономерно изменяются в ряду Li — Cs с увеличением порядкового номера.

Таблица 46

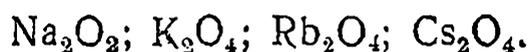
Элементы	Литий Li	Натрий Na	Калий K	Рубидий Rb	Цезий Cs
Удельный вес . . . . .	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87
Темп. плав. в °С . . . . .	180	97,7	63,5	39	28,5
Темп. кип. в °С . . . . .	1336	850	762	696	670
Радиус атома в Å . . . . .	1,56	1,86	2,23	2,43	2,62

По своим химическим свойствам щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных элементов. Они чрезвычайно легко вступают в реакции с большинством металлоидов, с очень многими сложными веществами, а также с некоторыми металлами.

Активность щелочных металлов неодинакова и заметно увеличивается с возрастанием общего числа электронов в атоме при переходе от лития к цезию; самым активным является цезий, наименее активен литий. Увеличение активности идет параллельно с увеличением атомных радиусов, т. е. расстояний между валентным электроном и ядром (табл. 46). Такая закономерность вполне понятна: чем дальше от ядра отодвигается валентный электрон,

тем слабее становится связь между ним и ядром, следовательно, тем легче он должен отрываться от ядра. А так как активность металлов определяется легкостью отдачи валентных электронов, то она, естественно, растет, в ряду Li—Cs с увеличением порядкового номера.

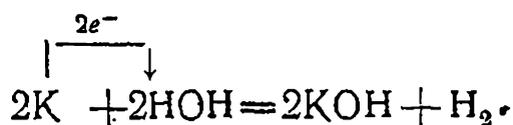
Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий даже самовоспламеняются на воздухе, литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Чрезвычайно характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный окисел  $\text{Li}_2\text{O}$ , остальные же щелочные металлы превращаются в перекиси следующего состава:



Перекиси типа  $\text{M}_2\text{O}_4$ , где М — щелочной металл, рассматриваются как продукты присоединения молекулярного кислорода к обыкновенным перекисям — солям перекиси водорода, например  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$ .

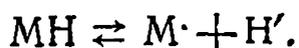
Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, особенно с хлором и фтором, образуя соответствующие хлориды и фториды.

Так как в ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода, то они вытесняют водород не только из кислот, но и из воды (где концентрация  $\text{H}^+$ -ионов очень мала), образуя самые сильные основания:



Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями.

Восстановительная способность щелочных металлов настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода, превращая их в отрицательно заряженные ионы  $\text{H}'$  с электронной конфигурацией инертного газа гелия. Так, при нагревании щелочных металлов в струе водорода получают твердые кристаллические вещества типа  $\text{MH}$ , называемые *гидридами*, в состав которых входит отрицательно заряженный водород. По своему химическому характеру гидриды несколько напоминают соли галогеноводородных кислот. Гидриды щелочных металлов растворяются в жидком аммиаке, образуя проводящие ток растворы. При электролизе таких растворов на катоде выделяется металл, а на аноде — водород; следовательно, последний находится в растворе в виде анионов  $\text{H}'$ :



Щелочные металлы образуют большое количество солей. За исключением нескольких солей лития ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) почти все соли щелочных металлов легко растворимы в воде. Поэтому, если для реакции требуется тот или иной анион, его почти всегда

берут в виде соли щелочного металла (натриевой или калиевой). Растворы солей, образованных слабыми кислотами (например,  $K_2S$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KCN$  и др.), вследствие гидролиза имеют сильно щелочную реакцию.

Большое практическое значение имеют только два щелочных металла — натрий и калий.

**194. Натрий (Natrium) Na = 23.** Как уже было указано, натрий получается путем электролиза расплавленного едкого натра. На рис. 151 изображена схема установки для получения металлического натрия. Железный сосуд *A*, вмещающий до 100 кг  $NaOH$  и вмазанный в печь, обогревается снаружи раскаленными газами для поддержания едкого натра в расплавленном состоянии. Катодом служит толстый железный стержень *B*, проходящий сквозь дно сосуда, анодом — никелевый цилиндр *C*. Катод окружён железной сеткой, переходящей вверху в железный цилиндр *D*, закрытый крышкой. Назначение сетки — предотвратить проникновение выделяющегося натрия к аноду. В процессе электролиза расплавленный натрий накапливается внутри железного цилиндра, откуда он периодически вычерпывается и отливается в формы.

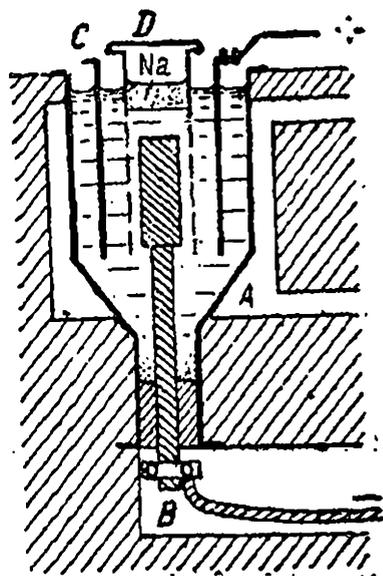


Рис. 151. Схема установки для получения металлического натрия.

У анода, вследствие разряда гидроксильных ионов, выделяется кислород:



Образующаяся вода почти целиком испаряется, но все же некоторая часть ее разлагается током, вследствие чего у катода одновременно с натрием выделяется и водород.

В свободном состоянии натрий представляет собой серебристо-белый металл удельного веса 0,97, плавящийся при  $97,7^\circ$ . Натрий настолько мягок, что легко режется ножом. Вследствие легкой окисляемости на воздухе его хранят обычно в банках под слоем нефти или керосина.

Металлический натрий имеет довольно широкое применение. Он служит в качестве исходного материала при производстве перекиси натрия, цианида натрия, а также применяется при многих синтезах органических соединений. В лабораториях натрием часто пользуются для удаления последних следов влаги из различных индиферентных органических растворителей. В небольших количествах натрий входит в состав некоторых сплавов для подшипников. С ртутью он образует твердый сплав — амальгаму натрия, которая иногда применяется как восстановитель вместо чистого металла.

Натрий образует два соединения с кислородом: окись натрия  $Na_2O$  и перекись натрия  $Na_2O_2$ .

*Окись натрия*  $\text{Na}_2\text{O}$  может быть получена путем пропускания над натрием, нагретым не выше  $180^\circ$ , умеренного количества кислорода или путем нагревания перекиси натрия с металлическим натрием:



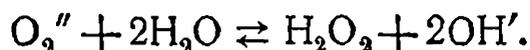
Окись натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и выделением большого количества тепла:



*Перекись натрия*  $\text{Na}_2\text{O}_2$  образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде. В заводских условиях перекись натрия готовят путем нагревания металлического натрия в плоских алюминиевых чашках, помещенных в железную трубу, через которую пропускается ток освобожденного от углекислого газа воздуха. Полученный продукт имеет вид желтоватого порошка и содержит около 93%  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

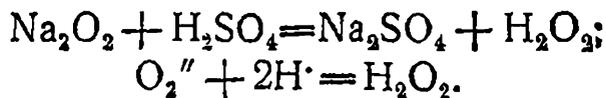
Перекись натрия обладает очень сильными окислительными свойствами. Многие органические вещества при соприкосновении с ней воспламеняются.

При осторожном растворении перекиси натрия в холодной воде получается раствор, содержащий едкий натрий и перекись водорода. Напомним, что все перекиси рассматриваются в настоящее время как соли очень слабой кислоты — перекиси водорода. Поэтому взаимодействие перекиси натрия с водой, по существу, представляет собой гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



Если нагревать полученный раствор, то вследствие разложения перекиси водорода из него выделяется кислород.

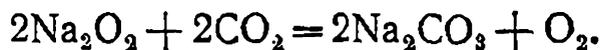
При действии на перекись натрия разведенных кислот также получается перекись водорода:



Таким путем обычно получают перекись водорода в технике.

Ввиду образования перекиси водорода при растворении  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в воде или разведенных кислотах перекись натрия широко применяется для отбеливания тканей, шерсти, шелка, соломы, пеньков, костей и т. п.

Важное значение имеет реакция взаимодействия перекиси натрия с углекислым газом:



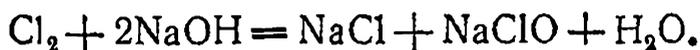
На этой реакции основано применение перекиси натрия в различных аспираторах, употребляемых водолазами, а также в подводных лодках для поглощения выдыхаемого людьми углекислого газа и одновременного пополнения запаса кислорода в воздухе.

Гидрат окиси натрия  $\text{NaOH}$  представляет собой твердое белое, очень гигроскопическое вещество, плавящееся при  $322^\circ$ . Ввиду сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества он называется также едким натром («натр» старое название окиси натрия).

В воде едкий натр растворяется с выделением большого количества тепла вследствие образования различных гидратов.

Едкий натр должен храниться в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха углекислый газ, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

В настоящее время основным способом получения едкого натра является электролиз водного раствора поваренной соли. При пропускании тока у катода разряжаются ионы водорода и одновременно происходит накопление гидроксильных ионов, в результате чего получается едкий натр; у анода выделяется хлор. Очень важно, чтобы продукты электролиза не могли смешиваться, так как в противном случае едкий натр будет взаимодействовать с хлором с образованием  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}$ :

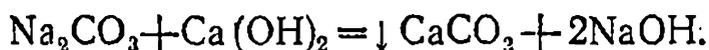


Существует несколько способов воспрепятствовать проникновению хлора в раствор едкого натра. Чаще других в технике применяется диафрагменный способ, при котором анодное и катодное пространства отделены друг от друга перегородкой из пористого цемента или асбеста (рис. 152).

Анодом служит графитовый стержень  $A$ , катодом — железная сетка  $K$ . В процессе электролиза раствор  $\text{NaCl}$  непрерывно поступает в анодное пространство, а из катодного вытекает раствор, содержащий смесь  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOH}$ . При выпаривании его сперва выкристаллизовывается  $\text{NaCl}$  и остается почти чистый раствор щелочи. Последний сливают с  $\text{NaCl}$  и выпаривают до полного удаления всей воды. Полученный  $\text{NaOH}$  сплавляют и отливают в формы.

Побочными продуктами при получении едкого натра являются хлор и водород.

Кроме электролитического способа получения едкого натра до сих пор еще широко применяется более старый способ — кипячение раствора соды с гашеной известью:



По окончании реакции раствор сливают с осадка карбоната кальция и, выпарив воду, сплавляют полученный едкий натр.

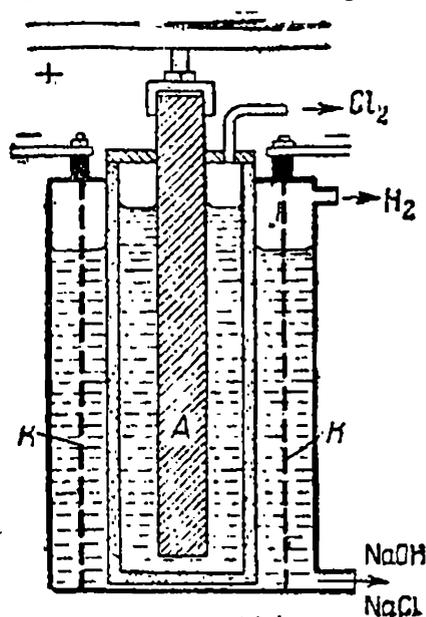


Рис. 152. Схема установки для получения  $\text{NaOH}$  по диафрагменному способу.

Едкий натр является одним из важнейших продуктов основной химической промышленности. Ежегодная мировая выработка его превышает 1 млн. т. В продажу он поступает под названием каустической соды. Огромные количества его потребляет нефтяная промышленность, где он применяется для очистки продуктов переработки нефти, затем мыловаренная промышленность, бумажная, текстильная, производство искусственного шелка и ряд других производств.

*Соли натрия.* Натрий образует соли со всеми известными кислотами. Так как важнейшие соли натрия и их применение были описаны при соответствующих кислотах, то здесь мы только напомним их.

$\text{NaCl}$  — хлорид натрия, или поваренная соль (стр. 275).

$\text{Na}_2\text{S}$  — сульфид натрия (стр. 300).

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — десятиводный сульфат натрия, или глауберова соль (стр. 310).

$\text{NaNO}_3$  — нитрат натрия, или чилийская селитра (стр. 343).

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — карбонат натрия, или сода (стр. 375).

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  — силикат натрия, растворимое стекло (стр. 395).

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — борат натрия, или бура (стр. 523).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — тиосульфат натрия (стр. 304).

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — сульфит натрия (стр. 303).

Очень многие соли натрия образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды.

Все соли натрия окрашивают пламя бунзеновской горелки в желтый цвет. Реакция эта очень чувствительна и позволяет обнаруживать присутствие самых ничтожных количеств натрия в исследуемом веществе.

**195. Калий (Kalium) K = 39,1.** По внешнему виду, а также по физическим и химическим свойствам калий очень похож на натрий, но обладает еще большей активностью. Подобно натрию он имеет серебристо-белый цвет, плавится при низкой температуре, быстро окисляется на воздухе и бурно реагирует с водой с выделением водорода.

*Гидрат окиси калия*, или едкое кали, получается совершенно так же, как и едкий натр, электролизом растворов хлористого калия. Хотя действие его такое же, как и едкого натра, но применяется он гораздо реже, чем  $\text{NaOH}$ , ввиду более высокой стоимости. Главным потребителем едкого калия является мыловаренная промышленность, где оно служит для приготовления жидкого зеленого мыла.

*Соли калия* очень сходны с солями натрия. Но в то время как многие соли натрия содержат кристаллизационную воду, соли калия обычно выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

При внесении в пламя бунзеновской горелки все летучие соли калия сообщают ему характерную розово-фиолетовую окраску. Если соль содержит хотя бы незначительную примесь натрия, то окраска эта легко маскируется желтой окраской, сообщаемой пла-

мени натрием. Однако она сейчас же становится заметной при рассмотрении пламени сквозь синее стекло, поглощающее желтые лучи.

Соли калия, из которых главные были уже описаны раньше, играют очень важную роль в сельском хозяйстве.

Калий принадлежит к числу элементов, входящих в состав растительных организмов и необходимых для питания растений. Значение калийных солей для растений установлено многими опытами и наблюдениями. На рис. 153 показано, например, влияние калия на развитие овса. В двух банках был засеян овес, но в левой банке земля не содержала солей калия, а в правой они имелись. Результаты опыта говорят сами за себя.

Хотя в почве содержатся довольно значительные количества калия, но и уносится его с некоторыми культурными растениями тоже очень много. Особенно много калия уносят лён, конопля, табак, подсолнечник и различные корнеплоды.

Калий отлагается в растениях, главным образом, в стеблях. Поэтому удобрение навозом, содержащим солому, отчасти пополняет убыль калия. Но так как стебли таких растений, как лён, конопля, табак, являются ценными для промышленных целей, то, в конце концов, большая часть калия уходит из почвы, и для пополнения этой убыли необходимо вносить в почву калийные удобрения.

Источником получения калийных удобрений служат естественные отложения калийных солей, встречающиеся в некоторых местах земного шара.

В СССР, как мы уже говорили, богатейшие месторождения калийных солей находятся в Соликамском районе. Пласты соли, состоящие, главным образом, из минералов карналлита  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и сильвинита  $KCl \cdot NaCl$ , залегают здесь на площади около  $600 \text{ км}^2$  между верховьями Камы и предгорьями Урала. По своему богатству эти залежи далеко превосходят все известные в мире месторождения калия.

Соликамские месторождения были открыты в 20-х годах нашего столетия. Подготовительные работы по использованию залежей начались в 1927 г., а в 1933 г. был пущен в эксплуатацию первый калийный рудник. Соликамский калийный комбинат добывает такие количества соли, которые не только вполне обеспечивают наше сельское хозяйство калийными удобрениями, но и позволяют вывозить соль за границу.



Рис. 153. Влияние калия на развитие овса.

ПОДГРУППА МЕДИ

Таблица 47

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
				2	8	18	1		
Медь . . . . .	Cu	63,57	29	2	8	18	1		
Серебро . . . .	Ag	107,88	47	2	8	18	18	1	
Золото . . . . .	Au	197,2	79	2	8	18	32	18	1

196. Общая характеристика подгруппы меди. К подгруппе меди относятся 3 элемента — медь, серебро и золото, с которых начинаются нечетные ряды больших периодов в системе Менделеева. Подобно щелочным металлам все три элемента имеют в наружном слое атома по одному электрону, но предпоследний электронный слой построен у тех и у других различно: у щелочных металлов (кроме лития) он состоит из 8 электронов, а у элементов подгруппы меди из 18.

Различие в строении предпоследнего слоя вызывает и довольно резкое различие в свойствах элементов обеих подгрупп, зависящее, по видимому, от относительных размеров их атомов. В следующей табличке сопоставлены радиусы атомов Cu, Ag и Au с радиусами щелочных металлов, находящихся в тех же периодах:

Радиусы атомов в Å

Cu . . 1,27	Ag . . 2,44	Au . . 1,44
K . . 2,23	Rb . . 2,43	Cs . . 2,62

Из таблички видно, что в атомах Cu, Ag и Au наружный электрон находится гораздо ближе к ядру, а следовательно, должен сильнее притягиваться к нему, чем в атомах соответствующих щелочных металлов. И действительно, у щелочных металлов отдача внешнего электрона происходит очень легко, элементы же подгруппы меди удерживают его довольно прочно. Поэтому они гораздо труднее окисляются, и, наоборот, их ионы легко восстанавливаются; они не разлагают воду, гидроокиси их являются сравнительно слабыми основаниями и т. д. В то же время 18-электронный слой, устойчивый у других элементов, здесь еще не вполне стабилизировался и способен к частичной потере электронов. Так, медь, наряду с одновалентными катионами, образует и двухвалентные, которые даже более характерны для нее. Точно так же для золота более характерны соединения, в которых оно трехвалентно. Серебро в своих обычных соединениях одновалентно, но иногда бывает и трехвалентным.

197. Медь (Супгит)  $Cu = 63,6$ . Медь нередко встречается в природе в самородном состоянии, но главным образом, в виде соединений. Важнейшие медные руды — медный колчедан  $CuFeS_2$ , медный блеск  $Cu_2S$ , красная медная руда  $Cu_2O$  и малахит  $Cu_2(OH)_2CO_3$ . Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико, не превышает 0,01%.

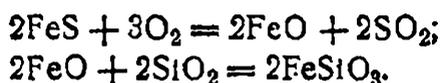
В пределах СССР наиболее богатые месторождения медных руд находятся в Казахстане, на Урале, в Армянской и Узбекской ССР.

Общие геологические запасы меди зарубежных стран оцениваются в 100 млн. т. Около 95% этих запасов сконцентрировано в США, Канаде, Чили, Южно-Африканском Союзе и Бельгийском Конго. На долю европейских государств (без СССР) приходится всего 4% запасов меди.

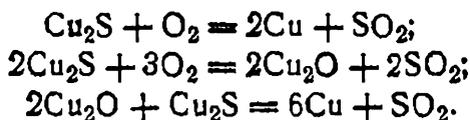
Медные руды часто содержат такое огромное количество примесей, что непосредственное получение из них меди представляется экономически невыгодным. Поэтому в металлургии меди особенно важную роль играет флотационный способ обогащения руд, позволяющий эксплуатировать руды с очень незначительным содержанием меди.

Выплавка меди из кислородных руд производится посредством накаливания с углем. Обработка же сернистых руд, особенно содержащих железо, гораздо сложнее. Сперва руду подвергают неполному обжигу, чтобы удалить часть серы в виде  $SO_2$  и превратить содержащийся в руде сульфид железа в закись железа  $FeO$ . Выделяющийся сернистый газ обычно используется для производства серной кислоты или переработки на серу. Обоженную руду сплавляют в шахтных или отражательных печах с некоторым количеством кремнезема и кокса. При этой плавке большая часть железа переходит в шлак в виде  $FeSiO_3$ , медь же превращается в сульфид  $Cu_2S$ , который вместе с остающимся еще в руде сульфидом железа образует штейн, собирающийся на дне печи под слоем шлака.

Дальнейшая обработка штейна с целью удаления из него оставшегося железа ведется в настоящее время в конверторах, сходных с конверторами, применяемыми при выплавке стали (стр. 562). Сквозь расплавленный штейн, к которому добавлено необходимое количество песка, продувают воздух. Химические процессы, происходящие в конверторе, довольно сложны. Находящийся в штейне сульфид железа превращается в закись железа и удаляется в виде силиката в шлаке:



Медь восстанавливается до металла в основном за счет содержащейся в штейне серы. При этом вероятно происходят следующие реакции:



Выделяющееся при этих реакциях тепло поддерживает в конверторе температуру 1100—1200° и делает излишним расход топлива. Вдувание воздуха продолжают до тех пор, пока не восстановится вся медь, о чем можно судить по характеру вырывающегося из конвертора пламени. Расплавленную медь выпускают из конвертора в песчаные формы, где она застывает в виде толстых пластин.

Полученная выплавкой из руды сырая или черновая медь содержит еще от 2 до 3% различных примесей (Zn, Ni, Fe, Pb, Ag, Au и др.) и поэтому требует дальнейшей очистки, или рафинирования. Последнее может быть произведено как сухим, так и мокрым путем с помощью электролиза.

При рафинировании меди сухим путем черновую медь сплавляют в токе воздуха. Часть меди окисляется до  $Cu_2O$ , растворяю-

щейся в расплавленной меди и отдающей свой кислород на окисление примесей неблагородных металлов. Избыток образовавшейся  $\text{Cu}_2\text{O}$  восстанавливают углем. Получается рафинированная медь, содержащая всего около 0,5% примесей и идущая на изготовление латуни и других сплавов.

Для некоторых целей и прежде всего для изготовления электрических проводов требуется медь высокой степени чистоты, так как даже незначительное количество примесей посторонних веществ сильно понижает электропроводность меди и вызывает бесполезную трату электрической энергии при передаче ее по проводам. Такая чистая медь получается из сырой меди путем электролиза.

При электролитическом рафинировании меди толстые пластины сырой меди подвешиваются в ванне, содержащей раствор медного купороса, и соединяются с анодом источника тока. Катодом служат тонкие пластины чистой меди, расположенные в промежутках между анодными пластинами и покрытые графитом, благодаря чему отложившаяся при электролизе медь легко от них отделяется. Электролиз ведется при очень низком напряжении тока, не превышающем 0,4 V. В этих условиях с анода в раствор переходят только ионы меди и тех металлов, которые стоят впереди меди в ряду напряжений (например, Zn, Fe, Ni). Все же остальные примеси, содержащиеся в сырой меди, выпадают на дно ванны в виде осадка, называемого анодным шламом. У катода ввиду низкого напряжения тока разряжаются только ионы меди, и таким образом катод покрывается чистой медью. Из анодного шлама добывают серебро, золото, селен и другие ценные вещества, стоимость которых часто окупает все расходы производства<sup>1</sup>.

По масштабу своего применения медь занимает среди металлов первое место после железа. Мировая добыча ее составляет около 2 млн. т при общей добыче цветных металлов (Cu, Zn, Al, Pb, Sn) около 6 млн. т. На первом месте по добыче меди стоят США, в отличие от других зарубежных стран полностью покрывающие потребность в меди за счет собственной продукции.

Чистая медь — тягучий вязкий металл светлорозового цвета, легко прокатывающийся в тонкие листы. Удельный вес меди 8,93, температура плавления 1083°. В сухом воздухе медь почти не изменяется, так как образующаяся на ее поверхности тончайшая пленка окислов (придающая ей более темный красный цвет) служит хорошей защитой от дальнейшего окисления. Во влажном воздухе медь покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ .

Ввиду высокой тепло- и электропроводности, ковкости, большого сопротивления на разрыв и трудности, с которой металл поддается коррозии, медь широко используется в промышленности. Огромные количества чистой электролитической меди (около 40% всей добываемой меди) идут на изготовление электрических про-

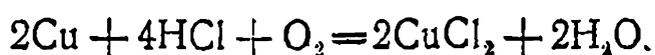
---

<sup>1</sup> Таким путем в США получают ежегодно около 800 т серебра и более 10 т золота.

во́дов и кабелей. Из более или менее чистой меди выделяют различную заводскую аппаратуру: котлы, чаны для выпаривания, перегонные кубы и т. п. Широкое применение в машиностроительной промышленности, а также в электротехнике и других производствах имеют различные сплавы меди. Важнейшими из них являются: л а т у н и (сплавы меди с цинком), б р о н з ы (сплавы меди с оловом), н е й з и л ь б е р (Cu, Zn и Ni) и другие.

В химическом отношении медь является мало активным металлом, хотя и соединяется непосредственно с кислородом, серой, галогенами и некоторыми другими элементами.

Стоя в ряду напряжений позади водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разведенная серная кислоты сами по себе не действуют на медь. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в них с образованием соответствующих солей:



Можно себе представить, что эта реакция идет в две стадии: сперва кислород окисляет медь в окись меди, а уже окись меди, как и всякий основной окисел, взаимодействует с соляной кислотой с образованием соли и воды. При таких условиях даже самые слабые кислоты могут постепенно растворять медь. Очень легко растворяется медь в азотной кислоте и в концентрированной серной кислоте при нагревании.

Все летучие соединения меди окрашивают несветящее пламя газовой горелки в синий или зеленый цвет.

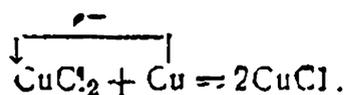
Медь образует два ряда соединений, являющихся соответственно производными двух окислов: з а к и с и м е д и  $\text{Cu}_2\text{O}$  и о к и с и м е д и  $\text{CuO}$ . В первом ряду соединений медь одновалентна, во втором двухвалентна.

Соединения одновалентной меди, в общем, менее устойчивы, чем соединения двухвалентной меди, и не имеют большого практического значения.

**Соединения одновалентной меди.** *Закись меди*  $\text{Cu}_2\text{O}$  встречается в природе в виде красной медной руды. Искусственно она может быть получена путем нагревания раствора соли двухвалентной меди со щелочью и каким-нибудь сильным восстановителем, например формалином или виноградным сахаром. Сперва появляется желтый осадок, относительно которого еще не установлено, является ли он гидратом закиси меди  $\text{CuOH}$  или аморфным гелем закиси меди. При более сильном нагревании осадок переходит в красную закись меди.

Закись меди получается также при сильном накаливании меди на воздухе. Образующаяся первоначально черная окись меди при температуре около  $800^\circ\text{C}$  разлагается, превращаясь в красную закись меди.

При действии соляной кислоты на закись меди получается бесцветный раствор *хлорида меди (I)*  $\text{CuCl}$ . Если влить этот раствор в воду, то хлорид меди выпадает в виде белого творожистого осадка, не растворимого в воде. Она может быть получена также кипячением раствора  $\text{CuCl}_2$  с соляной кислотой и медными стружками:



Отметим еще очень устойчивое соединение одновалентной меди, сульфид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , образующийся при непосредственном соединении меди с серой.

**Соединения двухвалентной меди.** *Окись меди*  $\text{CuO}$  — черное вещество, приготовляемое обычно путем нагревания на воздухе медных обрезков, стружек или опилок до температуры красного каления. Она легко может быть получена также прокаливанием некоторых солей меди, например основного карбоната меди (II)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  или нитрата меди (II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Окись меди является довольно энергичным окислителем. При нагревании с различными органическими веществами окись меди окисляет их, превращая углерод в углекислый газ, а водород — в воду, причём сама восстанавливается в металлическую медь. Этой реакцией широко пользуются при так называемом элементарном анализе органических веществ для определения содержания в них углерода и водорода.

*Гидрат окиси меди*  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  осаждается из растворов солей окиси меди при действии щелочей в виде голубой студенистой массы. Уже при слабом нагревании даже под водой он разлагается, превращаясь в черную окись меди.

Гидрат окиси меди — очень слабое основание. Поэтому растворы солей двухвалентной меди в большинстве случаев имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами медь образует основные соли.

Важнейшими из солей двухвалентной меди являются следующие:

1. *Сульфат меди* (II)  $\text{CuSO}_4$ . В безводном состоянии представляет собой белый порошок, который при поглощении воды синее и поэтому часто применяется для обнаруживания следов влаги в различных органических веществах. Водный раствор сульфата меди имеет характерный сине-голубой цвет. Эта окраска свойственна гидратированным ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , поэтому такую же окраску имеют все разведенные растворы солей двухвалентной меди, если только они не содержат каких-либо окрашенных анионов. Из водных растворов сульфат меди кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя прозрачные синие кристаллы триклинической системы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В таком виде он называется **медным купоросом**.

В технике медный купорос получают растворением медных отбросов, или в горячей концентрированной серной кислоте, или в теплой разведенной серной кислоте при свободном доступе кислорода.

О применении медного купороса см. стр. 310.

2. *Хлорид меди* (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образует темнозеленые кристаллы, легко растворимые в воде. Получается обычно растворением основного карбоната меди в соляной кислоте. Очень концентрированные растворы  $\text{CuCl}_2$  имеют зеленый цвет, разведенные как обычно, — сине-голубой. Хлорид меди (II) окрашивает бесцветное пламя газовой горелки в интенсивно зеленый цвет и поэтому применяется в пиротехнике для изготовления составов дающих при сгорании зеленый огонь.

3. *Нитрат меди (II)*  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Получается при растворении меди в азотной кислоте. Синие кристаллы нитрата меди при нагревании сперва теряют воду, а затем легко разлагаются с выделением бурых окислов азота и кислорода, переходя в черную окись меди.

Применяется для получения окиси меди, для окрашивания латуни в черный цвет (воронение); для приготовления некоторых красок.

4. *Основной карбонат меди (II)*  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Искусственно готовится действием соды на растворы солей двухвалентной меди:



Применяется для получения хлорной меди, для приготовления синих и зеленых минеральных красок, а также бенгальских огней.

5. *Ацетат меди (II)*  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Получается обработкой металлической меди или окиси меди уксусной кислотой. Продажный продукт обычно представляет собой смесь основных солей различного состава и цвета (зеленого и сине-зеленого). Под названием *я р - м е д я н к а* применяется для приготовления масляной краски.

Все соли меди ядовиты, поэтому медную посуду — самовары, кастрюли и пр. л у д я т, т. е. покрывают слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей.

**Комплексные соединения меди.** Чрезвычайно характерным свойством ионов двухвалентной меди является их способность соединяться с молекулами аммиака с образованием так называемых **к о м п л е к с н ы х** ионов.

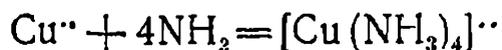
Если к раствору  $\text{CuSO}_4$  приливать раствор аммиака, то сперва выпадает голубой осадок основной соли, который легко растворяется в избытке аммиака, окрашивая жидкость в интенсивно синий цвет. Прибавление щелочи к полученному раствору не вызывает образования осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , следовательно, в этом растворе или совсем нет ионов  $\text{Cu}^{++}$ , или их настолько мало, что даже при большом количестве гидроксильных ионов не может быть достигнута величина произведения растворимости  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Отсюда можно заключить, что ионы  $\text{Cu}^{++}$  вступили во взаимодействие с прибавленным аммиаком и образовали какие-то новые ионы, которые не дают нерастворимого соединения с ионами  $\text{OH}'$ . В то же время ионы  $\text{SO}_4''$  остались неизменными, так как опыт показывает, что прибавление к аммиачному раствору хлористого бария тотчас же вызывает образование осадка  $\text{BaSO}_4$  (характерная реакция на ион  $\text{SO}_4''$ ).

Исследованиями установлено, что темносиняя окраска аммиачного раствора обусловлена присутствием в нем сложных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , образовавшихся путем присоединения к иону  $\text{Cu}^{++}$  четырех молекул аммиака. При испарении воды ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  связываются с ионами  $\text{SO}_4''$  и из раствора выделяются темносиние кристаллы, состав которых выражается формулой  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом при взаимодействии сульфата меди (II) с аммиаком происходит реакция



или в ионной форме:



Ионы, которые подобно  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  образовались путем присоединения к данному иону нейтральных молекул или других ионов, способных к самостоятельному существованию в растворах, называются комплексными ионами. Соли, в состав которых входят такие ионы, получили название комплексных солей.

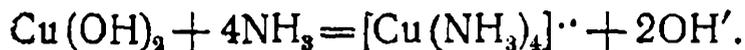
Известны также комплексные кислоты и комплексные основания, диссоциирующие в растворах с отщеплением комплексных ионов.

При написании формул комплексных соединений комплексный ион обычно заключают в квадратные скобки. Этим отмечается, что при растворении данного соединения в воде комплексный ион остается в растворе как таковой, не распадаясь на составные части.

Подобно сульфату меди (II) реагируют с аммиаком и другие соли двухвалентной меди. Во всех этих случаях получаются темносиние растворы, содержащие комплексные ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Одновалентная медь дает с аммиаком бесцветные комплексные ионы состава  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Гидрат окиси меди тоже растворяется в аммиаке с образованием темносинего раствора, содержащего ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и гидроксильные ионы, и известного под названием реактива Швейцера:



Реактив Швейцера обладает способностью растворять клетчатку (вату, фильтровальную бумагу и т. п.). Если полученный раствор клетчатки выдавливать через тончайшие отверстия в слабый раствор серной кислоты, то клетчатка снова выделяется в виде тонких блестящих нитей. Таким способом готовится один из видов искусственного шелка.

**198. Серебро (Argentum)  $\text{Ag} = 107,9$ .** Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь; содержание его в земной коре составляет всего  $4 \cdot 10^{-6} \%$ . В некоторых местах (например, в Канаде) серебро встречается в самородном состоянии, но большая часть серебра добывается из его соединений. Самой важной серебряной рудой является серебряный блеск  $\text{Ag}_2\text{S}$ , затем роговое серебро  $\text{AgCl}$ . В большем или меньшем количестве серебро присутствует в качестве изоморфной примеси почти во всех медных и особенно свинцовых рудах. В СССР серебро добывается исключительно из серебряно-свинцовых руд, богатые месторождения которых имеются на Урале, Алтае, Северном Кавказе, в Казахстане и некоторых других местах.

Мировая добыча серебра в 1936 г. равнялась приблизительно 3000 т. На первом месте по выплавке серебра стоит Мексика, на втором — США.

При переработке медных и свинцовых руд, содержащих серебро, выделяется вместе с этими металлами в свободном состоянии. Обычно отделяется при электролитической очистке сырой массы. Для извлечения же серебра из сплавов со свинцом применяются следующие два способа.

1. Способ Паттинсона заключается в том, что серебро и свинец (так называемый «веркблей») плавят и дают остыть. При охлаждении на поверхности сплава сперва выделяется чистый свинец, который вычерпывают ковшом. Когда такой сплав обогащается серебром, его подвергают окислению, продувая сверху воздух. Свинец переходит в окись свинца, а серебро остается в жидком виде.

2. Способ Паркса основан на том, что расплавленный сплав смешивается с расплавленным свинцом, а серебро гораздо лучше растворяется в расплавленном цинке, чем в свинце. Поэтому, если прибавить к сплаву цинк, содержащему серебро, то последнее почти полностью перейдет в цинк и вместе с ним вычерпывается. Затем цинк отделяется, а оставшееся серебро очищается от небольшой примеси свинца при способе Паттинсона.

Чистое серебро — очень мягкий, тягучий металл с удельным весом 10,5, плавящийся при  $960,5^{\circ}$ . Оно лучше всего проводит тепло и электрический ток.

На практике серебро вследствие мягкости не встречается в чистом виде; обычно его сплавляют с большим или меньшим количеством меди. Сплавы серебра служат для приготовления утвари, ювелирных изделий, серебряных монет. Чистое серебро в сплавах называется пробой. Пробирное количество чистого серебра находится в 1000. Советские серебряные изделия 875 пробы, т. е. 87,5% серебра и 12,5% меди, а мелкие серебряные изделия содержат около 50% серебра<sup>1</sup>. Значительная часть добытого серебра идет на покрытие им других металлов, что осуществляется в течение стоящего времени исключительно гальваническим путем.

Серебро принадлежит к наименее активным металлам, находясь в ряду напряжений одно из последних мест. Оно не окисляется на воздухе ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании. Наблюдаемое часто почернение серебра происходит вследствие образования черного осадка  $Ag_2S$  под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода, а также при соприкосновении с пищевыми веществами, содержащими серу (например, с яйцами).

Разведенные кислоты, кроме азотной, не действуют на серебро. Растворяется серебро обычно в азотной кислоте.

Серебро является почти исключительно одновалентным металлом и образует только один ряд солей, растворимых в воде. В растворах держат бесцветные катионы  $Ag^+$ .

*Окись серебра  $Ag_2O$ .* При действии щелочей на растворы серебряных солей можно было бы ожидать получен

---

<sup>1</sup> До введения в СССР метрической системы проба золотников чистого серебра в фунте сплава. Таким образом, проба 800 в прежних серебряных изделиях означает, что в 96 золотников сплава содержится 84 золотника серебра.

серебра  $\text{AgOH}$ , но вместо него выпадает бурый осадок окиси серебра:



В большом количестве воды окись серебра заметно растворяется, сообщая раствору щелочные свойства. Такой раствор окрашивает лакмус в синий цвет и подобно щелочам осаждает гидраты окисей многих металлов из растворов их солей. Очевидно в растворе содержится некоторое количество гидрата окиси серебра  $\text{AgOH}$ , представляющего собой довольно сильное основание. Последнее обстоятельство подтверждается также отсутствием гидролиза у солей серебра.

Кроме окиси серебра известна еще *перекись серебра*  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , образующаяся при действии озона на серебро.

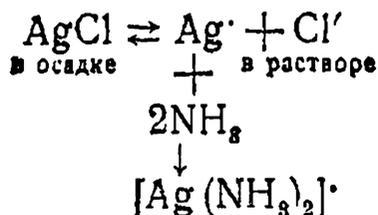
Из солей серебра наиболее важными являются следующие:

1. *Нитрат серебра*  $\text{AgNO}_3$ , называемый также *ляписом*. Образует бесцветные прозрачные кристаллы, легко растворимые в воде. Получается путем растворения серебра в азотной кислоте. Применяется в медицине для прижигания, так как ион серебра действует на органические вещества окисляющим образом, восстанавливаясь сам до металлического серебра. Служит исходным веществом при получении других соединений серебра. Применяется в фотографической промышленности, в производстве зеркал, в гальванопластике.

2. *Хлорид серебра*  $\text{AgCl}$ . Образуется в виде белого, творожистого, нерастворимого в кислотах осадка при встрече ионов  $\text{Ag}^+$  с ионами  $\text{Cl}^-$ . На свету он постепенно темнеет, разлагаясь с выделением металлического серебра. Такими же свойствами обладают бромид и иодид серебра, имеющие в отличие от хлорида серебра желтоватый цвет. Напротив, фторид серебра  $\text{AgF}$  растворим в воде.

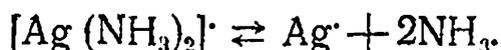
**Комплексные соединения серебра.** Подобно меди серебро обладает ярко выраженной склонностью к образованию комплексных соединений.

Многие нерастворимые в воде соединения серебра, как, например,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$  и другие, легко растворяются в водном аммиаке. Причиной растворения является образование комплексных аммиачно-серебряных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  при встрече молекул аммиака с ионами серебра. Происходящий процесс в случае, например, хлорида серебра можно изобразить в виде следующей схемы:



Хлорид серебра посылает в раствор некоторое количество ионов  $\text{Ag}^+$ , после чего между ними и осадком устанавливается динамическое равновесие. При прибавлении аммиака молекулы его связываются с ионами  $\text{Ag}^+$  в комплексные ионы  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и равновесие непрерывно смещается вправо, пока весь осадок не

Таким образом в аммиачном растворе серебро находится в виде комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Но наряду с ними в растворе всегда остается и некоторое, хотя и незначительное, количество ионов  $\text{Ag}^+$  вследствие диссоциации комплексного иона по уравнению:



Если на полученный раствор подействовать щелочью, то никакого осадка не образуется, хотя растворы обыкновенных солей серебра, как мы видели выше, тотчас дают осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Очевидно, концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в аммиачном растворе слишком мала, чтобы при введении в него даже избытка гидроксильных ионов можно было достигнуть величины произведения растворимости  $\text{AgOH}$  ( $L_{\text{AgOH}} = 2 \cdot 10^{-8}$ ). Однако после прибавления  $\text{KJ}$  выпадает осадок  $\text{AgJ}$ , доказывающий, что ионы  $\text{Ag}^+$  все же имеются в растворе. Как ни мала их концентрация, но в этом случае она оказывается достаточной для образования осадка, так как произведение растворимости  $\text{AgJ}$  составляет только  $1 \cdot 10^{-16}$ , т. е. значительно меньше, чем у  $\text{AgOH}$ . Точно так же при действии  $\text{H}_2\text{S}$  получается черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ , произведение растворимости которого равно  $1 \cdot 10^{-49}$ .

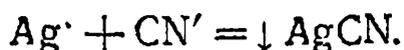
Диссоциация ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действующих масс и может быть охарактеризована соответствующей константой, называемой константой распада комплексного иона:

$$K_{\text{асп.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

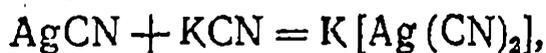
У различных комплексных ионов константы распада весьма различны и могут служить мерой их устойчивости.

Особенной устойчивостью обладают комплексные ионы, образующиеся путем соединения ионов  $\text{Ag}^+$  с ионами  $\text{CN}'$ .

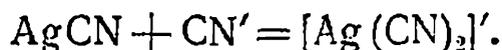
Если к раствору  $\text{AgNO}_3$  прибавить цианида калия, то сперва выпадает белый осадок цианида серебра:



В избытке цианида калия осадок легко растворяется, переходя в комплексную соль  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , существующую в растворе в виде ионов  $\text{K}^+$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$ :



или в ионной форме:



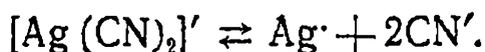
При выпаривании раствора соль  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  выделяется в твердом виде.

Этот случай комплексообразования существенно отличается от рассмотренных выше тем, что здесь ион серебра присоединяет

к себе не нейтральные молекулы, а два отрицательно заряженных иона  $\text{CN}'$  и поэтому превращается в комплексный анион. Катионом же в образующейся соли служит ион  $\text{K}$ .

Ион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$  чрезвычайно устойчив; константа его распада равна  $1 \cdot 10^{-21}$ . Поэтому даже прибавление  $\text{KJ}$  к раствору  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  не вызывает образования осадка  $\text{AgJ}$ . Но при действии  $\text{H}_2\text{S}$  ввиду ничтожно малой величины произведения растворимости сульфида серебра все же выпадает осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Комплексные цианистые соединения серебра применяются для гальванического серебрения, так как обыкновенные соли серебра не дают плотно пристающего осадка. При пропускании тока на катоде выделяется серебро за счет того незначительного количества ионов  $\text{Ag}'$ , которое получается вследствие диссоциации комплексного аниона:

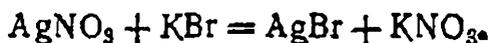


Все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра.

Если к аммиачному раствору окиси серебра, находящемуся в стеклянном сосуде, прибавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделяется в виде плотного блестящего зеркального слоя на поверхности стекла. Этим способом в настоящее время готовят зеркала, а также серебрят внутреннюю поверхность стеклянных сосудов в термосах для уменьшения потери тепла путем лучеиспускания.

**199. Фотография.** Соли серебра, особенно хлорид и бромид серебра, ввиду их способности разлагаться под влиянием света с выделением металлического серебра широко используются в фотографии для приготовления светочувствительных пластинок, пленок и бумаг.

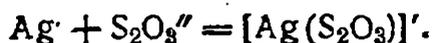
Фотографические пластинки и пленки изготавливаются следующим образом. К теплomu раствору нитрата серебра прибавляют некоторое количество желатини и смешивают его с раствором  $\text{KBr}$ . Образуются бромид серебра и нитрат калия согласно уравнению:



Вследствие защитного действия желатини бромид серебра не выпадает в осадок, а остается в растворе в виде тончайшей мути. Полученная мутная жидкость носит название «бромо-серебряной эмульсии» (правильнее было бы сказать — суспензии). Так как в очень мелко раздробленном виде  $\text{AgBr}$  мало светочувствителен, то эмульсию оставляют на некоторое время в теплом месте, пока не произойдет так называемый процесс созревания, состоящий в уменьшении степени дисперсности  $\text{AgBr}$  и образовании более крупных частиц; от этого светочувствительность  $\text{AgBr}$  увеличивается в сотни раз. По окончании процесса созревания эмульсию охлаждают, дробят полученный студень желатини и промывают водой для удаления  $\text{KNO}_3$ ; затем, расплавив студень, обливают им стеклянные пластинки или целлулоидные пленки. Все эти процессы ведутся при красном свете, который не действует на бромид серебра.

Если фотографическую пластинку выставить на свет, то потемнение ее происходит довольно медленно. Однако этот процесс может быть чрезвычайно ускорен действием на пластинку различных веществ, называемых проявителями. Замечательно, что проявитель может разлагать (восстанавливать) бромид серебра лишь после того, как он подвергался освещению, хотя бы даже очень непродолжительное время (доли секунды).

Чтобы получить на фотографической пластинке изображение снимаемого предмета, ее помещают в фотографическую камеру и в течение очень короткого времени подвергают действию лучей, проходящих через объектив аппарата (систему собирающих линз) и дающих на пластинке изображение предмета. Если теперь опустить пластинку в раствор какого-нибудь проявителя (это делается в темной комнате при красном свете), то освещенные места пластинки довольно быстро темнеют и на пластинке появляется изображение снятого предмета. Такой процесс называется проявлением. После проявления полученное изображение закрепляют (фиксируют), опуская пластинку в раствор тиосульфата натрия (гипосульфита)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В этом растворе неразложившийся еще бромид серебра растворяется вследствие образования ионами серебра и тиосульфата комплексных ионов, имеющих, вероятно, состав  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$ :



Таким образом получается негатив, т. е. обратное изображение, на котором светлые части снятого предмета являются темными и, наоборот, темные — светлыми (рис. 154, *a*).

С негатива можно получить нормальное изображение, или позитив (рис. 154, *b*), на светочувствительной бумаге, приготовляемой так же, как пла-



*a*



*b*

Рис. 154. Негатив (*a*) и позитив (*b*).

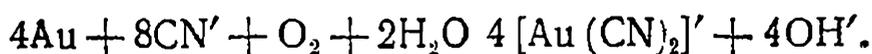
стички. Для этого негатив накладывают на бумагу и на короткое время выставляют на свет. Затем бумагу проявляют и фиксируют. Существуют также бумаги, светочувствительный слой которых содержит хлорид серебра. На таких бумагах печатают без последующего проявления, выдерживая бумагу под негативом на свету, пока на ней не получится видимое изображение, после чего отпечаток фиксируют.

200. Золото (Аurum)  $\text{Au} = 197,2$ . Золото встречается в природе почти исключительно в самородном состоянии главным образом в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц или содержащихся в кварцевом песке. Единственным природным соединением золота является теллуристое золото  $\text{AuTe}_2$ . В небольших количе-

ствах золото встречается в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Следы золота открыты в морской воде.

Главные месторождения золота находятся в Трансваале, Аляске, Калифорнии, Австралии и Канаде. В СССР золото встречается в Сибири и на Урале.

Золото отделяется от песка и измельченной кварцевой породы или промыванием водой, которая уносит частицы песка как более легкие, или обработкой песка различными жидкостями, растворяющими золото. Чаще всего применяется раствор цианида натрия  $\text{NaCN}$ , в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]'$ :



Из полученного раствора золото выделяется путем электролиза.

Общая добыча золота в зарубежных странах составляла в 1941 г. 1275 т. Первое место по выработке золота занимает Британская империя, второе СССР, третье Канада.

Чистое золото — ярко желтый блестящий металл удельного веса 19,3, плавящийся при  $1063^\circ$ . Золото очень ковко и пластично; путем прокатки из него можно получить листочки толщиной менее 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3240 м. Золото прекрасный проводник тепла и электричества, уступающий в этом отношении только серебру и меди.

Ввиду мягкости золото употребляется исключительно в сплавах, обычно с серебром или медью. Золотые изделия содержат около 58% золота, а монеты 90%.

В химическом отношении золото очень малоактивный металл. На воздухе оно совершенно не изменяется, даже при сильном нагревании. Кислоты в отдельности не действуют на золото, но в смеси соляной и азотной кислот (царской водке) золото легко растворяется, превращаясь в  $\text{AuCl}_3$  (точнее в  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ). Так же легко растворяется золото в хлорной воде и в растворах цианистых щелочей. Ртуть тоже растворяет золото с образованием амальгамы, которая при содержании золота выше 15% становится твердой.

Золото образует два окисла: закись золота  $\text{Au}_2\text{O}$  и окись золота  $\text{Au}_2\text{O}_3$  и соответственно им два ряда соединений. Более важными и устойчивыми являются соединения трехвалентного золота (ряд окиси золота).

При растворении золота в царской водке получается комплексная золотохлористоводородная кислота  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , образующая желтые игольчатые кристаллы с четырьмя молекулами воды (обычный продажный препарат золота). Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ , в растворах которых золото находится в виде комплексного аниона  $[\text{AuCl}_4]'$ .

Если осторожно нагревать  $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ , то выделяется  $\text{HCl}$  и получается *хлорид золота (III)*  $\text{AuCl}_3$  в виде красновато-коричневых кристаллов.

Щелочи осаждают из растворов  $\text{H[AuCl}_4\text{]}$  бурый гидрат окиси золота  $\text{Au(OH)}_3$ , называемый также золотой кислотой, так как это вещество обладает слабо кислотными свойствами и дает соли. При  $100^\circ$   $\text{Au(OH)}_3$  теряет воду, превращаясь в бурую окись золота  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

При нагревании хлорида золота (III) в струе углекислого газа до  $180^\circ$  получается *хлорид золота (I)*  $\text{AuCl}$  в виде белого мало растворимого в воде вещества. Из растворов  $\text{AuCl}$  щелочи осаждают фиолетовую закись золота  $\text{Au}_2\text{O}$ .

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота.

---

## ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

201. Строение комплексных соединений. Знакомясь с элементами подгруппы меди, мы видели, что ионы этих элементов обладают способностью присоединять к себе другие ионы или нейтральные молекулы (например  $\text{NH}_3$ ), образуя более сложные «комплексные» ионы. При испарении воды из растворов, содержащих комплексные ионы, последние связываются с находящимися в растворе ионами противоположного знака и таким образом получают различные «комплексные соединения».

Образование комплексных соединений не может быть объяснено с точки зрения обычного учения о валентности. Состав их совершенно не согласуется с теми числами валентности, которыми мы пользуемся при составлении формул более простых «бинарных» соединений, т. е. соединений, состоящих только из двух элементов. Поэтому изучение комплексных соединений долгое время тормозилось из-за отсутствия руководящей идеи, пока в химию не были введены новые представления о побочной валентности и о координационном числе. Эти представления легли в основу теории комплексных соединений, предложенной в 1893 г. профессором Цюрихского университета Альфредом Вернером и получившей название *координационной теории*.

Согласно теории Вернера в молекуле любого комплексного соединения один из положительно заряженных ионов, называемый комплексообразователем, занимает центральное место. Вокруг него в непосредственной близости расположено, или, как говорит Вернер, *координировано* некоторое число отрицательно заряженных ионов или электронейтральных молекул, образующих так называемую внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не поместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу (рис. 155).

Чтобы отметить различие между внутренней и внешней сферой в формулах комплексных соединений, первую вместе с комплексообразователем заключают в квадратные скобки.

При растворении комплексного соединения в воде ионы, находящиеся во внешней сфере, отщепляются и становятся свободными. Поэтому связь их с центральным ионом называется ионо-

генной. Наоборот, ионы или молекулы, координированные во внутренней сфере, остаются связанными с центральным ионом (координационная связь), образуя прочный недиссоциирующий или почти недиссоциирующий комплекс.

В большинстве случаев комплексные соединения образуются при взаимодействии веществ в водных растворах. Но иногда образование комплексных соединений может происходить и в других условиях. Так, например, безводный  $\text{CaCl}_2$  непосредственно соединяется с аммиаком, превращаясь в комплексную соль  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ .

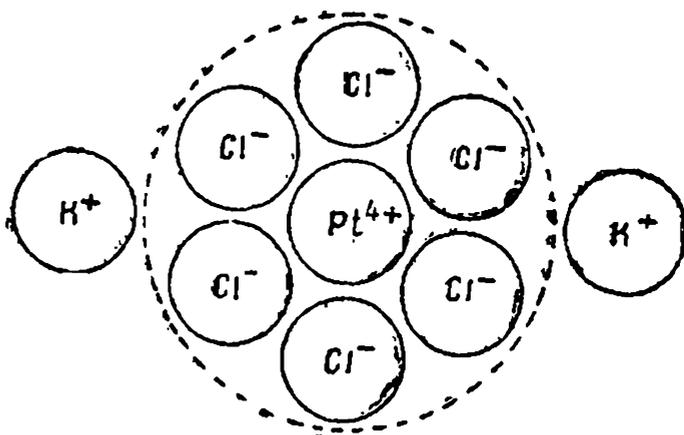
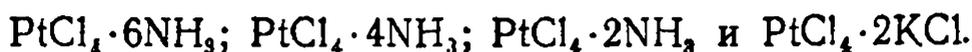


Рис. 155. Схема строения  $\text{K}_2[\text{PtCl}_3]$ .

Вопрос о том, какие из ионов, входящих в состав комплексного соединения, находятся во внутренней сфере и какие во внешней, решается путем изучения свойств данного соединения. Рассмотрим, например, как объясняет теория Вернера структуру следующих комплексных соединений платины:



Первое из этих соединений — электролит, диссоциирующий в растворе на ионы. Если подействовать на его раствор нитратом серебра, то весь содержащийся в этом соединении хлор осаждается в виде  $\text{AgCl}$ . Очевидно, что все 4 иона хлора, поскольку они легко отщепляются в растворе, находятся во внешней сфере соединения и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака. Поэтому Вернер приписывает этому соединению следующей строение:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ .

Второе соединение  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  — тоже электролит, но электропроводность его раствора ниже, чем у первого соединения, следовательно, оно образует в растворе меньше ионов. Нитрат серебра осаждает только половину хлора (т. е. два иона из четырех). По Вернеру структура этого соединения такова:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . Так как во внешней сфере находятся только 2 иона хлора, то только они отщепляются в растворе и осаждаются нитратом серебра. Остальные два иона хлора вместе с 4 молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы и остаются в растворе связанными с ионом платины.

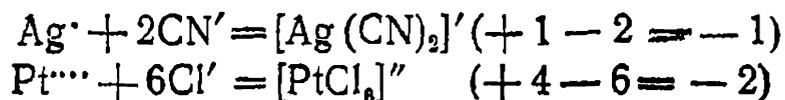
Третье соединение  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  — неэлектролит. Раствор его практически не проводит тока и не дает осадка с нитратом серебра. Отсюда приходится заключить, что все 4 иона хлора вместе с двумя молекулами  $\text{NH}_3$  входят в состав внутренней сферы. Строение этого соединения Вернер изображает формулой  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . Так как во внешней сфере нет ни одного иона, то это соединение и не отщепляет ионов в растворе.

Наконец, последнее соединение  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ , хотя и электролит, но из его растворов  $\text{AgNO}_3$  не осаждает хлора. Электропроводность растворов показывает, что молекулы этого соединения распадаются на три иона. Путем обменных реакций можно установить, что в растворе имеются ионы калия. На этом основании строение рассматриваемого соединения изображают формулой  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . Здесь все шесть ионов хлора находятся во внутренней сфере, внешнюю же сферу образуют два иона калия.

Общее число нейтральных молекул и ионов, связанных с центральным ионом в комплекс, Вернер назвал координационным числом комплексообразователя. Так, например, в приведенных выше соединениях платины координационное число комплексообразователя, т. е. иона  $\text{Pt}^{4+}$ , равно 6. Координационное число играет в теории Вернера не менее важную роль, чем число единиц валентности атома (иона), и является таким же основным его свойством, как и последнее. Величина координационного числа определяется, главным образом, размерами и зарядом комплексообразователя. Наиболее часто встречается координационное число 6, например у железа, хрома, цинка, никеля, кобальта, четырехвалентной платины; координационное число 4 свойственно двухвалентной меди, трехвалентному золоту, двухвалентной ртути, кадмию. Встречаются иногда и другие координационные числа, но значительно реже (например 2— у серебра и одновалентной меди).

Подобно тому как валентность элемента далеко не всегда проявляется полностью в его соединениях, так и координационное число комплексообразователя иногда может оказаться меньше обычного. Такие соединения, в которых характерное для данного иона максимальное координационное число не достигается, называются координационно ненасыщенными. Среди типичных комплексных соединений они встречаются сравнительно редко.

Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов, например:

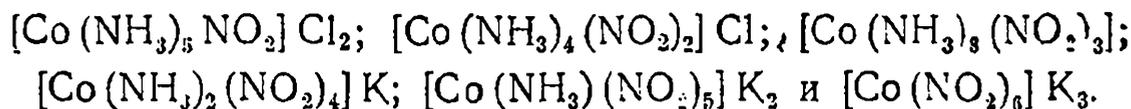


Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, как то:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  и др., не оказывают никакого влияния на величину его заряда. Поэтому их можно не учитывать при определении заряда комплексного иона. Если вся внутренняя координационная сфера образована только нейтральными молекулами, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя, например  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

О заряде комплексного иона можно также судить по зарядам ионов, находящихся во внешней координационной сфере. Например, в соединении  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  заряд иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , очевидно, равен — 4, так как во внешней сфере находятся четыре положительных однозарядных иона калия, а молекула в целом электронейтральна. Отсюда в свою очередь легко определить заряд ком-

плексообразователя, зная заряды остальных содержащихся в комплексе ионов.

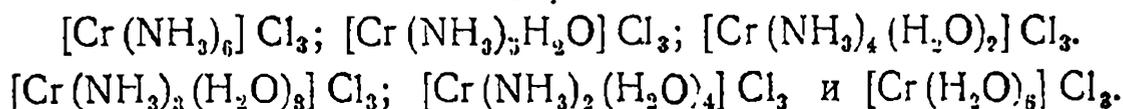
Нейтральные молекулы, находящиеся во внутренней координационной сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или отрицательными ионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  ионами  $\text{NO}_2^-$  получают следующие соединения:



Понятно, что при таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь с +3 у иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  до -3 у иона  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ .

Описанные выше соединения платины:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  и  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  тоже можно рассматривать как продукты последовательного замещения молекул аммиака в  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  двумя, четырьмя и, наконец, шестью ионами хлора.

**202. Кристаллогидраты и двойные соли как комплексные соединения.** Особенный интерес представляет возможность замещения молекул аммиака в комплексе молекулами воды. Для хрома, например, известен следующий ряд комплексных соединений:



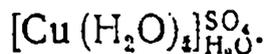
Последнее соединение этого ряда является не чем иным, как обыкновенным кристаллогидратом трихлорида хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Следовательно, кристаллогидрат трихлорида хрома по существу есть комплексное соединение, отщепляющее в растворе ионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

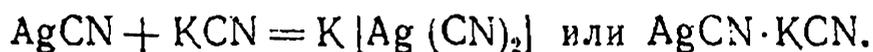
Кристаллогидраты, содержащие 6 молекул воды, встречаются очень часто, например кристаллогидраты солей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др. По теории Вернера все они имеют строение, аналогичное кристаллогидрату трихлорида хрома, а именно:



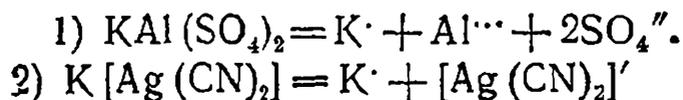
Точно так же и другие кристаллогидраты следует рассматривать как комплексные соли, хотя часть их кристаллизационной воды может находиться и во внешней сфере. Например, строение кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, таково:



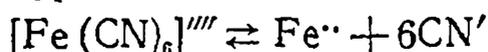
К комплексным солям очень близко примыкают так называемые двойные соли, например обыкновенные квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Подобно двойным солям комплексные соли часто образуются путем соединения молекул двух простых солей и могут быть изображаемы формулами, аналогичными формулам двойных солей, например:



Основное различие между двойными и комплексными солями заключается в том, что первые дают при диссоциации все те ионы, которые находились и в растворах простых солей, послуживших для их образования; вторые же диссоциируют с образованием особых, комплексных ионов:

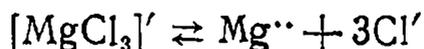


Однако резкой границы между теми и другими провести невозможно. Как мы уже видели на солях серебра, комплексные ионы в свою очередь могут подвергаться дальнейшей диссоциации. В зависимости от величины диссоциации различают более устойчивые комплексные ионы и менее устойчивые. Так, например, раствор комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  не дает ни одной реакции, характерной для ионов  $\text{Fe}^{\cdots}$  или  $\text{CN}'$ , следовательно, диссоциация иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{\prime\prime\prime}$  по уравнению:



настолько мала, что практически ее можно считать несуществующей. Но в растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  присутствие ионов  $\text{Ag}'$  уже может быть обнаружено некоторыми реактивами (см. § 198), что указывает на несколько большую диссоциацию иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\prime}$  по сравнению с ионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{\prime\prime\prime}$ .

Наконец, раствор соли  $\text{K}[\text{MgCl}_3]$  дает все реакции ионов  $\text{Mg}^{\cdots}$  и  $\text{Cl}'$ : щелочи осаждают из раствора  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , нитрат серебра образует осадок  $\text{AgCl}$  и т. д. Очевидно, равновесие диссоциации



очень сильно сдвинуто вправо. На этом основании  $\text{K}[\text{MgCl}_3]$  обычно считают двойной солью и пишут его формулу в виде  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ .

Таким образом двойные соли — это те же комплексные соли, но с очень мало устойчивой внутренней координационной сферой. В растворе всякой двойной соли всегда имеются в большем или меньшем количестве комплексные ионы.

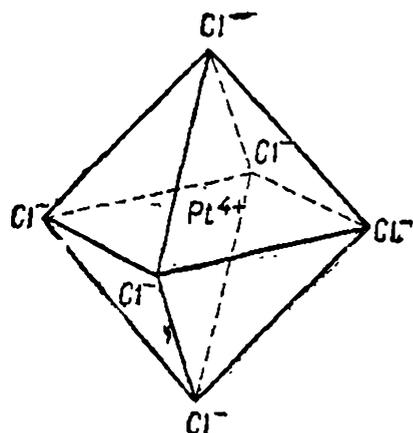


Рис. 156. Строение комплексного иона  $[\text{PtCl}_6]^{\cdots}$ .

203. Пространственное расположение координированных групп в комплексе. Выше было указано, что каждый комплексообразователь характеризуется определенным координационным числом, например ион  $\text{Pt}^{4+}$  — числом 6, ион  $\text{Cu}^{2+}$  — числом 4 и т. д. Существование различных координационных чисел у различных ионов тесно связано с представлением о пространственном расположении координированных групп (молекул и ионов) вокруг центрального иона. Изучая явления изомерии комплексных соединений, Вернер пришел к выводу, что при координационном числе 6 координированные группы должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра (рис. 156). Если все координированные группы одинаковы, как в представленном на рисунке

случае, то, конечно, перестановка их одной на место другой не изменит структуры комплекса. Но если группы не одинаковы, то возможно различное расположение их, вследствие чего могут образоваться изомеры. И действительно, опыт показывает, что, например, соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ , где координационное число платины 6, существует в двух изомерных формах,

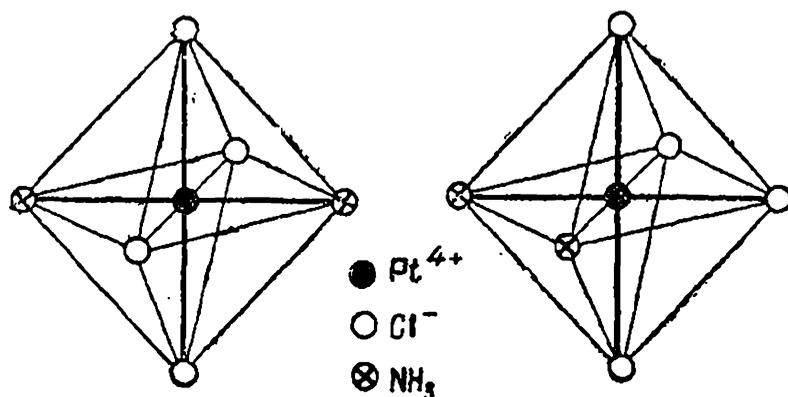


Рис. 157. Транс-(слева) и цис-(справа) изомеры.

отличающихся одна от другой по своей окраске и другим свойствам. Строение этих изомеров, по Вернеру, схематически показано на рис. 157. В одном случае молекулы  $\text{NH}_3$  помещаются у противоположных вершин октаэдра (так называемый транс-изомер), в другом — у соседних (цис-изомер). Подобного рода пространственная изомерия наблюдается и в ряде других комплексов с шестью группами во внутренней сфере.

Предположения Вернера относительно октаэдрического строения комплексов с координационным числом 6 блестяще подтвердились уже после его смерти в 1922 г. при исследовании кристаллов соответствующих соединений с помощью рентгеновых лучей. На рис. 158 изображена кристаллическая решетка комплексной соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . В ней комплексы  $[\text{PtCl}_6]^{--}$  находятся в вершинах и центрах граней куба, причем ионы хлора в комплексе расположены в вершинах правильного октаэдра. Таким образом ион  $[\text{PtCl}_6]^{--}$  не только сохраняется в растворах, но и является самостоятельной структурной единицей в кристаллической решетке.

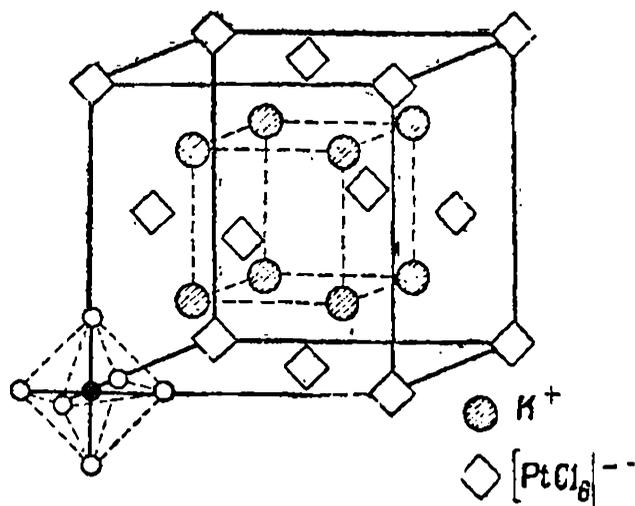


Рис. 158. Кристаллическая решетка  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

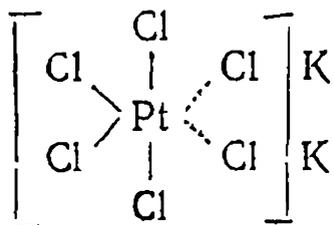
В комплексах с координационным числом 4 координированные группы или расположены по углам квадрата, в центре которого находится комплексообразователь, или же комплексообразователь находится в центре тетраэдра, а координированные группы в вершинах его.

**204. Побочная валентность.** Познакомившись со строением комплексных соединений, перейдем теперь к вопросу о природе тех сил, которые обуславливают химическую связь в комплексе. Остановимся сперва на воззрениях творца координационной теории — Вернера.

Согласно представлениям Вернера от атомов элементов, кроме обычных или «главных» валентных сил, которые могут связывать отдельные атомы и одновалентные радикалы, исходят еще «побочные» валентные силы. Действие этих сил, проявляющихся лишь

тогда, когда главные валентные силы уже использованы, и служит причиной образования комплексных соединений. Так, например, образование молекул  $KCl$  и  $PtCl_4$  происходит за счет главных валентных сил (главных валентностей) калия, хлора и платины. Наоборот, соединение указанных молекул друг с другом с образованием комплексной соли  $K_2[PtCl_6]$  является уже результатом действия побочных валентных сил (побочных валентностей).

В развернутых структурных формулах комплексных соединений Вернер предложил обозначать побочные валентности пунктирными линиями, тогда как главные изображаются сплошной чертой. При этом условии структурная формула  $K_2[PtCl_6]$  будет иметь вид:

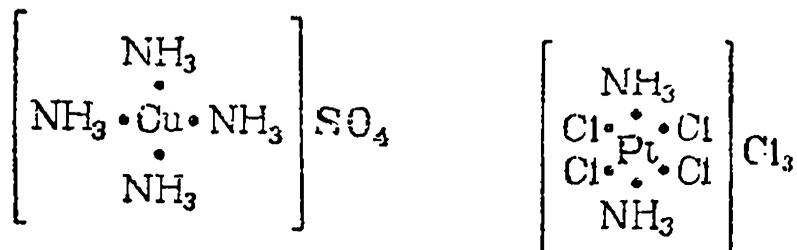


Здѣсь четыре иона хлора связаны с ионом платины главными валентностями так же, как они были связаны с ним до образования комплекса в молекуле  $PtCl_4$ . Остальные два иона хлора связаны с ионом платины побочными валентностями. Что же касается ионов калия, как и вообще ионов, находящихся во внешней сферѣ, то Вернер считал, что они связаны не с каким-нибудь атомом в комплексе, а с самим комплексом в целом. Подобными же формулами Вернер изображал строение и других комплексных соединений.

Прочность связей, обусловленных побочными валентностями, может быть весьма различна. Однако не следует думать, что эта связь обязательно слабее, чем связь при помощи главных валентностей. Например, окись серебра  $Ag_2O$  — соединение, образовавшееся за счет главных валентностей, разлагается значительно легче, чем комплекс  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , где связи обусловлены побочными валентностями. Нельзя также считать, что силы побочной валентности — это как бы остаток тех сил, которые обуславливают соединение за счет главных валентностей. Наоборот, силы побочной валентности даже возрастают, когда главная валентность использована в максимальной степени. Это видно хотя бы из того, что связь нейтральных молекул с ионами низшей валентности обычно слабее, чем с ионами высшей валентности того же элемента (например, комплекс  $[Pt(NH_3)_6]^{+IV}$  прочнее, чем  $[Pt(NH_3)_4]^{+II}$ ).

Противопоставление побочных валентностей главным основано преимущественно на том, что группы (ионы и молекулы), связанные побочными валентностями, всегда находятся во внутренней координационной сферѣ и не могут отщепляться в виде ионов. Следовательно, связь при помощи побочной валентности всегда неионогенная. Группы же, связанные главными валентностями, могут помещаться как во внутренней, так и во внешней сферѣ. Но если во внутренней сферѣ находятся одни и те же ионы, связан-

ные с центральным ионом частью главными, частью побочными валентностями, то никакой разницы между ними ни в смысле их пространственного расположения, ни в смысле прочности связей не наблюдается. Поэтому в последние годы Вернер считал все связи в комплексе равноценными, обозначая их без различия точками, например:

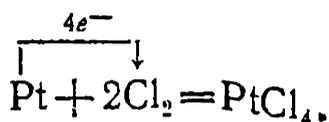


**205. Природа сил, обуславливающих комплексообразование.** Введение в химию понятий о побочной валентности и координационном числе, по существу, являлось простым констатированием факта образования комплексных соединений и несколько не объясняло сущность происходящих при этом процессов. Но в то время, когда Вернер создавал свою теорию, такого объяснения и не могло быть дано, так как природа сил, действующих между атомами, была еще недостаточно ясна.

Теперь, когда мы знаем, что в образовании химических соединений принимают участие электрические и электромагнитные силы, происхождение побочной валентности легко может быть истолковано на основе общих представлений о строении атома и валентной связи.

В § 130 при описании свойств аммиака мы уже говорили о том, как объясняет Коссель образование ионов аммония при взаимодействии аммиака с водой или кислотами. Но ион аммония, по существу, и является комплексным ионом, так как он образуется вследствие присоединения к иону водорода электронной молекулы аммиака, соли же аммония можно рассматривать как комплексные соли. Поэтому те объяснения, которые дает Коссель образованию иона аммония, могут быть распространены и на образование других комплексных соединений.

Разберем, например, как объясняет теория Косселя образование типичной комплексной соли  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , являющейся продуктом соединения молекулы  $\text{PtCl}_4$  с двумя молекулами  $\text{KCl}$ . При взаимодействии платины с хлором каждый атом платины отдает четыре электрона атомам хлора, превращаясь в ион  $\text{Pt}^{4+}$ , который связывается с образовавшимися одновременно четырьмя ионами хлора в молекулу  $\text{PtCl}_4$ :



Но присутствие четырех ионов  $\text{Cl}^-$  отнюдь не лишает ион  $\text{Pt}^{4+}$  способности действовать на другие ионы хлора. Поэтому, если таковые оказываются поблизости, ион  $\text{Pt}^{4+}$  сейчас же начинает их

притягивать. Однако каждый приближающийся к иону  $Pt^{4+}$  ион  $Cl^-$  испытывает в то же время отталкивание со стороны уже связанных с платиной четырех ионов хлора. Если сила притяжения со стороны иона  $Pt^{4+}$  больше силы отталкивания, происходит присоединение новых ионов хлора. По мере их присоединения отталкивательная сила растет, и, наконец, в тот момент, когда она превысит силу притяжения, присоединение новых ионов прекращается. В данном случае этот момент наступает, когда с ионом платины свяжутся 6 ионов хлора (4 бывших первоначально и 2 новых). Образовавшаяся группа из одного иона  $Pt^{4+}$  и шести ионов  $Cl^-$  содержит два избыточных отрицательных заряда и представляет собой комплексный ион  $[PtCl_6]^{--}$ . За счет присоединения к нему двух положительных ионов  $K^+$ , попадающих уже во внешнюю сферу, получается соль  $K_2[PtCl_6]$ .

Так же просто объясняется и присоединение нейтральных молекул к комплексообразователю. Нужно только учесть, что обычно в образовании комплексных ионов участвуют молекулы, являющиеся ясно выраженными диполями (как, например,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ). Под действием электрического поля комплексообразователя диполи определенным образом ориентируются по отношению к нему и затем притягиваются противоположно заряженными полюсами, образуя комплексный ион. Так как взаимное отталкивание полярных молекул гораздо слабее, чем взаимное отталкивание ионов, то устойчивость таких комплексов часто оказывается очень высокой.

Таким образом по теории Косселя координационное число Вернера определяется соотношением между силами притяжения и отталкивания, возникающими при образовании комплексных ионов.

Принимая во внимание заряды соединяющихся в комплекс ионов, Коссель рассчитал для многих комплексообразователей, какое наибольшее число других ионов они могут присоединить. Несмотря на целый ряд допущенных при этом упрощений, результаты подсчетов Косселя довольно хорошо согласуются с наблюдаемыми на опыте координационными числами большинства комплексообразователей.

Итак, по Косселю, образование комплексных ионов и комплексных соединений обуславливается действием тех же электростатических сил, за счет которых происходит образование более простых молекул. Разница между силами главной и побочной валентностей заключается лишь в механизме их возникновения, но не в их природе. Связь при посредстве главных валентностей получается в результате перехода электронов от одних атомов к другим, после чего образовавшиеся ионы связываются благодаря взаимному притяжению разноименных зарядов. В образовании же связей при помощи побочных валентностей участвуют уже готовые ионы (или дипольные молекулы). Никакого перехода электронов здесь не происходит, а лишь имеет место «электростатическое стяжение» ионов или ионов и молекул. Природа валентной связи в обоих случаях, очевидно, одна и та же. Поэтому термин «побоч-



## ГЛАВА XXII

### ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вторая группа периодической системы объединяет элементы, содержащие в наружном слое атома два электрона и способные отдавать только эти два электрона. Типичными элементами II группы являются бериллий и магний. По строению предпоследнего электронного слоя (8 электронов) к ним примыкают элементы четных рядов больших периодов—кальций, стронций, барий и радий, из которых первые три издавна получили название щелочноземельных металлов. Поэтому все 6 указанных элементов объединяются в одну главную подгруппу под общим названием группы щелочноземельных металлов.

Побочную подгруппу II группы образуют металлы цинк, кадмий и ртуть, стоящие в нечетных рядах больших периодов и имеющие в предпоследнем электронном слое атомов 18 электронов.

#### ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Таблица 48

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	18	8	18	2	
Бериллий . . .	Be	9,02	4	2	2					
Магний . . . .	Mg	24,32	12	2	8	2				
Кальций . . .	Ca	40,08	20	2	8	18	2			
Стронций . . .	Sr	87,63	38	2	8	18	8	2		
Барий . . . . .	Ba	137,36	56	2	8	18	18	8		
Радий . . . . .	Ra	226,05	88	2	8	18	32	18	2	

**206. Общая характеристика группы щелочноземельных металлов.** Название «щелочноземельные металлы» относится, главным образом, к трем из указанных в табл. 48 элементов — кальцию, стронцию и барию. Происхождение этого названия связано с тем, что гидроксиды кальция, стронция и бария имеют щелочные свойства, окислы же по их малой растворимости, тугоплавкости и т. п. походят несколько на окислы алюминия и окислы тяжелых металлов, носившие прежде общее название *земли*.

Первые два члена рассматриваемой группы занимают в ней несколько особое положение, отличаясь во многих отношениях от

остальных четырех элементов. Бериллий, если оставить в стороне его валентность, приближается по своим свойствам к алюминию, а магний проявляет сходство с элементами нечетной подгруппы, особенно с цинком.

Все щелочноземельные металлы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном состоянии они представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими точками плавления и кипения. По удельному весу все они, кроме радия, относятся к легким металлам. Важнейшие физические константы их даны в табл. 49.

Таблица 49

Элементы	Бериллий Be	Магний Mg	Кальций Ca	Стронций Sr	Барий Ba	Радий Ra
Удельный вес . . .	1,86	1,74	1,54	2,6	3,7	~6
Темп. плав. в °С	1280	650	851	797	658	700
Темп. кип. в °С .	—	1102	1240	1366	1567	—
Радиус атома в Å	1,05	1,62	1,97	2,13	2,17	—

Имея в наружном слое два электрона, удаленных на значительное расстояние от ядра, атомы щелочноземельных металлов легко отдают их, превращаясь в положительно заряженные ионы. Поэтому в отношении химической активности щелочноземельные металлы лишь немного уступают щелочным металлам. Подобно последним они довольно быстро окисляются на воздухе и могут разлагать воду при обыкновенной температуре. Однако в случае бериллия и магния разложение воды идет очень медленно, так как образующиеся при этом гидроокиси трудно растворимы в воде, покрывая поверхность металла, они затрудняют дальнейшее течение реакции. Остальные щелочноземельные металлы, ввиду лучшей растворимости их гидроокисей, реагируют с водой значительно энергичнее.

При сжигании щелочноземельных металлов всегда получают нормальные окиси типа MO. Перекиси, поскольку они, вообще, образуются, гораздо менее устойчивы, чем у щелочных металлов.

Окиси щелочноземельных металлов непосредственно соединяются с водой, переходя в гидроокиси. Растворимость гидроокисей сильно увеличивается при переходе от бериллия и магния к следующим щелочноземельным металлам, составляя для гидроокиси бария уже 38 г на литр. В такой же последовательности увеличивается и основной характер гидроокисей: в то время как гидроокись бериллия амфотерна, гидроокись бария — одно из сильных оснований.

Щелочноземельные металлы в узком значении этого термина (Ca, Sr и Ba) могут соединяться с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов (например CaH<sub>2</sub>).

Замечательна склонность щелочноземельных металлов соединяться

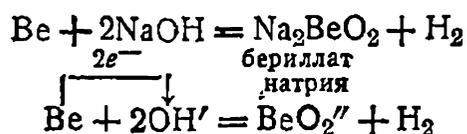
няться с азотом, возрастающая по мере увеличения их атомного веса. У кальция, стронция и бария эта склонность настолько велика, что они медленно соединяются с азотом уже при обыкновенной температуре, образуя нитриды.

В отличие от щелочных металлов многие из солей щелочноземельных металлов трудно растворимы в воде. К таким солям относятся, например, карбонаты и фосфаты всех щелочноземельных металлов, кроме бериллия, сульфаты кальция, стронция, бария и радия и некоторые другие соли.

Во всех своих соединениях щелочноземельные металлы исключительно двухвалентны.

**207. Бериллий (Beryllium) Be = 9.** Бериллий мало распространен в природе. Он входит в состав некоторых минералов, из которых чаще других встречается берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ . Некоторые разновидности берилла, окрашенные примесями в различные цвета, являются драгоценными камнями. Таковы, например, зеленые изумруды, голубовато-зеленые аквамарины и др. В СССР месторождения берилла известны на Урале и в Забайкалье.

Металлический бериллий получается электролизом его расплавленных солей. Это очень твердый, белый, легкий металл удельного веса 1,85, устойчивый на воздухе вследствие образующейся на поверхности защитной пленки окиси. Вода почти не действует на бериллий, в кислотах же он легко растворяется с выделением водорода. Чрезвычайно характерно для бериллия, что щелочи тоже растворяют его, причем образуются соли, называемые бериллатами, в которых бериллий играет роль металлоида (сравни ниже с алюминием):



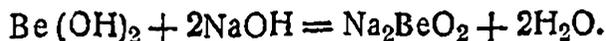
Практические применения металлического бериллия пока очень ограничены. В последнее время его стали применять для получения некоторых легких сплавов.

*Окись бериллия*  $\text{BeO}$  — белое, очень тугоплавкое вещество, легко соединяющееся с водой с образованием гидроксиды бериллия.

*Гидроксид бериллия*  $\text{Be}(\text{OH})_2$  имеет ясно выраженный амфотерный характер, чем резко отличается от гидроксидов типичных щелочноземельных металлов. В воде она практически не растворима, но то ничтожное количество ее, которое все-таки растворяется в воде, диссоциирует и по кислотному, и по щелочному типу:



Ввиду амфотерности гидроксид бериллия растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием бериллатов:



Так как кислотные свойства  $\text{Be}(\text{OH})_2$  выражены очень слабо, то в водном растворе бериллаты подвергаются почти полному гидролизу.

Большинство солей бериллия легко растворимо в воде, в том числе сульфат и карбонат бериллия, тогда как сульфаты и карбонаты типичных щелочноземельных металлов практически нерастворимы в воде. Соли бериллия имеют применение при изготовлении газокалильных сеток.

**208. Магний (Magnesium) Mg = 24,3.** Магний весьма распространен в природе. В больших количествах он встречается в виде карбоната магния, образуя минералы магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Сульфат магния и хлорид магния входят в состав калийных минералов *каинита*  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

и карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , а также содержатся в морской воде, сообщая ей горький вкус. Общее количество магния в земной коре составляет около 2% ее веса.

Металлический магний получается электролизом расплавленного хлорида магния. Это — серебристо-белый очень легкий металл удельного веса 1,74, поступающий в продажу в виде опилок или ленты. Главная область применения металлического магния — это приготовление различных легких сплавов. Особенно ценными свойствами обладает сплав электрон (около 80% Mg, остальное Al, Zn, Cu, Sn, Mn), который благодаря его большой твердости, вязкости и малому удельному весу (1,8) получил широкое применение в авиа- и автостроении.

На воздухе магний мало изменяется, так как быстро покрывается тонким слоем окиси, защищающим его от дальнейшего окисления.

Хотя магний стоит в ряду напряжений далеко впереди водорода, но, как мы уже говорили, воду он разлагает очень медленно вследствие образования трудно растворимой гидроокиси магния. В кислотах магний легко растворяется с выделением водорода. Щелочи не действуют на магний. При нагревании магний загорается и сгорает, образуя окись магния и небольшое количество нитрида  $Mg_3N_2$ .

Свет горящего магния очень ярок и содержит много ультрафиолетовых лучей. Поэтому магнием пользуются для освещения при фотографических съемках, а также в пиротехнике.

*Окись магния*  $MgO$  обычно получается путем прокаливании природного магнезита  $MgCO_3$  в виде белого, рыхлого тугоплавкого порошка, известного под названием *жженой магнезии*. Благодаря высокой температуре плавления окись магния применяется для приготовления огнеупорных тиглей, труб, кирпичей.

*Гидрат окиси магния*  $Mg(OH)_2$  получается при действии щелочей на растворимые соли магния в виде белого осадка. В отличие от  $Be(OH)_2$  он обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы. Гидрат окиси магния немного растворяется в воде, сообщая ей щелочную реакцию.

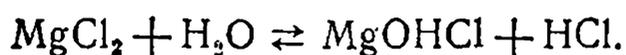
Из солей магния чаще всего применяются следующие:

*Сульфат магния*  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , или горькая соль, уже упоминавшаяся при описании солей серной кислоты. В отличие от сульфатов типичных щелочноземельных металлов легко растворима в воде. Растворимость этой соли и ее кристаллическая структура сближают магний с цинком.

*Хлорид магния*  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  образует бесцветные, легко растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Способность поваренной соли расплываться во влажном воздухе обусловливается примесью к ней небольших количеств  $MgCl_2$ .

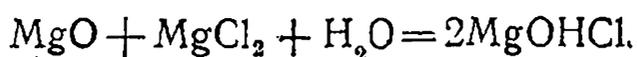
*Карбонат магния*  $MgCO_3$  встречается в природе в виде минерала магнезита. При действии соды на растворимые соли магния не получается нормального карбоната, а получается смесь различных основных карбонатов. Эта смесь применяется в медицине под названием *белой магнезии*.

Важное промышленное значение имеет основная соль  $MgOHCl$ , образующаяся вследствие гидролиза при выпаривании раствора хлорида магния:



Технический продукт получается путем замешивания окиси магния концентрированным водным раствором хлорида магния и носит название цемент Сореля. Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную белую легко полирующуюся массу.

Затвердевание можно объяснить образованием основной соли, согласно уравнению:



Цемент Сореля в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней, различных плит и т. п. Смесь его с древесными опилками под названием ксилолита применяется для покрытия полов.

Большое применение имеют также природные силикаты магния — тальк  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  и особенно асбест  $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ . Последний благодаря своей мягкости, огнестойкости и малой теплопроводности является прекрасным изолирующим от тепла материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве во всякой почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

**209. Кальций (Calcium) Ca = 40,1.** Кальций очень широко распространен в природе в виде различных соединений. В свое время мы уже говорили об огромных отложениях известняков и мела, а местами также мрамора, представляющих собой природные разновидности карбоната кальция  $CaCO_3$ . В больших количествах встречается также гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , фосфориты  $Ca_3(PO_4)_2$  и, наконец, различные содержащие кальций силикаты. Общее содержание кальция в земной коре составляет 3,4%.

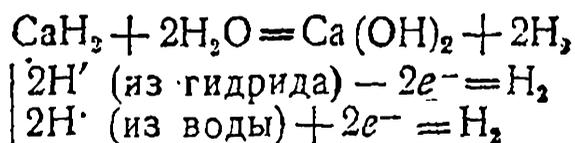
Металлический кальций получается электролизом расплавленного хлорида кальция. Это — ковкий, довольно твердый белый металл, плавящийся около  $800^\circ$ . На воздухе кальций быстро покрывается слоем окиси, а при нагревании сгорает ярким красноватым пламенем. С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды быстро вытесняет водород, образуя гидроксид кальция.

Кальций — очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, азотом и восстанавливающий при нагревании окислы почти всех металлов.

Металлический кальций в небольшом количестве входит в состав некоторых сплавов, служащих для изготовления подшипников.

При нагревании в струе водорода металлический кальций соединяется с ним, образуя гидрид.

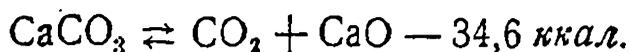
Гидрид кальция  $\text{CaH}_2$  — твердое кристаллическое вещество, бурно реагирующее с водой с выделением водорода:



Ввиду способности выделять большое количество водорода (44,8 г при затрате граммолекулы  $\text{CaH}_2$ , весящей 42 г) гидрид кальция под названием «гидролита» применяется для наполнения водородом аэростатов в условиях полевой обстановки.

Оксид кальция  $\text{CaO}$  представляет белое, очень огнестойкое вещество, плавящееся только в электрической печи при температуре около  $3000^\circ$ . В технике  $\text{CaO}$  называется обычно гашеной, или жженой известью. Последнее название указывает на способ ее получения путем накаливания или «обжигания» карбоната кальция в виде известняка или мела.

Обжигание производят в высоких, так называемых шахтных печах, наполняя их чередующимися слоями топлива и известняка и зажигая топливо снизу. При накаливании карбонат кальция подвергается диссоциации, разлагаясь на углекислый газ и известь:



Прилагая к этому уравнению закон действующих масс и имея в виду, что концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия (стр. 154), получаем:

$$[\text{CO}_2] = K.$$

Так как концентрация газа может быть представлена его парциальным давлением, то полученное выражение означает, что равновесие рассматриваемой реакции устанавливается при некотором определенном парциальном давлении углекислого газа. Величина этого «равновесного» давления для различных температур указана в следующей табличке:

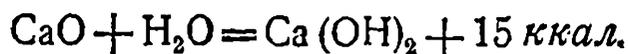
Таблица 50

Температура в $^\circ\text{C}$ . . .	500	600	700	800	900	1000
Давление в мм . . . .	0,11	2,35	25,3	168	773	2710

Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону образования нового количества  $\text{CaO}$ , нужно или повысить температуру или удалить часть образовавшегося  $\text{CO}_2$ , уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление углекислого газа вследствие его удаления поддерживается более низким, чем равновесное давление, то процесс разложения  $\text{CaCO}_3$  идет непрерывно. Поэтому при выжигании извести очень важную роль играет хорошая вентиляция печи, что позволяет вести разложение при более низкой температуре.

Если облить жженую известь водой, то сперва вода впитывается пористыми кусками извести, а затем реагирует с ней с выделе-

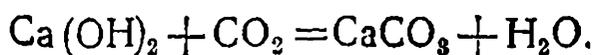
нием такого количества тепла, что часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидрата окиси кальция:



Эта операция носит название «гашения» извести, а образующийся продукт, состоящий из гидрата окиси кальция, называется *гашеной известью*.

*Гидрат окиси кальция*  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — сильное основание, довольно трудно растворимое в воде. 1 л воды растворяет при 20° всего 1,56 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Насыщенный раствор называется *известковой водой* и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения углекислого газа и образования нерастворимого карбоната кальция.

Гашеная известь широко применяется в строительном деле. Смесь гашеной извести с песком и водой под названием «известки» служит для скрепления кирпичей при кладке кирпичных стен, а также в качестве штукатурки. Затвердевание известки происходит вследствие поглощения ею из воздуха углекислого газа и образования карбоната кальция:



Вследствие небольшого содержания углекислого газа в воздухе процесс затвердевания совершается очень медленно, а так как при этом выделяется вода, то в построенных зданиях долго держится сырость. Чтобы ускорить процесс затвердевания, в настоящее время наполняют только что отстроенное помещение углекислым газом, благодаря чему удается высушить его в 2—3 недели.

Важнейшие соли кальция уже были описаны при соответствующих кислотах. К таковым принадлежат: хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  (стр. 275), сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  (стр. 310), карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (стр. 375), нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (стр. 344), фосфаты кальция (стр. 352), гидросульфит кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  (стр. 303), гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  (стр. 279).

Ввиду широкого распространения кальция в природе соли его почти всегда содержатся в природной воде. Хотя из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, но если вода содержит углекислый газ, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция в виде  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{CaSO}_4$  (а также соответствующие соли магния), называется *жесткой водой* в противоположность мягкой воде, содержащей мало кальциевых солей или совсем не содержащей их.

Жесткость воды, обусловленная главным образом присутствием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , называется *временной* или *устранимой*, так как при кипячении эта соль разлагается с выделением  $\text{CaCO}_3$ , и вода становится мягкой. Если же вода содержит  $\text{CaSO}_4$  или



В последнее время довольно широкое распространение получил способ устранения жесткости воды методом катионного обмена. Для этого применяется искусственно получаемый силикат натрия и алюминия, известный под названием пермутита. Если действовать на него раствором соли кальция (или магния), то происходит реакция обмена, в результате которой ионы  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  переходят в пермутит, а ионы натрия — из пермутита в раствор. В силу этой реакции жесткая вода, пропущенная сквозь слой измельченного пермутита, полностью освобождается от ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ . Когда весь натрий в пермутите заместится кальцием (или магнием), пермутит утрачивает способность смягчать воду. Такой отработанный продукт может быть легко регенерирован, если подействовать на него концентрированным раствором  $\text{NaCl}$ . Происходит обратная реакция, и кальций снова замещается натрием. Таким образом при этом способе очистки воды расходуется только один сравнительно дешевый продукт — хлорид натрия.

**210. Стронций (Strontium)  $\text{Sr} = 87,6$  и барий (Barium)  $\text{Ba} = 137,4$ .** Стронций и барий встречаются в природе, главным образом, в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы целестин  $\text{SrSO}_4$ , стронцианит  $\text{SrCO}_3$ , барит  $\text{BaSO}_4$  и виверит  $\text{BaCO}_3$ . Барий встречается в сравнительно больших количествах, стронций же принадлежит к числу довольно редких элементов.

Металлические стронций и барий получают подобно кальцию электролизом их расплавленных хлоридов. Эти металлы очень активны, быстро окисляются на воздухе, довольно энергично разлагают воду (особенно барий) и легко соединяются непосредственно со многими элементами.

Окиси стронция и бария  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  сходны с известью. Оба металла образуют также перекиси. Перекись бария  $\text{BaO}_2$  получается при нагревании окиси бария на воздухе примерно до  $500^\circ$ . При более высокой температуре она снова разлагается на окись и кислород. На этом был основан оставленный в настоящее время способ получения кислорода из воздуха (способ Брина).

Перекись бария применяется, как и перекись натрия, для белиenia различных материалов, а также для получения перекиси водорода.

Гидраты окисей стронция и бария  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  представляют собой сильные основания, лучше растворимые в воде, чем гидрат окиси кальция: 1 л воды растворяет при  $20^\circ$  8 г  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и 38 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Насыщенный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  носит название баритовой воды и часто применяется в лабораториях в качестве реактива. При выпаривании раствора гидрат окиси бария выделяется в виде кристаллов  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Соли стронция и бария чрезвычайно похожи на соли кальция. Так же, как и у кальция, карбонаты и сульфаты  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  не растворимы в воде и выпадают из растворов в виде осадков при встрече ионов  $\text{Sr}^{++}$  и  $\text{Ba}^{++}$  с ионами  $\text{CO}_3^{--}$  и  $\text{SO}_4^{--}$ . Нерастворимостью этих солей пользуются при анализе для отделения стронция и бария от других металлов.

Характерным отличием всех трех металлов друг от друга может служить окраска, сообщаемая их летучими солями несветящемуся пламени. Соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет, соли стронция — в карминово-красный, а соли бария — в желтовато-зеленый. На этом основано применение солей стронция и бария в пиротехнике для приготовления красного и зеленого бенгальских огней.

## ПОДГРУППА ЦИНКА

Таблица 51

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
				2	8	18	2		
Цинк . . . .	Zn	65,39	30	2	8	18	2		
Кадмий . . . .	Cd	112,41	48	2	8	18	18	2	
Ртуть . . . .	Hg	200,61	80	2	8	18	32	18	2

Элементы этой подгруппы — цинк, кадмий и ртуть — характеризуются наличием двух электронов в наружном слое атома и во-

семнадцати в предыдущем (табл. 51). Хотя способность к присоединению электронов у них отсутствует, однако металлические свойства выражены у них значительно слабее, чем у находящихся в четной подгруппе щелочноземельных металлов. Они менее активны, труднее окисляются, не разлагают воды при обыкновенной температуре. Гидроокиси их не растворимы в воде и являются более слабыми основаниями, чем гидроокиси щелочноземельных металлов, а гидроокись цинка даже амфотерна.

Все элементы подгруппы цинка двухвалентны; ртуть, кроме того, образует ряд соединений, в которых она формально одновалентна.

**211. Цинк (Zincum) Zn = 65,4.** Главные природные соединения цинка, из которых он добывается, — минералы галмей  $ZnCO_3$  и цинковая обманка  $ZnS$ .

При получении цинка его руды сперва переводят в окись путем обжигания или прокаливания; полученную окись смешивают с углем и накаливают в глиняных ретортах до  $1300—1400^\circ$ . Образующиеся пары цинка сгущаются в глиняных приемниках. Часть цинка осаждается на стенках приемника в виде металлической пыли, смешанной с окисью цинка («цинковая пыль»), большая же часть собирается на дне приемника в расплавленном виде и отсюда выпускается в отливные формы.

В последнее время широкое распространение получил электролитический метод выделения цинка из руд. Этот метод складывается из следующих операций: а) обжигание руды, б) приготовление раствора сульфата цинка, в) электролиз полученного раствора. Обжигание руды ведут с таким расчетом, чтобы возможно большую часть сульфида цинка превратить в сульфат. Образовавшуюся частично окись цинка действием серной кислоты тоже переводят в сульфат. К полученному раствору сульфата цинка прибавляют цинковой пыли и таким образом освобождают его от примеси более благородных металлов, стоящих в ряду напряжений правее цинка (кадмия, кобальта, никеля, свинца, меди и т. д.). Затем раствор подвергают электролизу. Цинк выделяется на алюминиевом катоде в виде осадка, содержащего 99,5% Zn, а у свинцового анода вследствие накопления ионов водорода и  $SO_4^{2-}$  образуется серная кислота, которой с избытком хватает для растворения следующих порций руды.

Электролитический метод дает более чистый продукт и более рентабелен, чем описанный выше дистилляционный метод, который он постепенно вытесняет.

Мировые запасы цинка (без СССР) на 1 января 1937 г. оценивались в 38 млрд. т металла. Первое место по величине запасов принадлежит США, на территории которых сосредоточено около 30% всего цинка. Большие количества цинка находятся в Канаде, Австралии, Германии, Италии, Испании, Перу и Аргентине.

В СССР около половины всего количества разведанных цинковых руд находится в Казахстане. Месторождения цинка имеются также на Урале, Алтае, Северном Кавказе, в Новосибирской и Приморской областях.

Цинк представляет собой синевато-белый металл удельного веса 7,14, плавящийся при  $419^\circ$ , а при  $907^\circ$  превращающийся в пар. При обыкновенной температуре цинк довольно хрупок, но при  $100—110^\circ$  он хорошо гнется и прокатывается в листы. На воздухе цинк покрывается тонким слоем окиси или основного карбоната.

предохраняющим его от дальнейшого окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно левее водорода. Это объясняется тем, что образующаяся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроокись практически не растворима и препятствует дальнейшему течению реакции. В разведенных же кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Кроме того, цинк подобно бериллию и другим металлам, образующим амфотерные гидроокиси, растворяется в щелочах.

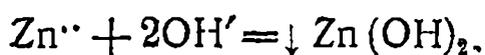
Применения цинка очень разнообразны. Из листового цинка делают ванны, корыта, умывальники, ведра и т. п. Больше половины всего добываемого цинка идет на покрытие железа для предохранения его от ржавления (оцинкованное железо). Цинк расходуется также в больших количествах для приготовления гальванических элементов и входит в состав многих сплавов (например, латуни).

Мировая добыча цинка составляла в 1940 г. 1650 тыс. т. Главными производителями его являются США, Германия и Канада. Продукция СССР к началу первой пятилетки была весьма незначительна (несколько тысяч тонн), но за годы пятилеток выплавка цинка сильно возросла.

Если нагреть цинк на воздухе до температуры кипения, то пары его воспламеняются и сгорают зеленовато-белым пламенем, образуя окись цинка.

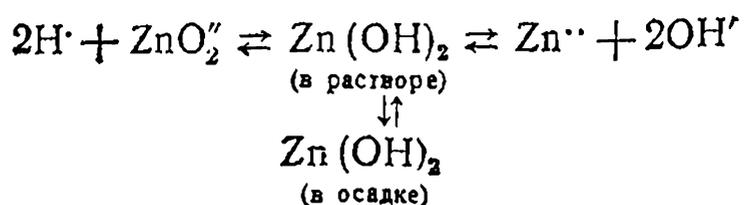
Окись цинка  $ZnO$  — рыхлый, белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Окись цинка применяется в качестве белой масляной краски (цинковые белила), в медицине и косметике идет для приготовления различных мазей, но большая часть всей получаемой окиси цинка потребляется резиновой промышленностью, где она служит в качестве наполнителя резины.

Гидрат окиси цинка  $Zn(OH)_2$  выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы цинковых солей:



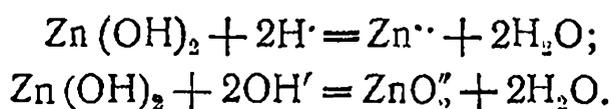
Осадок легко растворяется в кислотах с образованием солей цинка (например,  $ZnCl_2$ ), но также и в щелочах с образованием солей цинковой кислоты, называемых цинкатами (например,  $Na_2ZnO_2$ ). Следовательно, гидроокись цинка является амфотерным соединением. Напомним, как в таких случаях протекает процесс растворения.

В жидкости, находящейся над осадком гидрата окиси цинка, имеется некоторое количество молекул  $Zn(OH)_2$ , диссоциирующих как по основному, так и по кислотному типу:

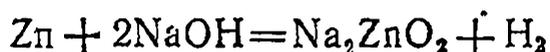


Действуя на гидрат окиси цинка кислотой, мы вводим в раствор большое количество водородных ионов, которые, с одной стороны, понижают ионизацию гидрата окиси цинка как кислоты, с другой — уводят из раствора гидроксильные ионы, образуя с ними недиссоциированные молекулы воды; вследствие этого равновесие смещается вправо. Наоборот, при действии какой-нибудь щелочи из раствора удаляются водородные ионы, одновременно понижается ионизация гидрата окиси цинка как основания и равновесие смещается влево. В обоих случаях смещение равновесий, как видно из схемы, влечет за собой растворение гидрата окиси цинка.

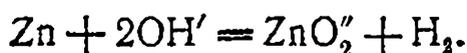
Изображая реакции растворения  $Zn(OH)_2$  ионными уравнениями, получаем:



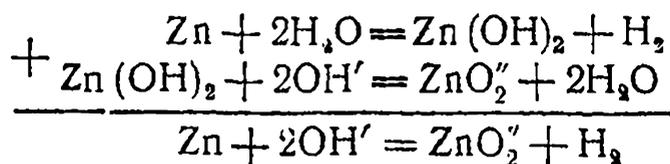
Растворение металлического цинка в щелочах также сопровождается образованием цинкатов. Обычно эту реакцию выражают уравнением:



или в ионной форме:



Однако в действительности реакция, вероятно, протекает несколько иначе. Как мы уже говорили, металлический цинк практически не взаимодействует с водой вследствие образования на его поверхности слоя  $Zn(OH)_2$ , препятствующего дальнейшему течению реакции. Но в присутствии щелочи гидроксид цинка растворяется и цинк начинает вытеснять из воды водород в соответствии с своим положением в ряду напряжений. Таким образом выделение водорода при действии раствора щелочи на цинк происходит вследствие взаимодействия цинка с водородными ионами воды, а не с гидроксильными ионами щелочи; роль же последних заключается в растворении образующейся гидроокиси цинка:



Гидрат окиси цинка растворяется также в водном аммиаке вследствие образования комплексных ионов  $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ .

Из солей цинка наиболее известны следующие:

1. *Сульфат цинка*, или *цинковый купорос*  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Применяется при крашении и ситцепечатании, при получении металлического цинка электролитическим путем, в медицине как вяжущее средство, а также служит исходным веществом при получении других соединений цинка.

2. *Хлорид цинка*  $ZnCl_2$ . Раствор его служит для пропитывания дерева, например железнодорожных шпал, в качестве ядовитого вещества, предохраняющего от гниения. Хлорид цинка применяется также при паянии. Он очищает спаиваемые поверхности от окислов и предохраняет их от окисления в момент пайки.

3. *Сульфид цинка*  $ZnS$ . Это соединение является одним из немногих сернистых металлов, имеющих белый цвет. Сульфид цинка получается в виде белого осадка при действии сульфидов щелочных металлов на соли цинка:



Смесь сульфида цинка с сульфатом бария применяется в качестве белой краски под названием *литопон*.

212. *Кадмий* (Cadmium)  $Cd = 112,4$ . По своим свойствам кадмий очень сходен с цинком и постоянно сопровождает его в природных соединениях. Так как кадмий более летуч, чем цинк, то при восстановлении цинковых руд он перегоняется в первую очередь и таким образом может быть отделен от цинка.

В свободном состоянии кадмий — белый металл удельного веса 8,6, плавящийся при  $321^\circ$ . В ряду напряжений кадмий стоит правее цинка, но все же впереди водорода, и поэтому вытесняет последний из кислот.

Металлический кадмий применяется в электротехнике при изготовлении медных проводов, подвергающихся трению от скользящих контактов. Прибавка кадмия улучшает механические свойства меди, способствуя долговечности проводов, и в то же время почти не снижает электропроводности меди. Кадмий входит также в состав многих легкоплавких сплавов. В последнее время кадмий стали довольно широко применять для покрытия железа (кадмирование), так как он лучше предохраняет его от ржавления, чем цинк.

При сильном накаливании кадмий сгорает, превращаясь в бурю окись кадмия  $CdO$ .

*Гидрат окиси кадмия*  $Cd(OH)_2$ , в отличие от  $Zn(OH)_2$ , не растворяется в щелочах, что указывает на его основной характер.

Из соединений кадмия особенное значение имеет *сульфид кадмия*  $CdS$ , выпадающий в виде желтого осадка из растворов кадмиевых солей при действии сероводорода. Сульфид кадмия является прекрасной желтой краской.

213. *Ртуть* (Hydrargyrum)  $Hg = 200,6$ . Ртуть сравнительно мало распространена в природе. Изредка она встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы, но главным образом в виде сульфида ртути, или *киновари*  $HgS$ . Этот минерал имеет ярко красный цвет и применяется как красная краска.

Наиболее богатые месторождения киновари находятся в Испании (Альмаден), на долю которой приходится около 80% мировых запасов ртути. В СССР ртутные руды имеются на Украине в Бахмутском районе, где издавна производится их разработка. В по-

следнее время открыты новые месторождения ртути в Туркменистане в горах Копет-Даг, в Фергане и в Нерчинском районе.

Из киновари металлическая ртуть получается простым обжиганием в специальных печах. При этом сера сгорает, образуя сернистый газ, а ртуть выделяется в виде паров и сгущается в охлаждаемом приемнике:



Мировая добыча ртути в 1939 г. равнялась 5 100 т. Советский союз стоит по добыче ртути на 4-м месте. Мы полностью покрываем потребность в этом металле собственной продукцией.

Ртуть — единственный жидкий металл при обыкновенной температуре. Она замерзает при  $-39^\circ$ , а кипит при  $357^\circ$ . Удельный вес ртути 13,6.

Металлическая ртуть имеет значительное применение в науке и в технике. Она служит для наполнения различных физических приборов, как-то: барометров, термометров и т. п. Благодаря очень большому удельному весу (13,6) ртуть совершенно незаменима при многих опытах с газами. Большие количества ртути идут для приготовления гремучей ртути — одного из важнейших детонаторов, которым наполняют разные запалы, в том числе обыкновенные пистоны. Ртутью пользуются также для отделения самородного золота от неметаллических примесей.

Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые сплавы, называемые амальгамами. При этом нередко получают различные химические соединения ртути с металлами (см. интерметаллические соединения, стр. 469). Амальгама натрия широко применяется в качестве восстановителя. Амальгамы олова и серебра, затвердевающие через некоторое время после их приготовления, применяются для пломбирования зубов. Особенно легко образуется амальгама золота, вследствие чего золотые изделия никогда не должны соприкасаться с ртутью. Железо не образует амальгамы, поэтому ртуть можно перевозить в железных бутылках.

Продажная ртуть обыкновенно содержит примеси других металлов. Большую часть примесей можно удалить, взбалтывая ртуть с раствором нитрата ртути: при этом все металлы, стоящие в ряду напряжений левее ртути (а к таковым относится большинство металлов), переходят в раствор, вытесняя из него эквивалентное количество ртути. Полная очистка ртути достигается путем ее перегонки лучше всего под уменьшенным давлением.

Пары ртути очень ядовиты и могут вызвать тяжелое отравление. Для этого достаточно даже того ничтожного количества паров, которое образуется уже при обыкновенной температуре. Поэтому при всех работах с ртутью надо тщательно следить за тем, чтобы не пролить ртуть на пол.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна, труднее других отдает свои электроны. Разведенные серная и соляная

кислоты, а также щелочи, не действуют на ртуть. Растворяется ртуть очень легко в азотной кислоте и в концентрированной серной кислоте при нагревании.

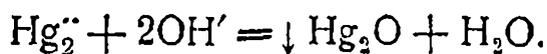
На воздухе ртуть при обыкновенной температуре не окисляется. При продолжительном нагревании ртути до температуры, близкой к температуре ее кипения, она соединяется с кислородом воздуха, образуя красную окись ртути  $\text{HgO}$ , которая при более сильном нагревании снова распадается на ртуть и кислород.

Известно также другое кислородное соединение ртути — закись ртути  $\text{Hg}_2\text{O}$  черного цвета.

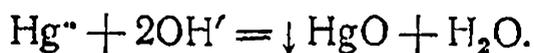
Таким образом ртуть может быть двухвалентной и одновалентной и соответственно этому образует два ряда солей. Соли, в которых ртуть двухвалентна, называются иначе солями окиси ртути, а соли одновалентной ртути — солями закиси ртути.

Хотя в закисных соединениях (например  $\text{Hg}_2\text{O}$ ) ртуть проявляет себя как одновалентный металл, однако в настоящее время можно считать доказанным, что во всех таких соединениях атомы ртути связаны между собою попарно, образуя двухвалентные группы — $\text{Hg}_2$ — или — $\text{Hg—Hg—}$ . Следовательно, в действительности ртуть двухвалентна и в закисных соединениях, но одна валентность каждого атома ртути затрачивается на связь с другим атомом ртути. Эта связь сохраняется и в растворах солей закиси ртути, которые, таким образом; содержат ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ , а не ионы  $\text{Hg}^+$ . Согласно сказанному правильнее изображать состав солей закиси ртути, содержащих одновалентный кислотный остаток R, не эмпирической формулой  $\text{HgR}$ , а формулой  $\text{Hg}_2\text{R}_2$  (например  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а не  $\text{HgCl}$ ).

Одна из особенностей ртути заключается в том, что для нее неизвестны гидраты окислов. В тех случаях, когда можно было бы ожидать их образования, получаются безводные окислы. Так, при действии щелочей на растворы солей закиси ртути получается буровато-черный осадок закиси ртути:



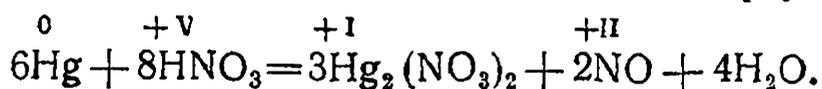
Точно так же из растворов окисных солей щелочи осаждают не гидрат окиси ртути, а окись ртути:



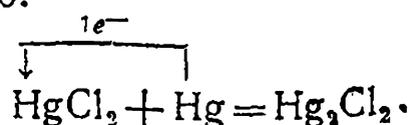
Образующийся осадок имеет желтый цвет, но при нагревании переходит в красную окись ртути.

Наибольшее значение из солей ртути имеют следующие:

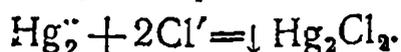
1. *Нитрат ртути* (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  — одна из немногих растворимых солей «одновалентной» ртути. Получается при действии разведенной холодной азотной кислоты на избыток ртути:



2. *Хлорид ртути (I)*, или *каломель*  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  представляет собою бѣлый нерастворимый в воде порошок. Ее готовят, нагревая смесь сулемы с ртутью:



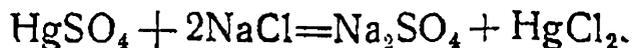
Каломель может быть получена также действием соляной кислоты или поваренной соли на растворимые соли закиси ртути:



Каломель применяется в медицинѣ в качестве слабительного.

3. *Нитрат ртути (II)*  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  получается при действии избытка горячей азотной кислоты на ртуть. Хорошо растворим в воде. В разведенных растворах при отсутствии свободной кислоты легко гидролизуеться с образованием бѣлого осадка основной соли  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . При нагревании с большим количеством воды основная соль также разлагается и в результате получается окись ртути.

4. *Хлорид ртути (II)*, или *сулема*  $\text{HgCl}_2$  получается при непосредственном соединении ртути с хлором. Это — бесцвѣтное вещество, довольно трудно растворимое в холодной воде. Из раствора сулема выкристаллизовывается в виде длинных блестящих призм. Обычно ее готовят, нагревая сульфат ртути (II) с поваренной солью:

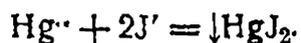


Образующаяся сулема возгоняется (сублимирует), откуда и получила свое название.

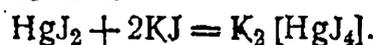
Водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока. Таким образом сулема является одной из нѣмногих солей, которые почти не диссоциируют в растворе на ионы.

Сулема, как и все растворимые соли ртути, — сильный яд. Очень разведенные растворы сулемы (1 : 1000) применяются в медицинѣ для дезинфекции.

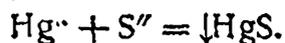
5. *Иодид ртути (II)*  $\text{HgJ}_2$  выпадает в виде красивого оранжево-красного осадка при действии раствора иодида калия на раствор соли двухвалентной ртути:



В избытке иодистого калия соль легко растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ :



6. *Сульфид ртути (II)*  $\text{HgS}$ , как уже упоминалось, встречается в природе в виде киновари. Искусственно сульфид ртути (II) может быть получен в виде черного аморфного вещества или прямым соединением серы с ртутью или действием сероводорода на растворы ртутных солей:



При нагревании без доступа воздуха черный сульфид ртути (II) превращается в красное кристаллическое видоизменение — киноварь.

## ГЛАВА XXIII

### ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Третья группа периодической системы охватывает очень большое число химических элементов, так как в состав ее, кроме обычных 8—9 членов, входят еще редкоземельные элементы (лантаниды), занимающие в таблице одну клетку.

Типичными элементами третьей группы являются бор и алюминий, атомы которых содержат 3 электрона в наружном слое. По строению электронной оболочки к ним примыкают элементы нечетной подгруппы III группы — галлий, индий и таллий, хотя и не являющиеся в этом отношении полными аналогами типичных элементов (как, например, кальций и др. во II группе), но тоже имеющие 3 электрона в наружном слое атома. Поэтому их часто объединяют с типичными элементами в одну главную подгруппу III группы.

Побочную подгруппу III группы образуют элементы четных рядов больших периодов — скандий, иттрий, лантан и актиний. К этой же подгруппе относятся и редкоземельные элементы, стоящие в одной клетке с лантаном.

#### ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ

Таблица 52

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	3	4	5	6	7	
Бор . . . . .	B	10,82	5	2	3					
Алюминий . . .	Al	26,97	13	2	8	3				
Галлий . . . .	Ga	69,72	31	2	8	18	3			
Индий . . . . .	In	114,76	49	2	8	18	18	3		
Таллий . . . .	Tl	204,39	81	2	8	18	32	18	3	

**214. Общая характеристика главной подгруппы III группы.** Как мы уже говорили, элементы этой подгруппы характеризуются наличием 3 электронов в наружной оболочке атома. Поэтому металлические свойства выражены у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов второй и особенно первой группы, а у бора в связи с малым радиусом атома даже преобладают металлоидные свойства.

Все описываемые элементы в наиболее типичных соединениях положительно трехвалентны. За исключением бора все они могут образовывать в водных растворах свободные положительные трехзарядные ионы. Хотя бор не обладает такой способностью, однако в соединении с сильно электроотрицательными элементами (галогенами, кислородом) его также можно рассматривать как несущий тройной положительный заряд; только свойства этих соединений вследствие сильного поляризующего действия иона  $B^{3+}$ , обусловленного его малым радиусом и сравнительно большим зарядом, приближаются к свойствам соединений с атомной связью (ср. § 48).

С увеличением порядкового номера, металлические свойства рассматриваемых элементов, как и в других главных подгруппах, заметно усиливаются. Так, бор является ясно выраженным кислотообразующим элементом, окислы и гидроксиды следующих трех элементов — алюминия, галлия и индия — амфотерны, причем их основные свойства постепенно растут, а окись трехвалентного галлия имеет исключительно основной характер.

В практическом отношении наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий. Остальные элементы принадлежат к числу редких и сколько-нибудь значительных применений не имеют.

**215. Бор (Boracium) B = 10,8.** Бор довольно мало распространен в природе и встречается почти исключительно в виде кислородных соединений.

Главными природными соединениями бора являются борная кислота  $H_3BO_3$  и различные соли борных кислот, из которых наиболее известна бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Борная кислота содержится в воде некоторых горячих источников. В Италии борная кислота выделяется вместе с водяными парами из трещин земли в вулканических местностях. Большие количества буры содержат многие озера Калифорнии. Изредка встречаются отложения солей борных кислот и в других местах.

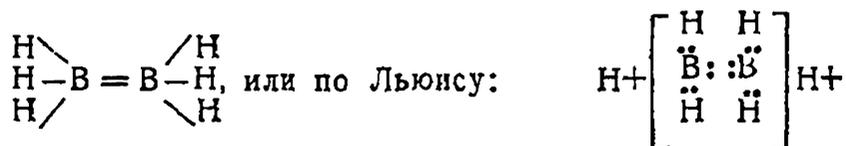
В СССР крупные месторождения борных руд с высоким содержанием бора были открыты в 1934 г. в Индерском районе Казахской ССР. Разработка этих месторождений вполне обеспечивает нашу промышленность борным сырьем. Кроме того, на Кавказе близ Пятигорска имеются довольно мощные залежи минерала даголита  $CaHBSiO_5$ , содержащего около 6% бора. В небольших количествах бор в виде буры содержится также в сопочных глинах Таманского и Керченского полуостровов.

Хотя бор помещается в III группе периодической системы, однако он обнаруживает больше всего сходства не с другими членами III группы, а с находящимся в IV группе кремнием. Это сходство распространяется как на свободный элемент, так и на его соединения.

Аналогично кремнию свободный бор получается восстановлением борного ангидрида  $B_2O_3$  натрием или магнием. При этих условиях бор выделяется в виде аморфного порошка бурого цвета, имеющего уд. вес 1,73 и плавящегося около  $2300^\circ$ . Путем кри-



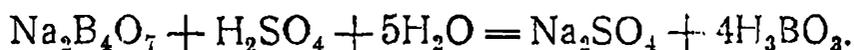
объясняется наличием в их молекулах двойной связи между атомами бора. Поэтому простейшему бороводороду  $B_2H_6$  приписывают следующее строение:



Из последней формулы видно, что только 4 атома водорода могут быть связаны с бором ковалентно (атомной связью); для остающихся двух атомов не хватает электронов. Эти два атома водорода, лишившись электронов, превращаются в положительно заряженные ионы, которые притягиваются электростатически к радикалу  $B_2H_4$ . Будучи таким образом связаны с радикалом  $B_2H_4$  ионной связью, они придают всему бороводороду характер двухосновной кислоты. И действительно, при взаимодействии  $B_2H_6$  с аммиаком получается солеобразное соединение  $(NH_4)_2B_2H_4$ . Аналогичные соединения образуются и при действии щелочей, но они сейчас же разлагаются выделяющейся при реакции водою. Подобным же образом и в других бороводородах часть атомов водорода связана с бором ионной связью, вследствие чего все бороводороды обладают кислотными свойствами (способностью к солеобразованию).

В практическом отношении самыми важными соединениями бора являются борная кислота и бура.

*Борная кислота*  $H_3BO_3$  представляет белое кристаллическое вещество, блестящие чешуйки которого довольно легко растворяются в горячей воде. Борная кислота легко может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор буры:



При охлаждении раствора борная кислота выкристаллизовывается, так как в холодной воде она мало растворима.

Борная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот ( $K = 6,4 \cdot 10^{-10}$ ).

При нагревании борная кислота теряет воду, переходя сперва в *метаборную* кислоту  $HBO_2$ , а затем в *тетраборную*  $H_2B_4O_7$  и, наконец, в *борный ангидрид*  $B_2O_3$ . При растворении в воде все эти вещества снова переходят в борную кислоту.

Применяется борная кислота как антисептическое средство в медицине и при изготовлении консервов, а также при дублении кож, приготовлении некоторых красок и эмалей.

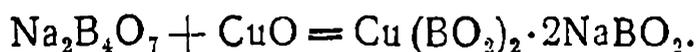
Соли борной кислоты — бораты большей частью производятся не от нормальной (ортоборной) кислоты  $H_3BO_3$ , а от тетраборной  $H_2B_4O_7$  и других более бедных содержанием воды кислот, большинство которых в свободном состоянии неизвестно. В водных растворах соли борной кислоты очень сильно гидролизуются.

*Бура*  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  образует большие бесцветные, прозрачные кристаллы, легко выветривающиеся с поверхности в сухом воздухе. Она получается при взаимодействии борной кислоты с едким натром:



При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и затем плавится в прозрачную стекловидную массу. Расплавленная бура растворяет окислы различных металлов с образованием двойных

солей метаборной кислоты, из которых многие окрашены в характерные цвета; например:



Этим свойством буры пользуются в аналитической химии для открытия некоторых металлов, сплавляя в ушке платиновой проволоки буру с исследуемыми веществами и получая характерно окрашенные шарики — «перлы» буры.

Бура широко применяется при производстве легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий и особенно для железной посуды (эмаль); кроме того, она идет на приготовление специальных сортов стекла, стойких при различных температурах (стёкло для химической посуды, ламповое стекло). На растворении окислов металлов основано применение буры при спаивании металлов. Так как спаивать можно только чистые поверхности металлов, то для удаления окислов место спайки посыпают бурой, кладут на него припой и нагревают. Бура растворяет окислы, и припой хорошо пристает к поверхности металла.

**217. Алюминий (Aluminium) Al = 27.** Алюминий — самый распространенный из металлов в природе. Он составляет 7,3% всей земной коры, входит в состав глины, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Важнейшими алюминиевыми рудами являются минералы криолит  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  и боксит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В СССР богатые месторождения боксита имеются на Урале, в Башкирской АССР и Казахской ССР.

Несмотря на свое распространение в природе алюминий до конца прошлого столетия принадлежал к числу редких металлов и ценился очень дорого. Впервые алюминий был получен Велером в 1827 г. действием металлического калия на хлорид алюминия. Затем до конца 80-х годов прошлого столетия его добывали путем выделения металлическим натрием из расплавленной двойной соли  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ . При таких условиях получение алюминия обходилось, конечно, очень дорого, например в 50-х годах прошлого столетия 1 кг алюминия стоил еще около 500 руб.

С открытием электролитического способа получения алюминия (1886 г.) и применением этого способа в заводском масштабе цена на алюминий стала быстро падать: перед мировой войной 1914—1918 гг. 1 кг алюминия стоил уже около 1 руб.

В настоящее время металлический алюминий получается в громадных количествах электролизом расплавленной окиси алю-

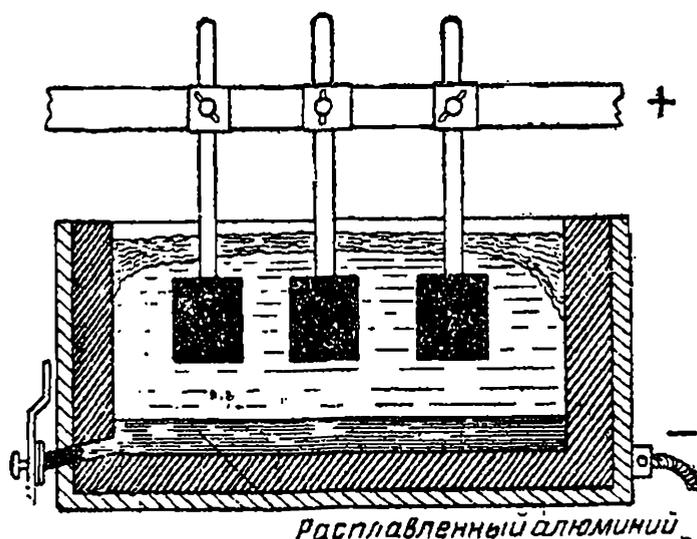


Рис. 159. Схема установки для выплавки алюминия.

миния. На рис. 159 изображена служащая для этой цели установка. Она состоит из железного ящика, выложенного изнутри графитом. Дно ящика служит катодом, а анодом являются несколько угольных пластин, соединенных общей оправой. Ящик наполняют смесью окиси алюминия, получаемой прокаливанием и очисткой природного боксита, с криолитом. Прибавление криолита необходимо для понижения температуры плавления, так как чистая окись алюминия очень тугоплавка. При включении тока криолит плавится и растворяет в себе окись алюминия, которая и подвергается электролизу. Процесс ведется при температуре около  $1000^{\circ}$  и силе тока около 20 000 А. У катода разряжаются ионы алюминия, у анода — ионы кислорода. Выделяющийся алюминий собирается на дне печи, откуда время от времени выпускается. По мере его выделения в сплав прибавляют новые порции окиси алюминия.

По темпам роста продукции алюминию принадлежит одно из первых мест среди металлов. Мировая добыча алюминия, которая еще в 1900 г. едва составляла 8 тыс. т, в 1938 г. достигла 523 тыс. т (без СССР), а в 1942 г. — 1500 тыс. т; из них в США было выработано 453 тыс. т, в Германии — 400 тыс. т, в Канаде — 300 тыс. т.

В СССР первый алюминиевый завод был пущен в ход в 1932 г. Через 2 года после этого вступил в строй второй завод, а уже в 1935 г. СССР занял по размерам производства алюминия третье место в мире.

Алюминий представляет собой серебристо-белый легкий металл уд. веса 2,7, плавящийся при  $658^{\circ}$ . Он обладает большой тягучестью и сопротивлением разрыву, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

При обыкновенной температуре алюминий не изменяется на воздухе, но лишь потому, что быстро покрывается тонким, плотным слоем окиси, предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Уничтожение этого слоя, например путем амальгамирования алюминия, вызывает быстрое окисление его, сопровождающееся довольно сильным разогреванием (стр. 454).

Нормальный потенциал алюминия равен  $-1,3$  V. Несмотря на это алюминий не вытесняет водород из воды вследствие образования на его поверхности плотного, чрезвычайно трудно растворимого слоя гидроокиси алюминия (ср. с цинком § 211). Амальгамированный алюминий энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Разведенная соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Так же легко растворяется алюминий и в щелочах с образованием алюминатов — соединений, аналогичных цинкатам. Напротив, холодная азотная кислота не только не растворяет алюминий, но делает его «пассивным», после чего он не растворяется и в разведенных серной и соляной кислотах. При-

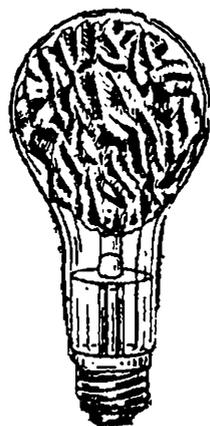


Рис. 160. Бездымная фотографическая вспышка.

чина этой пассивности, наблюдаемой также у некоторых других металлов после обработки их азотной кислотой, до сих пор точно не выяснена.

Если порошок алюминия или тонкую алюминиевую фольгу сильно нагреть в одном месте, то они воспламеняются и сгорают ослепительно белым пламенем, образуя окись алюминия. Горение происходит чрезвычайно быстро; например, тонкий листок алюминия сгорает в 0,01 сек. Это свойство алюминия используется в настоящее время для бездымной фотографической вспышки при помощи особой электрической лампочки, наполненной тонкой алюминиевой фольгой и кислородом (рис. 160). В лампу помещают легко загорающуюся проволоку, которая при включении тока и зажигает алюминий.

Ввиду своей легкости и сравнительной устойчивости в отношении коррозии алюминий получил чрезвычайно широкое применение. Главными потребителями его являются авиа- и автопромышленность, где алюминий применяется в виде различных легких сплавов. Прибавка небольших количеств других металлов, не изменяя сколько-нибудь значительно вес алюминия, очень повышает его прочность. Наиболее важным из таких сплавов является дуралюмин, содержащий около 95% алюминия, 4% меди, 0,5% магния и 0,5% марганца. В электротехнической промышленности алюминий постепенно начинает вытеснять медь как материал для проводов. Хотя электропроводность алюминия составляет около 60% электропроводности меди, но это понижение компенсируется легкостью алюминия, позволяющей делать провода более толстыми: при доведении до одинаковой электропроводности алюминиевый провод весит вдвое меньше медного.

В виде тонкого порошка алюминий применяется в качестве краски для покрытия железа, хорошо предохраняющей его от коррозии, в качестве литографской краски, а также для составления некоторых взрывчатых смесей, например аммонала (см. стр. 344). Грубозернистый порошок алюминия применяется для восстановления многих металлов по способу Гольдшмидта, для осветительных ракет и для изготовления термита (стр. 458). Тонкая алюминиевая фольга служит для упаковки шоколада, конфет и других кондитерских изделий. Наконец, общеизвестно широкое применение алюминия для изготовления различных предметов домашнего обихода — кастрюль, ложек и т. п.

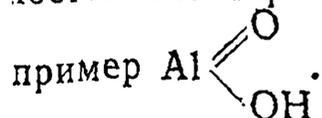
Алюминий образует только один окисел  $Al_2O_3$  и во всех своих соединениях трехвалентен.

*Окись алюминия*  $Al_2O_3$ , называемая также глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал корунд. По твердости корунд занимает второе место после алмаза. Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные в красный или синий цвет, представляют драгоценные камни рубины и сапфиры.

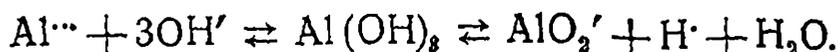
Теперь получают рубины искусственно, сплавляя глинозем в электрической печи, но они идут не столько для украшений, сколько для технических целей, например для подшипников быстро вращающихся частей машин, для камней в часах и т. п.

Из непрозрачных кристаллов корунда, содержащих большое количество примесей, состоит обыкновенный наждак.

Гидрат окиси алюминия  $Al(OH)_3$  выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы алюминиевых солей и легко переходит в коллоидное состояние. При нагревании  $Al(OH)_3$  постепенно теряет воду, образуя более бедные водою гидраты, на-



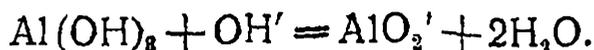
Гидрат окиси алюминия — типичная амфотерная гидроокись, диссоциирующая в растворе по схеме:



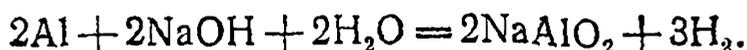
Поэтому, подобно гидрату окиси цинка, он растворяется как в кислотах, так и в щелочах. В последнем случае получаются соли, называемые алуминатами и обычно являющиеся производными металалюминиевой кислоты  $HAIO_2$ :



или в ионной форме:

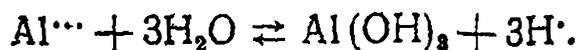


Алуминаты получают также при растворении металлического алюминия в щелочах:



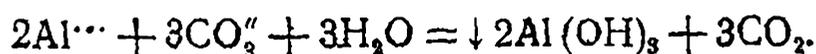
Реакция протёкает аналогично растворению цинка в щелочах (§ 211).

Как слабое основание гидрат окиси алюминия образует с сильными кислотами соли, которые сильно гидролизованы в водных растворах и показывают кислую реакцию:

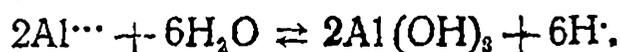


Если раствор алюминиевой соли подвергнуть диализу, то благодаря постепенному удалению кислоты можно разложить всю соль. Выделяющийся гидрат окиси алюминия переходит при этом в коллоидный раствор.

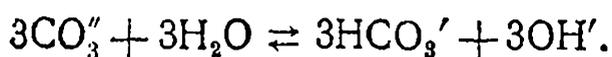
Со слабыми кислотами гидрат окиси алюминия или совсем не дает солей или образует основные соли. Так, например, при действии соды на раствор алюминиевой соли вместо карбоната алюминия получается гидрат окиси алюминия:



Течение реакции можно представить себе следующим образом. Вследствие гидролиза в водных растворах алюминиевых солей устанавливается равновесие:



В свою очередь, в растворе соды по той же причине имеется равновесие:



При сливании растворов ионы  $\text{H}'$  связываются с ионами  $\text{OH}'$  и  $\text{HCO}_3'$  в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а последние разлагаются на воду и углекислый газ. Благодаря этому оба равновесия непрерывно смещаются вправо и в конце концов весь алюминий выпадает в осадок в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Из солей алюминия необходимо отметить следующие:

1. *Хлорид алюминия*  $\text{AlCl}_3$ . Безводный хлорид алюминия получается прямым действием хлора на алюминий. Он широко применяется в качестве катализатора при различных органических синтезах. В воде хлорид алюминия растворяется с большим выделением тепла. При выпаривании раствора происходит гидролиз, выделяется хлористый водород и получается гидрат окиси алюминия. Если выпаривание вести в присутствии избытка соляной кислоты, то можно получить кристаллы  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

2. *Сульфат алюминия*  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  получается при действии горячей серной кислоты на глинозем или на чистую глину (каолин). Применяется в писчебумажном производстве при проклейке бумаги, а также для очистки воды (§ 170).

3. *Алюминиевые квасцы*  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — наиболее важная в техническом отношении соль алюминия. Применяется в больших количествах для дубления кож и в красильном деле в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. В последнем случае действие её основано на том, что образующийся вследствие гидролиза  $\text{Al}(\text{OH})_3$  отлагается в волокнах ткани в мелкодисперсном состоянии и, адсорбируя краситель, прочно удерживает его на волокне.

4. *Ультрамарин* представляет собой общеизвестную синюю краску, которая в виде порошка употребляется в качестве «синьки» для белья. По химическому составу — это продукт присоединения  $\text{Na}_2\text{S}_3$  к алюмосиликату  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ . Получается путем нагревания смеси глины, серы и соды с небольшим количеством сахара.

218. **Подгруппа галлия.** Относящиеся к этой подгруппе элементы — галлий, индий и таллий характеризуются наличием 3-х электронов в наружной оболочке атома и 18 — в предыдущей. Так же как у алюминия, металлические свойства выражены у них довольно слабо, хотя несколько усиливаются с возрастанием порядкового номера.

Все три элемента принадлежат к числу редких и в скольконибудь значительных количествах не встречаются.

В свободном состоянии галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые мягкие металлы с низкими точками плавления. (Галлий плавится уже при  $29,8^\circ$ , индий при  $154^\circ$  и таллий при  $302^\circ$ ). На воздухе они довольно устойчивы, воду не разлагают, но легко растворяются в кислотах, а галлий и индий — также и в щелочах. Кроме максимальной валентности 3 они могут проявлять и более низкие степени валентности. В частности для таллия характерны соединения, где он одновалентен.

Окислы и гидроокиси трехвалентных галлия и индия амфотерны, гидроокись же галлия  $Tl(OH)_3$  обладает только основными свойствами.

Очень интересны соединения одновалентного галлия, с одной стороны, сходные с соединениями щелочных металлов, с другой — с соединениями серебра. Так, например, закись галлия  $Tl_2O$  энергично соединяется с водой, образуя гидрат  $TlOH$  — сильное основание, легко растворимое в воде. Большинство солей одновалентного галлия легко растворимы, но соли галогеноводородных кислот, наоборот, почти не растворимы и подобно солям серебра отличаются светочувствительностью.

Практические применения элементов подгруппы галлия очень ограничены. Металлическим галлием пользуются в последнее время для наполнения кварцевых термометров, служащих для измерения высоких температур. Так как галлий плавится при  $29,8^\circ$ , а закипает только около  $2300^\circ$ , то такие термометры позволяют измерять температуры до  $1000^\circ$  и выше, что невозможно при употреблении ртутных термометров. Соединения галлия применяются в медицине, а также при производстве оптических стекол.

### ПОДГРУППА СКАНДИЯ

Таблица 53

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	9	2			
Скандий . .	Sc	45,10	21	2	8	9	2			
Иттрий . .	Y	88,92	39	2	8	18	9	2		
Лантан . . .	La	138,92	57	2	8	18	18	9	2	
Актиний . .	Ac	227	89	2	8	18	32	18	9	2

**219. Общая характеристика подгруппы скандия.** К подгруппе скандия кроме указанных в табл. 53 элементов относятся еще элементы порядковых номеров 58—71, помещающиеся в одной клетке с лантаном и называемые элементами редких земель или лантанидами.

Все элементы подгруппы скандия, в том числе и лантаниды (см. табл. 40 на стр. 424), содержат 2 электрона в наружном слое атома и 9 в предыдущем. Поэтому можно ожидать, что, вступая в соединения, они склонны будут отдавать кроме двух наружных электронов еще один электрон из недостроенного предпоследнего слоя. Действительно, их максимальная валентность, как правило, равна 3. Однако церий, кроме того, образует ряд производных, в которых он четырехвалентен. Известны также окислы четырехвалентных празеодима и тербия, но они довольно неустойчивы.

В природе описываемые элементы мало распространены и обычно встречаются в тесной смеси друг с другом, а также с элементами IV группы — цирконием, гафнием и торием. Одним из главных источников их получения служит минерал монацит,

представляющий собой смесь фосфатов церия, лантана и др. В СССР довольно богатые месторождения монацита имеются на Урале. Выделение из него отдельных элементов является очень сложной задачей ввиду большого сходства в их свойствах. Особенно трудно поддаются разделению лантаниды. До сих пор лишь немногие из них получены в чистом виде (La, Ce), а некоторые вообще мало изучены.

В свободном состоянии элементы подгруппы скандия представляют собой металлы с высокими точками плавления. Металлические свойства выражены у них значительно резче, чем в подгруппе галлия. Они разлагают воду при обыкновенной температуре или при нагревании и легко растворяются в разведенных кислотах. С водородом некоторые из них образуют гидриды (например  $\text{LaH}_3$ ). За исключением церия остальные из наиболее изученных элементов этой подгруппы во всех соединениях трехвалентны. Их окислы и гидроокиси проявляют исключительно основные свойства. Соли почти не подвергаются гидролизу.

Все элементы подгруппы скандия дают характерные линейчатые спектры, которые являются единственным средством точного установления индивидуальности каждого из них.

Техническое применение имеет пока почти один только церий. Нитрат церия употребляется при изготовлении газокалильных сеток, содержащих около 2% окиси церия и 98% окиси тория. Соли церия иногда используются для окраски стекла и фарфора. Сплав, состоящий из 30% железа и 70% церия вместе с другими элементами редких земель, применяется при изготовлении «кремней» для зажигалок, так как при трении о шероховатую стальную поверхность дает искры, зажигающие смоченный бензином фитилек.

---

ГЛАВА XXIV

МЕТАЛЛЫ IV и V ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Таблица 54

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
				2	8	18	4		
Германий . . .	Ge	72,60	32	2	8	18	4		
Олово . . . .	Sn	118,70	50	2	8	18	18	4	
Свинец . . . .	Pb	207,21	82	2	8	18	32	18	4

220. **Общая характеристика подгруппы германия.** Элементы германий, олово и свинец являются ближайшими аналогами типичных элементов IV группы — углерода и кремния, уже рассмотренных нами раньше, и образуют вместе с ними главную подгруппу IV группы, или группу углерода. Все 5 элементов группы углерода, имея в наружном слое атома 4 электрона, могут не только отдавать их, но и присоединять к себе недостающее до 8 число электронов, что, вообще говоря, характерно для металлоидов. Однако у членов подгруппы германия, в связи с наличием 18 электронов в предпоследнем слое атома и значительным увеличением атомных радиусов, склонность к присоединению электронов выражена весьма слабо; хотя подобно углероду и кремнию они тоже образуют газообразные соединения с водородом, но последние очень неустойчивы. Наоборот, отдача электронов происходит довольно легко и тем легче, чем выше порядковый номер элемента. Поэтому уже у германия металлоидные и металлические свойства выражены почти одинаково, у олова же и свинца последние явно преобладают. В частности олово и свинец по своим физическим свойствам — типичные металлы и только в химических соединениях проявляется ещё их металлоидный характер.

Как уже было указано в гл. XVII, все элементы группы углерода наряду с максимальной положительной валентностью +4 проявляют также валентность +2. Но в то время как для углерода и кремния соединения, в которых они двухвалентны (CO и SiO), не характерны и мало устойчивы, у членов подгруппы германия тенденция к проявлению себя в качестве двухвалентных элементов усиливается: у олова устойчивость двух- и четырех-

валентного состояний приблизительно одинакова, у свинца же двухвалентное состояние преобладает над четырехвалентным.

**221. Германий (Germanium) Ge = 72,6.** Германий — один из наиболее редких элементов. В промышленном масштабе он почти не добывается и применения его крайне ограничены. Поэтому, не останавливаясь подробно на его свойствах и соединениях, ограничимся лишь краткой общей характеристикой этого элемента.

Германий — серебристо-белый хрупкий металл удельного веса 5,4, плавящийся при  $958^{\circ}$ . На воздухе он не окисляется и воду не разлагает. Соляная и разведенная серная кислоты не действуют на германий, азотная — окисляет его в двуокись германия.

Окислы и гидроксиды как двух-, так и четырехвалентного германия имеют амфотерный характер. Галогенопроизводные его (например  $\text{GeCl}_4$ ) полностью разлагаются водой как галогенопроизводные металлоидов. Сернистые соединения образуют тиосоли.

С водородом германий образует газообразное соединение  $\text{GeH}_4$ , легко разлагающееся при нагревании. Известны и другие германоводороды, но они очень неустойчивы и мало изучены.

**222. Олово (Stannum) Sn = 118,7.** Олово изредка встречается в природе в самородном состоянии, обыкновенно же в виде кислородного соединения  $\text{SnO}_2$  — оловянного камня, из которого и получается посредством восстановления углем.

Самые богатые месторождения олова находятся на Малайском полуострове, Зондских островах и в Боливии, где и сконцентрирована его добыча. В СССР оловянные руды, имеющие промышленное значение, сосредоточены главным образом в Восточной Сибири, в Читинской области, в Якутской АССР и в Приморской области.

Мировая выплавка олова сильно колеблется. Достигнув в 1929 г. 197,6 тыс. т, она резко упала в 1932 г. (до 96,7 тыс. т), затем в 1937 г. снова достигла уровня 1929 г. и в 1940 г. составляла около 230 тыс. т.

Хотя олово не принадлежит к числу широко распространенных металлов, но вследствие легкости, с которой оно выплавляется из руд, стало известно человеку со времен глубокой древности; в виде бронзы (сплава с медью) им пользовались уже в самом начале культурной жизни человечества (бронзовый век).

В свободном состоянии олово — серебристо-белый мягкий металл уд. веса 7,3, плавящийся при  $232^{\circ}$  и обладающий ясно выраженным кристаллическим строением. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, вероятно вследствие трения отдельных кристаллов друг о друга. Ввиду своей мягкости и тягучести олово легко прокатывается в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или станиоленом.

Кроме обыкновенного белого олова, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует еще другое видоизменение олова, представляющее собой серый кристаллический порошок уд. веса 5,7. Уже давно были известны случаи, когда на оловянных предметах, долго остававшихся на сильном морозе, появлялись серые пятна. Это явление получило название оловянной чумы. Впоследствии было установлено, что обыкновенное олово устойчиво только при температуре выше  $18^{\circ}$ ; ниже этой температуры оно может превращаться в серое олово. Чем ниже темпера-

тура, тем быстрее идет превращение. При нагревании серое олово снова переходит в белое.

Если нагреть олово выше  $161^{\circ}$ , то оно переходит в третью, (ромбическую) модификацию. В таком виде оно очень хрупко, легко толчется в порошок, а при падении с небольшой высоты разбивается на мелкие куски.

На воздухе олово при обыкновенной температуре не окисляется, но в расплавленном виде постепенно превращается в двуокись олова  $\text{SnO}_2$ . Вода не действует на олово. Разведенные кислоты действуют на него очень медленно, что обусловливается незначительной разницей нормальных потенциалов олова и водорода (см. ряд напряжений). Легче всего растворяется олово в концентрированной соляной кислоте.

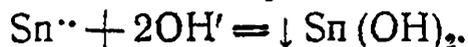
Очень энергично реагирует олово также и с концентрированной азотной кислотой, превращающей его в белый, нерастворимый в воде порошок — так называемую  $\beta$ -оловянную кислоту (см. ниже).

Ввиду устойчивости олова по отношению к воздуху и воде им пользуются для покрытия других металлов, как-то: меди, железа (так называемое «лужение»). Около половины всего добываемого олова идет на изготовление белой жести, т. е. листового железа, покрытого оловом. Большое практическое значение имеют также многие сплавы олова, например бронза, баббиты и др. Наконец, олово как в чистом виде, так и в сплавах со свинцом широко применяется для паяния.

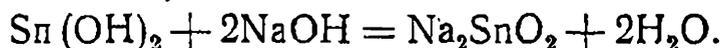
Олово образует два окисла — окись олова  $\text{SnO}$  и двуокись олова  $\text{SnO}_2$  (иногда первый окисел называют закисью и тогда второй — окисью). Соответственно этим двум окислам известны и два ряда соединений олова. В первом из них олово двухвалентно и проявляет себя, главным образом, как металл, во втором — четырехвалентно и приближается по свойствам к металлоидам.

**Соединения двухвалентного олова.** *Окись олова*  $\text{SnO}$  — темнубурый порошок, образующийся при нагревании олова с ограниченным количеством воздуха или при разложении гидрата окиси олова  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  в атмосфере углекислого газа.

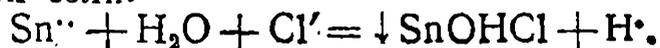
*Гидрат окиси олова*  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли двухвалентного олова:



Гидрат окиси олова — амфотерное соединение. Он легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием солей, называемых **станнитами**:



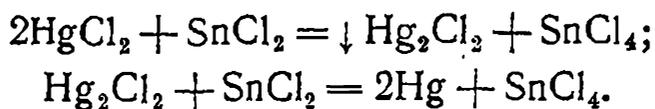
*Хлорид олова (II)*, или *дихлорид олова* (хлористое олово)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получается при растворении олова в соляной кислоте. Образует бесцветные кристаллы с двумя молекулами кристаллизационной воды. При нагревании или сильном разбавлении раствора  $\text{SnCl}_2$  водой происходит частичный гидролиз с образованием осадка основной соли:



Дихлорид олова является энергичным восстановителем. Так, например, трихлорид железа  $\text{FeCl}_3$  восстанавливается им в дихлорид железа  $\text{FeCl}_2$ :



При действии дихлорида олова на раствор сулемы образуется белый осадок каломели, а в случае избытка  $\text{SnCl}_2$  восстановление идет еще дальше, и получается металлическая ртуть:



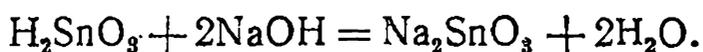
Соединения четырехвалентного олова. *Двуокись олова*  $\text{SnO}_2$ . Встречается в природе в виде оловянного камня — важнейшей руды олова. Искусственно может быть получена сжиганием металла на воздухе или окислением его азотной кислотой с последующим прокаливанием полученного продукта. Применяется для приготовления различных белых глазурей и эмалей.

*Оловянные кислоты.* Гидраты двуокиси олова носят название оловянных кислот и известны в двух модификациях: в виде  $\alpha$ -оловянной кислоты и в виде  $\beta$ -оловянной кислоты.  $\alpha$ -Оловянная кислота  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  может быть получена действием аммиака на раствор тетрахлорида олова  $\text{SnCl}_4$  в виде объемистого белого осадка, образование которого обычно выражают уравнением:



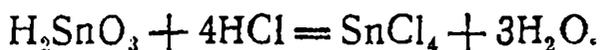
При высушивании осадок постепенно теряет воду, пока не останется чистая двуокись олова. Таким образом никакой кислоты определенного состава не удастся получить, подобно тому, как это имеет место у кремневых кислот. Поэтому приведенная выше формула  $\alpha$ -оловянной кислоты является лишь простейшей из возможных; правильнее было бы изобразить ее состав формулой  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

$\alpha$ -Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, называемые *станнатами*:



Станнат натрия кристаллизуется с 3 молекулами воды и применяется в качестве протравы в красильном деле.

Кислоты также растворяют  $\alpha$ -оловянную кислоту с образованием солей четырехвалентного олова, например:



$\beta$ -Оловянная кислота получается в виде белого порошка при действии концентрированной азотной кислоты на олово. Состав ее является столь же неопределенным, как и у  $\alpha$ -оловянной кислоты. В отличие от  $\alpha$ -оловянной кислоты она не растворяется ни в кислотах, ни в растворах щелочей. Но путем сплавления со щелочами можно перевести ее в раствор в виде станната.

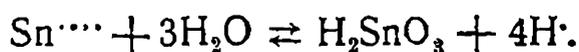
$\alpha$ -Оловянная кислота при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно тоже переходит в  $\beta$ -оловянную кислоту.

Если обработать  $\beta$ -оловянную кислоту небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, а затем прибавить много воды, то происходит кажущееся растворение  $\beta$ -оловянной кислоты. В действительности получается коллоидный раствор (золь)  $\beta$ -оловянной кислоты вследствие пептизации ее соляной кислотой. Прибавление к раствору концентрированной соляной кислоты вызывает коагуляцию золя.

**Хлорид олова (IV) или тетрахлорид олова** (хлорное олово)  $\text{SnCl}_4$  представляет собой жидкость, сильно дымящую на воздухе; темп. кип. ее  $114^\circ$ . Образуется при действии хлора на металлическое олово или на дихлорид олова. В технике получается, главным образом, путем обработки отходов белой жести (старых жестянок) хлором.

Хотя тетрахлорид олова похож по некоторым свойствам на хлористые соединения металлоидов, однако он растворяется в воде без заметного разложения и может быть выделен из раствора в виде различных кристаллогидратов, например  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

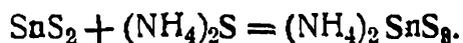
В разведенных водных растворах  $\text{SnCl}_4$  подвергается сильному гидролитическому расщеплению, которое можно выразить уравнением:



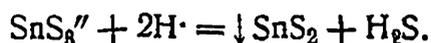
Образующаяся при этом оловянная кислота дает коллоидный раствор.

**Сульфиды олова.** При действии сероводорода на раствор  $\text{SnCl}_2$  получается бурый осадок *сульфида олова* (II)  $\text{SnS}$ . Из раствора  $\text{SnCl}_4$  при тех же условиях выпадает желтый осадок *дисульфида олова*  $\text{SnS}_2$ . Последнее соединение может быть получено также сухим путем, например нагреванием оловянных опилок с серой и нашатырем. Приготовленный по этому способу дисульфид имеет вид золотисто-желтых чешуек и под названием «сусального золота» употребляется для позолоты дерева.

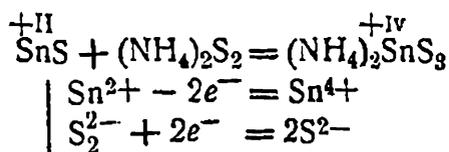
Дисульфид олова растворяется в сернистых щелочах и в растворе сульфида аммония, причем получают легко растворимые соли *тиооловянной кислоты*  $\text{H}_2\text{SnS}_3$ :



Свободная тиооловянная кислота (как и соответствующие тиокислоты мышьяка и сурьмы) неизвестна. При действии кислот на ее соли выделяется сероводород и снова получается дисульфид олова:



Сульфид олова (II) не растворяется в сернистых щелочах, так как тиосолей, отвечающих двухвалентному олову, не существует. Но многосернистые щелочи растворяют его с образованием солей тиооловянной кислоты:



**Олововодород**  $\text{SnH}_4$ . Существование этого соединения было впервые доказано в 1919 г. Панетом, который получил его в виде примеси к водороду, действуя соляной кислотой на сплав

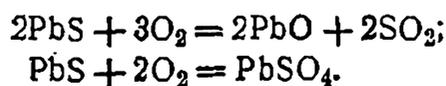
магния с оловом. Это — бесцветный, очень ядовитый газ, сгущающийся в жидкость при  $-52^{\circ}$  и постепенно разлагающийся сам собой при обыкновенной температуре на олово и водород.

**223. Свинец (Plumbum) Pb = 207,2.** Свинец встречается в природе в виде различных соединений. Наиболее важная руда, из которой добывается свинец, — свинцовый блеск PbS.

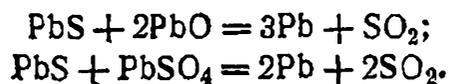
Почти  $\frac{3}{4}$  мировых запасов свинца сосредоточены в 5 государствах: Австралии, США, Канаде, Италии и Германии. В СССР главные месторождения свинца находятся в Казахстане. Кроме Казахстана свинцовые руды имеются в Восточной Сибири (в Читинской и Приморской областях), в Сев. Осетии, на Алтае и в других местах.

Получение свинца из свинцового блеска можно вести обычным способом, обжигая руду для превращения ее в окись свинца и затем восстанавливая полученную смесь свинца углем.

Существует и другой способ восстановления свинца из руды, при котором обходятся совсем без угля. Для этого руду сперва подвергают неполному обжиганию, умеренно нагревая ее в специальных печах при доступе воздуха так, чтобы только часть PbS окислилась. При этом происходят следующие реакции:

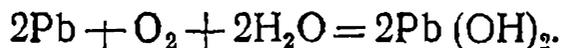


Затем, продолжая нагревание, доступ воздуха прекращают. Оставшийся неизменным сульфид свинца реагирует теперь с образовавшимися окисью свинца и сульфатом свинца, переходя в металлический свинец:



Свинец — голубовато-белый тяжелый металл уд. веса 11,34. Он очень мягок, легко режется ножом и плавится при  $327^{\circ}$ . На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем окиси, защищающим его от дальнейшего окисления.

В ряду напряжений свинец стоит непосредственно перед водородом. Его нормальный потенциал равняется  $-0,13$  V. Вода сама по себе не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроокиси свинца:

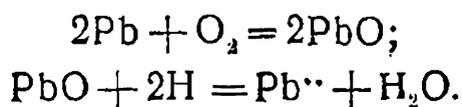


Однако при соприкосновении с жесткой водой свинец покрывается защитной пленкой нерастворимых солей (главным образом сульфата и основного карбоната свинца), препятствующей дальнейшему действию воды и образованию  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

Так как все растворимые соединения свинца ядовиты, то свинцовыми трубами можно безопасно пользоваться для подачи питьевой воды только в том случае, когда вода жесткая.

Разведенные соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец вследствие малой растворимости соответствующих свинцовых солей. Легко растворяется свинец в азотной кислоте. Органические кислоты, особенно уксусная, также растворяют сви-

нец в присутствии кислорода воздуха. Процесс протекает аналогично растворению меди (стр. 483):



Свинец растворяется также в щелочах с образованием п л у м б и т о в (см. ниже).

Свинец имеет очень много применений. Главными потребителями свинца являются кабельная и аккумуляторная промышленности, где он идет на изготовление покрышек для кабелей и пластин для аккумуляторов. На сернокислотных заводах из свинца изготавливают камеры, кожухи башен, змеевики холодильников и другие ответственные части аппаратуры. В значительных количествах расходуется свинец для изготовления боеприпасов — пулеметных и шрапнельных пуль, а также для выделки дроби. Свинец входит также в состав многих сплавов, как, например, баббитов, типографского сплава (гарта), паяльного металла и др.

По размерам потребления свинец занимает примерно одно место с цинком. Мировая выплавка его достигала в 1929 г. 1,8 млн. т. В годы кризиса она резко упала (до 1,13 млн. т в 1932 г.), затем снова стала повышаться, однако и в 1940 г. еще не достигла уровня 1929 г., составив всего 1,7 млн. т. Главным производителем свинца являются США.

В своих соединениях свинец является, главным образом, положительно двухвалентным металлом. Однако подобно другим элементам подгруппы германия он может быть в них и положительно четырехвалентным, но такие соединения у свинца значительно менее устойчивы, чем у его гомологов.

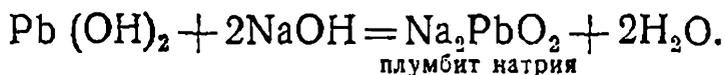
Доказана также возможность образования летучего соединения свинца с водородом  $\text{PbH}_4$ , еще менее устойчивого, чем  $\text{SnH}_4$ , в котором свинец является электроотрицательной составной частью. *Свинцововодород* получен в ничтожных количествах Пянетом в 1920 г.

Свинец образует два простых окисла  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$ , отвечающих его двух- и четырехвалентному состоянию, и два смешанных окисла  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , в которых одновременно проявляются обе степени валентности свинца. Кроме них известно еще очень неустойчивое соединение свинца с кислородом  $\text{Pb}_2\text{O}$  (закись свинца).

**Соединения двухвалентного свинца.** *Окись свинца*  $\text{PbO}$  получается при нагревании расплавленного свинца на воздухе в виде желтого порошка. После сильного прокаливании она приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется г л е т о м.

Окись свинца имеет разнообразное применение в технике: из нее получают другие соединения свинца, она служит для заполнения ячеек в аккумуляторных пластинах, применяется при выработке некоторых сортов стекла и т. п.

*Гидрат окиси свинца*  $Pb(OH)_2$  образуется при действии щелочей на растворимые соли двухвалентного свинца. Он имеет амфотерный характер и в кислотах растворяется с образованием солей двухвалентного свинца, а в щелочах с образованием солей, называемых **п л у м б и т а м и**:



Из солей двухвалентного свинца отмѣтим следующие:

1. *Хлорид свинца (II)*  $PbCl_2$  получается в виде белого осадка при действии на растворы свинцовых солей соляной кислоты или растворимых хлоридов. Он мало растворим в холодной воде, но довольно значительно растворяется в горячей воде.

2. *Иодид свинца (II)*  $PbI_2$  выпадает в виде желтого осадка из растворов свинцовых солей при введении в них ионов  $I'$ . В холодной воде практически не растворим, но довольно хорошо растворяется в горячей воде, образуя бесцветный раствор. При охлаждении последнего иодид свинца выделяется в виде блестящих золотисто-желтых кристалликов.

3. *Ацетат свинца (II)*  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  — одна из немногих легко растворимых солей свинца, широко применяемая в лабораторной практике. Ввиду его интенсивного сладкого вкуса ацетат свинца называется также **с в и н ц о в ы м с а х а р о м**. В технике он применяется при крашении тканей и как исходный материал для получения других соединений свинца.

4. *Основной карбонат свинца (II)*  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  осаждается из растворов свинцовых солей при действии соды. Под названием **с в и н ц о в ы х б е л и л** широко применяется как белая масляная краска, обладающая высокой кроющей способностью. Недостаток этой краски заключается в том, что от действия сероводорода она темнеет вследствие образования черного сульфида свинца (II)  $PbS$  (причина потемнения старинных картин, писанных масляными красками).

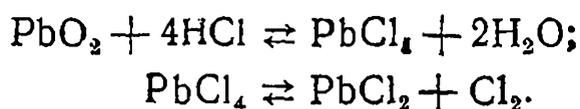
5. *Сульфид свинца (II)*  $PbS$  образуется в виде черного осадка при действии сероводорода на соли свинца. Поэтому бумажка, смоченная раствором свинцовой соли, быстро темнеет, если в воздухе присутствуют даже незначительные количества сероводорода, чем часто пользуются для обнаружения последнего. В природе  $PbS$  встречается в больших количествах в виде **с в и н ц о в о г о б л е с к а**.

Так как свинец лишь с трудом может быть переведен из двухвалентного состояния в четырехвалентное, то в отличие от олова соли двухвалентного свинца не обладают восстановительными свойствами.

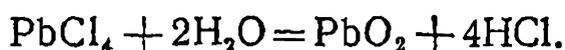
**Соединения четырехвалентного свинца.** *Двуокись свинца*  $PbO_2$  — темнубурый порошок, образующийся при действии сильных окислителей на окись свинца или соли двухвалентного свинца. В химическом отношении подобно  $SnO_2$  представляет собой амфотерный окисел с преобладанием кислотных свойств. Ему соответствуют орто- и метасвинцовая кислоты  $H_4PbO_4$  и  $H_2PbO_3$ , не существующие в свободном состоянии, но образующие довольно прочные соли. Так, например, при сплавлении двуокиси свинца

с едким кали получается калийная соль метасвинцовой кислоты, кристаллизующаяся с тремя молекулами воды,  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ .

Основные свойства двуокиси свинца проявляются в образовании очень неустойчивых солей четырехвалентного свинца. Так, при действии соляной кислоты на двуокись свинца в первый момент образуется *тетрахлорид свинца*  $PbCl_4$ , который, однако, легко отщепляет хлор, переходя в  $PbCl_2$ :



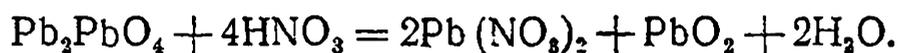
Обе реакции обратимы. Если действовать хлором на суспензию  $PbCl_2$  в соляной кислоте, то можно получить тетрахлорид свинца в виде маслянистой жидкости, застывающей при  $-15^\circ$  в кристаллическую массу. Вода полностью разлагает его на двуокись свинца и соляную кислоту:



Известен также сульфат четырехвалентного свинца  $Pb(SO_4)_2$ , разлагаемый водой аналогично  $PbCl_4$ .

*Сурик*  $Pb_3O_4$ —вещество ярко красного цвета, применяемое для приготовления обыкновенной красной масляной краски. Сурик получается при продолжительном нагревании окиси свинца на воздухе. Его можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты  $Pb_2PbO_4$ .

При нагревании с разведенной азотной кислотой сурик разлагается с выделением бурой двуокиси свинца:



Другой смешанный окисел свинца  $Pb_2O_3$  можно рассматривать как свинцовую соль метасвинцовой кислоты  $PbPbO_3$ .

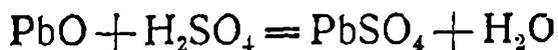
Двуокись свинца и все соединения четырехвалентного свинца ввиду их неустойчивости являются энергичными окислителями.

**224. Свинцовый аккумулятор.** На окислительных свойствах четырехвалентного свинца и его стремлении перейти в двухвалентный основано устройство и действие широко применяемых на практике свинцовых аккумуляторов.

Аккумуляторами вообще называются приборы, позволяющие накапливать электрическую энергию с тем, чтобы потом расходовать ее в нужный момент. Это накопление энергии осуществляется путем пропускания сквозь аккумулятор электрического тока, в силу чего в нем происходит химический процесс, сопровождающийся превращением электрической энергии в химическую — аккумулятор, как говорят, *заряжается*. Заряженным аккумулятором можно пользоваться как гальваническим элементом, причем та же самая реакция, которая происходила при зарядке аккумулятора, протекает в обратном направлении и накопленная в аккумуляторе

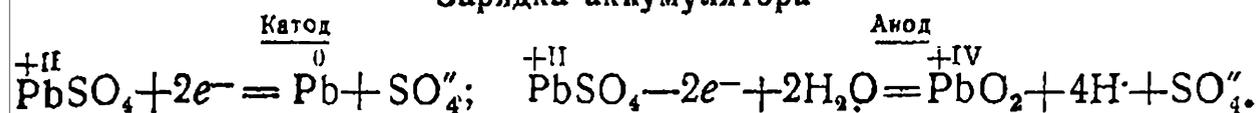
химическая энергия превращается в электрическую. По мере ее расходования аккумулятор разряжается.

Свинцовый аккумулятор состоит в простейшем случае из двух решетчатых свинцовых пластин, ячейки которых заполняются тестом из окиси свинца с водой. Пластины погружаются в прямоугольную стеклянную банку, наполненную разведенной серной кислотой уд. веса 1,15—1,20 (22—28%  $H_2SO_4$ ). Вследствие реакции

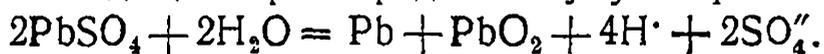


окись свинца превращается через некоторое время в сульфат свинца (II). Если теперь пропускать сквозь прибор постоянный ток, соединив одну пластину с катодом, а другую с анодом источника тока, то в аккумуляторе будут происходить следующие процессы:

#### Зарядка аккумулятора



Складывая эти два уравнения, получаем общее уравнение реакции, происходящей при зарядке аккумулятора:



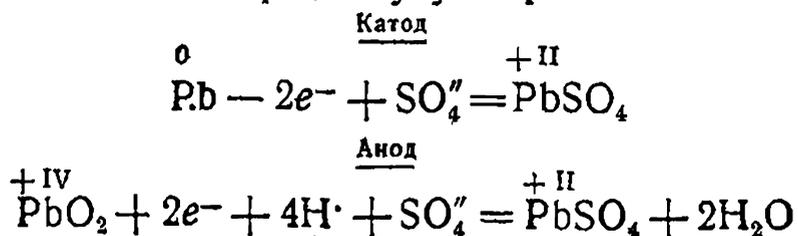
Таким образом по мере пропускания тока сульфат свинца превращается у катода в рыхлую массу металлического свинца, а у анода — в темную двуокись свинца.

Когда этот процесс закончится, — аккумулятор заряжен. Об окончании процесса можно судить по тому, что теперь начинается энергичное разложение воды: у катода выделяется водород, у анода — кислород (аккумулятор «кипит»).

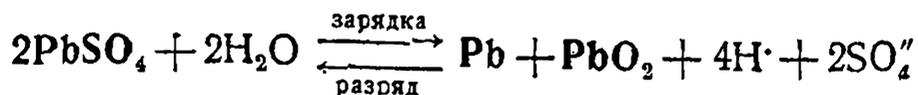
При соединении пластин заряженного аккумулятора проводником в последнем появляется ток, причем электроны перемещаются от пластины, покрытой свинцом (катод аккумулятора), к пластине, покрытой двуокисью свинца (анод аккумулятора). Возникновение тока обуславливается двумя причинами: а) стремлением металлического свинца посылать в раствор ионы  $Pb^{2+}$ , вследствие чего катодная пластинка заряжается отрицательно; б) стремлением ионов  $Pb^{4+}$ , входящих в состав  $PbO_2$ , присоединять электроны и переходить в ионы  $Pb^{2+}$ . Освобождающиеся у катода электроны переходят к аноду и там восстанавливают ионы  $Pb^{4+}$  в ионы  $Pb^{2+}$ . В результате и у катода и у анода образуются ионы  $Pb^{2+}$ , которые соединяются с находящимися в растворе ионами  $SO_4''$  в нерастворимый сульфат свинца.

Все сказанное передает следующая схема:

#### Разряд аккумулятора



Сложив написанные уравнения, нетрудно убедиться, что происходящая при разряде аккумулятора реакция обратна той, которая имела место при его зарядке. Поэтому оба процесса могут быть выражены одним уравнением:



При разряде аккумулятора концентрация серной кислоты уменьшается, так как расходуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и образуется вода. Поэтому о степени разряженности аккумулятора можно судить по удельному весу кислоты, измеряя его от времени до времени ареометром.

Напряжение свинцового аккумулятора равно 2V и при нормальной нагрузке остается почти неизменным во время его работы. Если напряжение начинает падать, то аккумулятор необходимо снова заряжать.

Свинцовые аккумуляторы играют очень важную роль в военном деле, являясь основными источниками энергии для подводных лодок. Широкое применение они имеют также в автотранспорте (танки, автомобили, тракторы).

### ПОДГРУППА ТИТАНА

Таблица 55

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	10	2			
Титан . . .	Ti	47,90	22	2	8	10	2			
Цирконий .	Zr	91,22	40	2	8	18	10	2		
Гафний . . .	Hf	178,6	72	2	8	18	32	10	2	
Торий . . .	Th	232,12	90	2	8	18	32	18	10	2

**225. Общая характеристика подгруппы титана.** В состав подгруппы титана входят элементы IV группы периодической системы — титан, цирконий, гафний и торий, стоящие в четных рядах больших периодов. В отличие от элементов нечетной подгруппы атомы их имеют в наружном слое только два электрона и не проявляют склонности к дополнению этого слоя до 8. Поэтому соединений, в которых они были бы отрицательновалентны, неизвестно. В то же время максимальная положительная валентность этих элементов равна 4, так как кроме двух внешних электронов они могут отдавать еще 2 электрона из недостроенного предыдущего слоя, содержащего 10 электронов.

В связи с наличием только двух электронов в наружном слое атома металлические свойства элементов подгруппы титана выражены гораздо сильнее, чем в подгруппе германия, и, так же как в последней, растут с увеличением порядкового номера. Так, например, гидроксид титана  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  амфотерен, у гидроксидов циркония и гафния уже преобладают основные свойства, а гидроксид тория имеет только основной характер.

В свободном состоянии все четыре элемента имеют вид титанических металлов, похожих на сталь, и обладают довольно высокими температурами плавления. При обыкновенной температуре они устойчивы по отношению к воде и воздуху и, за исключением титана, трудно поддаются действию кислот; но при высоких температурах становятся чрезвычайно активными, легко вступая в соединения с галогенами, кислородом, серой, а также с азотом и углеродом.

Кроме титана, который довольно легко восстанавливается до низших степеней валентности, остальные элементы описываемой подгруппы в своих соединениях почти всегда четырехвалентны.

В практическом отношении наиболее важными являются титан и торий.

**Титан (Titanium) Ti = 47,9.** Титан очень распространен в природе, составляет 0,6% веса земной коры. Важнейшие титановые минералы — титаномагнетиты  $\text{FeTiO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , сфен  $\text{CaTiSiO}_5$  и рутил  $\text{TiO}_2$ . Из них наибольшее значение как сырья для получения титана имеют титаномагнетиты.

В СССР наиболее крупные месторождения титановых руд находятся на Урале.

Металлический титан имеет уд. вес 4,5 и плавится около  $1800^\circ$ . В свободном состоянии он получается из двуокиси алюминотермическим путем. При восстановлении железотитановых руд получается сплав титана с железом — ферротитан, применяемый в металлургии при производстве стали. Прибавка к стали около 0,1% титана очень повышает ее качества. Действие титана основано отчасти на его способности соединяться с содержащимся в расплавленной стали азотом и тем предотвращать выделение последнего в виде пузырьков при затвердевании стали; благодаря этому литье получается однородным и не содержит усадот.

В обычных условиях титан мало активен, но при высоких температурах легко соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и другими элементами.

*Двуокись титана  $\text{TiO}_2$*  получается при накаливании титана на воздухе или в атмосфере кислорода в виде белого тугоплавкого вещества, нерастворимого в воде и разведенных кислотах.  $\text{TiO}_2$  имеет амфотерный характер, но как основные, так и кислотные свойства выражены у нее очень слабо.

Двуокись титана применяется для приготовления очень прочной белой масляной краски, обладающей высокой кроющей способностью (титановые белила), а также при изготовлении тугоплавких стекол, глазури, эмали, огнеупорной лабораторной посуды.

**Торий (Thorium) Th = 232,1.** Торий — довольно редкий радиоактивный элемент, встречающийся в природе главным образом в составе минерала монацита, содержащего наряду с ним различные редкоземельные элементы. В свободном состоянии — это металл уд. веса 11,7, плавящийся при  $1842^\circ$  и внешне похожий на

Большое практическое значение имеет нитрат тория (IV)  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , применяемый для изготовления газонакалильных сеток. Последние содержат около 98%  $\text{ThO}_2$  и 2%  $\text{CeO}_2$ , испускающих при накаливании яркий белый свет.

### ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

Таблица 56

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
				2	8	11	2			
Ванадий . . .	V	50,95	23	2	8	11	2			
Ниобий . . .	Nb	92,91	41	2	8	18	12	1		
Тантал . . .	Ta	180,88	73	2	8	18	32	11	2	
Протактиний	Pa	231	91	2	8	18	32	18	11	2

**226. Общая характеристика подгруппы ванадия.** К подгруппе ванадия относятся элементы: ванадий, ниобий, тантал и протактиний, находящиеся в V группе периодической системы и стоящие в четных рядах больших периодов. Имея в наружном слое атома два электрона, они отличаются от элементов главной подгруппы (азота, фосфора и др.) преобладанием металлических свойств и отсутствием водородистых соединений. Но производные высшей валентности у элементов обеих подгрупп имеют значительное сходство.

Для ванадия и его аналогов наиболее типичны соединения, в которых они пятивалентны. Их высшие окислы имеют характер ангидридов, образующих соответственно ванадиевую, ниобиевую и танталовую кислоты (соединения протактиния мало изучены), которым отвечает целый ряд солей. Низшие окислы обладают основными свойствами.

В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал представляют собой серовато-белые металлы, имеющие высокие температуры плавления и очень устойчивые по отношению к различным химическим воздействиям. Из них большое практическое значение имеет ванадий.

**Ванадий (Vanadium) V = 50,95.** Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень распылены и не образуют сколько-нибудь значительных скоплений. Поэтому ванадий считается редким элементом, хотя общее содержание его в земной коре оценивается в 0,02% и несколько превосходит содержание меди.

Наиболее богатые месторождения ванадиевых руд находятся в Южной Америке, в Перу, на долю которого приходится около  $\frac{3}{4}$  мировых запасов ванадия. Мировая добыча ванадия составляет несколько тысяч тонн в год и сконцентрирована в Перу, США, Юго-Западной Африке и Сев. Родезии.

В СССР главным источником получения ванадия служат керченские железные руды и уральские титаномагнетиты, содержа-

щие небольшую примесь ванадия. Обычно из руд получают или сплав ванадия с железом, так называемый феррованадий, или соли ванадиевой кислоты.

Чистый ванадий — очень твердый, легкий металл уд. веса 5,8, плавящийся при  $1800^{\circ}$ . На воздухе он не окисляется, очень устойчив по отношению к соляной и серной кислотам, но растворяется в плавиковой кислоте и в кислотах, являющихся сильными окислителями (в азотной кислоте и царской водке).

Ванадий образует четыре окисла:  $VO$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  и  $V_2O_5$ . Высший окисел ванадия — ванадиевый ангидрид  $V_2O_5$  обладает ясно выраженным кислотным характером, двуокись ванадия  $VO_2$  амфотерна, а оба низших окисла проявляют только основные свойства. Наибольшее значение имеют  $V_2O_5$  и его производные.

*Ванадиевый ангидрид*  $V_2O_5$  — оранжевого цвета вещество, легко растворимое в щелочах с образованием солей невыделенной в свободном состоянии *метаванадиевой кислоты*  $HVO_3$ . Соли ее называются *ванадатами*. Из них *метаванадат аммония*  $NH_4VO_3$  является обычным продажным препаратом ванадия.

Главная область применений металлического ванадия — производство стали. Ванадиевая сталь, содержащая всего 0,1—0,3% V, отличается большой прочностью, упругостью, сопротивлением разрыву и нечувствительностью к толчкам, что особенно важно при изготовлении моторов для автомобилей и аэропланов. В химической промышленности ванадиевый ангидрид и ванадаты применяются в качестве катализаторов при контактном способе получения серной кислоты вместо более дорогой платины. Соединения ванадия используются также в стекольной промышленности, в медицине и в фотографии.

---

## ГЛАВА XXV

### МЕТАЛЛЫ VI и VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### ПОДГРУППА ХРОМА

Таблица 57

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям							
				2	8	13	1				
Хром . . . . .	Cr	52,01	24	2	8	13	1				
Молибден . . .	Mo	95,95	42	2	8	18	13	1			
Вольфрам . . .	W	183,92	74	2	8	18	32	12	2		
Уран . . . . .	U	238,07	92	2	8	18	32	18	12	2	

Из элементов шестой группы периодической системы металлами являются хром, молибден, вольфрам и уран, стоящие в четных рядах больших периодов и образующие побочную подгруппу VI группы, или подгруппу хрома.

Наружный слой атомов указанных элементов содержит 1 или 2 электрона, что обуславливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем их максимальная положительная валентность равна шести, так как помимо наружных электронов они могут отдавать еще соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

Не имея склонности к присоединению электронов, хром и его аналоги не образуют водородистых соединений. Наиболее типичны для них производные высшей валентности, во многих отношениях сходные с соответствующими соединениями серы.

Самым важным из элементов рассматриваемой подгруппы является хром, который как в свободном состоянии, так и в виде соединений имеет целый ряд важных применений.

**227. Хром (Chromium) Cr = 52.** Хром встречается в природе главным образом в виде хромистого железняка  $FeO \cdot Cr_2O_3$ , богатые месторождения которого имеются у нас в Казахстане и на Урале.

Вне пределов СССР наиболее крупные месторождения высоко-сортных хромовых руд находятся в Трансваале, Южной Родезии, Британской Индии, на о. Кубе, в Турции и Югославии.

Мировая добыча хромовой руды за 1941 г. составляла 800 тыс. т. По добыче хромовой руды СССР занимает первое место в мире.

При восстановлении хромистого железняка углем в электрических печах или в печах Сименса-Мартена получается сплав хрома с железом — феррохром, который непосредственно используется в металлургической промышленности при производстве хромовой стали. Для получения чистого хрома сперва готовят окись хрома, а затем подвергают ее восстановлению алюминиотермическим способом.

Хром представляет собой твердый белый блестящий металл уд. веса 7,1, плавящийся около 1765°.

При обыкновенной температуре хром вполне устойчив по отношению к воздуху и воде. Разведенные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. Но в холодной азотной кислоте хром подобно алюминию нерастворим и после обработки азотной кислотой становится пассивным.

Металлический хром применяется, главным образом, в сталелитейной промышленности. Хромовые стали, содержащие 1—2% Cr, обладают большой твердостью и прочностью и служат для изготовления инструментов, ружейных и орудийных стволов, броневых плит и различных машинных частей. При содержании хрома около 12% получается «нержавеющая сталь». В последнее время широкое распространение, особенно в автомобильной промышленности, получило хромирование, т. е. покрытие хромом других металлов для предохранения их от коррозии. Хромирование осуществляется электролитическим путем, позволяющим получить очень твердый, плотно пристающий блестящий слой металла.

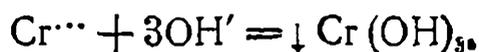
Хром образует три окисла: закись хрома CrO, имеющую основной характер, окись хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляющую амфотерные свойства, и хромовый ангидрид CrO<sub>3</sub> — настоящий кислотный окисел. Соответственно этим трем окислам известны и три ряда соединений хрома.

Соединения двухвалентного хрома. При растворении хрома в соляной кислоте получается синего цвета раствор, содержащий соль двухвалентного хрома — *дихлорид хрома* CrCl<sub>2</sub>. Если к этому раствору прилить щелочи, то выпадает желтый осадок — *гидрат закиси хрома* Cr(OH)<sub>2</sub>. Растворяя осадок в серной кислоте, можно получить CrSO<sub>4</sub> и т. д.

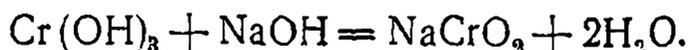
Соединения двухвалентного хрома очень неустойчивы и быстро окисляются кислородом воздуха в соединения трехвалентного хрома.

Соединения трехвалентного хрома. *Окись хрома* Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой тугоплавкое вещество зеленого цвета, широко применяемое под названием *зеленый хром* для приготовления клеевой и масляной краски. При сплавлении с силикатами окись хрома окрашивает их в зеленый цвет и поэтому служит также для окраски стекла и фарфора.

*Гидрат окиси хрома* Cr(OH)<sub>3</sub> выпадает в виде синеватого осадка при действии щелочей на соли трехвалентного хрома:



Подобно гидратам окисей алюминия, цинка и др. он имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного хрома, а в щелочах — с образованием изумрудно-зеленых растворов хромитов — солей хромистой кислоты  $\text{HCrO}_2$ :



Из солей трехвалентного хрома самой распространённой является двойная соль хрома и калия — *хромовые квасцы*  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , образующая сине-фиолетовые кристаллы, изоморфные с кристаллами алюминиевых квасцов. Обычно ее получают путём восстановления бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  сернистым ангидридом (см. ниже).

Хромовые квасцы применяются в кожевенной промышленности для хромового дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли трёхвалентного хрома очень похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизованы и легко переходят в различные основные соли. Со слабыми кислотами трехвалентный хром подобно алюминию совсем не образует солей.

Растворы солей трехвалентного хрома обладают одним очень интересным свойством: обычно они имеют сине-фиолетовый цвет, но при нагревании становятся зелеными, а спустя некоторое время после охлаждения снова приобретают прежнюю окраску.

Это изменение окраски объясняется образованием изомерных гидратов солей, представляющих собой согласно теории Вернера комплексные соединения, в которых все или часть молекул воды координационно связаны во внутренней сфере. В некоторых случаях такие гидраты удалось выделить в твердом виде. Так, например, кристаллогидрат *трихлорида хрома*  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  известен в трех изомерных формах — в виде сине-фиолетовых, темнозеленых и светлозеленых кристаллов совершенно одинакового состава. Вопрос о характере изомерии гидратов трихлорида хрома решается на основании различного отношения их свежеприготовленных растворов к  $\text{AgNO}_3$ . При действии последнего из раствора сине-фиолетового гидрата осаждается весь содержащийся в нем хлор, из раствора темнозеленого гидрата —  $\frac{2}{3}$  хлора и из раствора светлозеленого гидрата — только  $\frac{1}{3}$  хлора. Принимая во внимание эти данные, а также координационное число хрома, равное 6, рассматриваемым кристаллогидратам приписывают следующее строение:

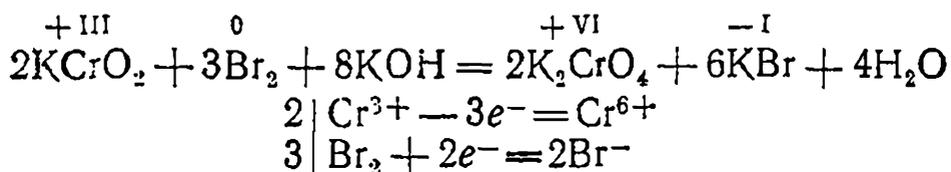


Таким образом изомерия их обусловлена различным распределением одних и тех же групп ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}$ ) между внутренней и внешней сферами.

**Соединения шестивалентного хрома.** Главными соединениями шестивалентного хрома являются: хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$  и соли отвечающих ему кислот — хромовой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двухромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Обе кислоты существуют только в водном растворе и при попытках выделить их из раствора сейчас же распадаются на хромовый ангидрид и воду; но соли их вполне устойчивы.

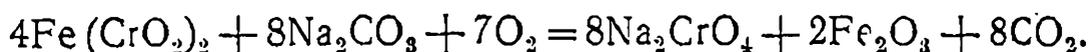
Соли хромовой кислоты называются *хроматами*, а двухромовой — *бихроматами*.

Растворимые в воде хроматы щелочных металлов получают путем окисления соединений трехвалентного хрома в присутствии щелочи. Так, например, при действии брома на раствор хромита калия образуется хромат калия, согласно следующему уравнению:



О происходящем окислении можно судить по тому, что изумрудно-зеленая окраска раствора хромита переходит в яркожелтую, свойственную ионам  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

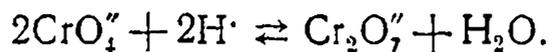
При техническом получении хроматов исходят обычно из природного хромистого железняка, представляющего собой хромит железа  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . Прокаливая хромистый железняк с содой в присутствии кислорода воздуха, получают сплав, содержащий хромат натрия, из которого последний извлекается водой:



Аналогичным путем при замене соды поташом может быть получен хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Почти все хроматы имеют желтую окраску. Некоторые из них применяются в качестве красок. Например, нерастворимый в воде *хромат свинца*  $\text{PbCrO}_4$  под названием желтый крон служит для приготовления желтой масляной краски.

При подкислении раствора какого-нибудь хромата, например  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , чисто желтая окраска раствора сменяется на оранжевую вследствие перехода ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Из полученного раствора может быть выделена соль двуххромовой кислоты — бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в виде оранжево-красных кристаллов. Реакция превращения хромата в бихромат выражается уравнением:



Стрелки показывают, что реакция обратима. Это значит, что при растворении бихромата в воде всегда образуется некоторое, хотя и незначительное, количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  в результате взаимодействия ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с водой (раствор имеет кислую реакцию). Если к такому раствору прибавлять щелочь, то гидроксильные ионы будут связывать находящиеся в растворе ионы водорода, вышеуказанное равновесие начнет смещаться влево и в результате бихромат снова превратится в хромат.

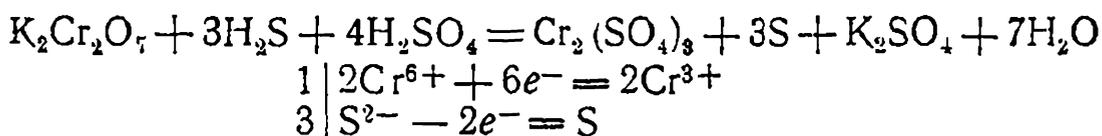
Таким образом в присутствии избытка гидроксильных ионов в растворе практически существуют только ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , т. е. хромат, а при избытке водородных ионов — бихромат.

Хроматы и бихроматы обладают сильными окислительными свойствами. Поэтому ими постоянно пользуются в химической практике для окисления различных веществ. Окисление произво-

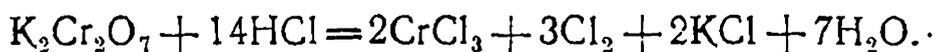
дится в кислом растворе. Являющиеся окислителями ионы шестивалентного хрома, присоединяя по 3 электрона, переходят в ионы трехвалентного хрома. Последние связываются с кислотными остатками прибавленной кислоты и образуют соли трехвалентного хрома. Окисление обычно сопровождается резким изменением окраски, так как растворы бихроматов окрашены в оранжевый цвет, а соли трехвалентного хрома — в зеленый или зеленовато-фиолетовый.

Приведем несколько примеров окислительно-восстановительных реакций, протекающих при участии бихроматов.

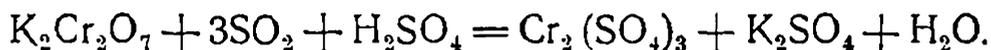
1. При пропускании сероводорода сквозь подкисленный серную кислоту раствор бихромата оранжевая окраска раствора переходит в зеленую и одновременно жидкость становится мутной вследствие выделения серы:



2. При действии концентрированной соляной кислоты на бихромат калия выделяется хлор и получается зеленый раствор, содержащий соль трехвалентного хрома:



3. Если пропускать сернистый газ сквозь концентрированный раствор бихромата калия, содержащий достаточное количество серной кислоты, то образуются эквимолекулярные количества сульфатов калия и трехвалентного хрома:

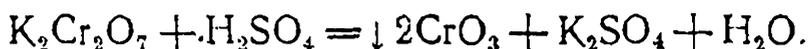


При выпаривании раствора из него выделяются хромовые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Этой реакцией пользуются для получения хромовых квасцов в технике.

Наиболее важными из бихроматов являются: *бихромат калия*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , образующий крупные оранжево-красные кристаллы, и *бихромат натрия*  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующийся с двумя молекулами воды. Обе соли, известные в технике под названием *хромпиков*, широко применяются в качестве окислителей при производстве многих органических соединений, в кожевенной промышленности при дублении кож, в спичечной промышленности, текстильной и др.

Все соли хромовых кислот ядовиты.

*Хромовый ангидрид*  $\text{CrO}_3$  выпадает в виде темнокрасных игольчатых кристаллов при действии концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор бихромата калия или натрия:



Хромовый ангидрид принадлежит к числу наиболее сильных окислителей. Некоторые органические вещества, например спирт,

даже воспламеняются при соприкосновении с ним. Производя окисление, сам хромовый ангидрид превращается в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Хромовый ангидрид легко растворяется в воде с образованием хромовой и двуххромовой кислот.

Смесь концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором бихромата калия или натрия под названием «хромовой смеси» часто применяется для энергичного окисления.

**228. Молибден и вольфрам.** Аналогичные хрому — молибден и вольфрам, хотя и являются довольно редкими элементами, однако имеют очень важное промышленное значение.

**Молибден (Molibdenium) Mo = 95,95.** Главным природным соединением молибдена является молибденовый блеск,  $\text{MoS}_2$  — минерал, очень похожий по внешнему виду на графит и долгое время считавшийся таковым. В 1778 г. Шееле показал, что при обработке молибденового блеска азотной кислотой получается белый остаток, обладающий свойствами кислоты. Шееле назвал его молибденовой кислотой и сделал совершенно правильное заключение, что сам минерал представляет собою сульфид нового элемента. Вскоре этот элемент был получен в свободном состоянии путем нагревания молибденовой кислоты с углем.

Наиболее крупные месторождения молибдена находятся в США в штате Колорадо. Залежи молибденовых руд имеются в Мексике, Норвегии, Марокко и Перу.

В СССР значительные месторождения молибдена имеются в Кабардино-Балкарской АССР. Разведаны месторождения и в других местах Союза. Большие запасы молибдена содержатся также в сульфидных медных рудах Казахстана. Для извлечения из них молибдена в районе Балхаша выстроена молибденовая фабрика, перерабатывающая руду.

Мировая добыча молибденовой руды в пересчете на металл составляла в 1938 г. 16 300 т (без СССР), из которых 15 100 т были добыты в США.

Для получения металлического молибдена из молибденового блеска последний переводят обжиганием в молибденовый ангидрид, из которого восстанавливают металл водородом или алюминиотермическим путем. При восстановлении водородом молибден получается в виде порошка, так как его температура плавления очень высока. Полученный порошок прессуют в палочки, а затем нагревают сильным переменным током почти до начала плавления и подвергают спекшуюся массу ковке или прокатке при высокой температуре.

Молибден — серебристо-белый металл уд. веса 10,2, плавящийся около  $2500^\circ$ .

При обыкновенной температуре молибден не изменяется на воздухе, но при накаливании сгорает, превращаясь в белый молибденовый ангидрид  $\text{MoO}_3$ .

Соляная и разведенная серная кислоты не действуют на молибден, растворяется он только в азотной кислоте или горячей концентрированной серной кислоте.

Около 90% всего добываемого молибдена расходуется на производство различных специальных сортов стали. Молибденовая сталь отличается большой твердостью, упругостью и применяется

для изготовления ружейных и орудийных стволов, броневых плит, валов и т. п.

В своих соединениях молибден бывает шести-, пяти-, четырех-, трех- и двухвалентен. Наиболее устойчивы соединения шестивалентного молибдена. Важнейшими из них являются соли молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  — молибдаты, часто имеющие очень сложный состав (комплексные соли).

*Молибдат аммония*  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  применяется в анализе для открытия и количественного определения фосфорной кислоты, ~ которой он образует характерный желтый осадок состава  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

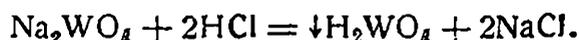
При восстановлении кислого раствора молибденовой кислоты цинком получается темносиняя жидкость — коллоидный раствор так называемой молибденовой сини, состав которой выражается формулой  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  (смесь различных окислов молибдена). Молибденовая синь легко адсорбируется растительными и животными волокнами и применяется для окрашивания перьев, волос, меха, шелка и т. п.

**Вольфрам** (Wolfram)  $W=183,9$ . Природные соединения вольфрама в большинстве случаев представляют собой соли вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Самая важная вольфрамовая руда — вольфрамит состоит из железной и марганцевой солей вольфрамовой кислоты, образующих изоморфную смесь  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . Часто встречается также минерал шеелит  $\text{CaWO}_4$ , названный так в честь Шееле, который в 1781 г. впервые получил из него вольфрамовую кислоту.

Главным поставщиком вольфрамовой руды на мировой рынок является Китай, где сосредоточено около  $\frac{2}{3}$  всех мировых запасов этой руды. Остальные наиболее крупные месторождения вольфрама находятся в Бирме, Боливии, на Малайских островах и в Португалии.

Мировая добыча вольфрамовой руды в пересчете на металл достигала в 1937 г. 38 000 т; из них 17 900 т было добыто в Китае.

Для выделения вольфрама из вольфрамита последний сплавляют с содой в присутствии воздуха. При этих условиях вольфрам переходит в натриевую соль вольфрамовой кислоты  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , которая извлекается из полученного сплава водой, а железо и марганец превращаются в нерастворимые в воде соединения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (сравни получение хроматов из хромистого железняка). Из водного раствора действием соляной кислоты выделяют свободную вольфрамовую кислоту в виде аморфного желтого осадка:



При прокаливании вольфрамовая кислота переходит в вольфрамовый ангидрид  $\text{WO}_3$ . Восстанавливая его углем или водородом, получают порошок металлического вольфрама, подвергаемый в дальнейшем для получения сплошной массы металла такой же обработке, как и порошок молибдена.

Металлический вольфрам представляет собой тяжелый белый металл уд. веса 19,1. Его температура плавления ( $3370^\circ$ ) лежит выше, чем температуры плавления всех других металлов. Несмотря на это, вольфрам можно сваривать и вытягивать в тонкие нити до 0,2 мм в диаметре.

На воздухе вольфрам окисляется только при температур красного каления. Он очень устойчив по отношению к кислотам даже к царской водке, но растворяется в смеси азотной и фтористоводородной кислот.

Большая часть добываемого вольфрама расходуется в металлургии для приготовления специальных сталей и сплавов. Быстро режущая инструментальная сталь содержит до 18—22% вольфрама и обладает способностью самозакаливаться. Такая сталь не теряет своей твердости даже при нагревании докрасна. По этому резцы, сделанные из вольфрамовой стали, могут быть пущены в ход при обработке металла с гораздо большей скоростью, чем резцы из обыкновенной углеродистой стали. Применение быстрорежущей вольфрамовой стали позволяет увеличить производительность станков в 4—5 раз.

Другая отрасль промышленности, широко использующая вольфрам, — это производство электрических лампочек накаливания, где вольфрам является незаменимым ввиду его высокой температуры плавления. Как известно, количество света, испускаемого накаливаемым телом, зависит от температуры накала. Чем выше температура, тем больший процент тепловой или электрической энергии превращается в световую. Угольные нити, применявшиеся в первых электрических лампочках, не могли быть накаливаемы выше температуры, при которой испускается желтый свет, так как иначе уголь начинал испаряться; вольфрам же практически не испаряется даже при температуре белого каления. Поэтому при употреблении вольфрамовых нитей является возможность превращать большую часть электрической энергии в световую, чем при употреблении угольных нитей; расход энергии на свечу сокращается почти втрое. В настоящее время нити в электролампах выделяются почти исключительно из вольфрама.

Соединения вольфрама очень похожи на соединения молибдена. Наиболее важны вольфрамовая кислота и ее соли, называемые вольфраматами. Некоторые вольфраматы применяются в качестве художественных красок.

Наконец, нельзя не упомянуть о *карбидах вольфрама* —  $WC$  и  $W_2C$ , — представляющих собой вещества, по твердости почти не уступающие алмазу. Они входят в состав так называемых сверхтвердых сплавов, широко применяемых в технике. Например, сплав «победит», изготавливаемый на наших заводах, состоит из карбидов вольфрама, к которым добавлено около 10% металлического кобальта.

229. Уран (Uranium)  $U=238,1$ . Из металлов подгруппы хрома уран меньше всего распространен в природе. Важнейшая урановая руда — смоляная обманка — представляет собой минерал очень сложного состава, содержащий около 80% окисла  $U_3O_8$ . Богатые месторождения этой руды находятся в центральной Африке (Бельгийское Конго).

Главная ценность смоляной обманки обусловлена содержанием в ней радия, который из нее и добывается.

Запасы урановых руд имеются также в Канаде, США, Норвегии и Богемии. Уран был открыт в 1789 г. Клапротом. Последний выделил из смоляной обманки вещество «полуметаллического» характера и описал его как новый элемент, которому дал название уран. Но этот элемент оказался затем одним из

окислов урана, и только в 1842 г. Пелиго действительно получил металлический уран.

Уран — белый металл удельного веса 18,7, плавящийся около 1150°. В отличие от молибдена и вольфрама уран очень активен: уже при слабом нагревании он загорается на воздухе, легко соединяется с галогенами и серой, вытесняет водород из разведенных кислот с образованием солей, в которых играет роль 4-валентного металла, а в очень мелко раздробленном виде вытесняет водород даже из теплой воды.

Уран образует довольно большое число соединений. Наиболее характерными из них являются соединения шестивалентного урана. К числу их принадлежат, с одной стороны, соли уранила, например  $UO_2(NO_3)_2$ , в которых роль металла играет двухвалентный ион  $UO_2^{++}$ , называемый уранилом, с другой — соли урановой кислоты — ураниаты и диуранаты, например  $Na_2UO_4$  и  $Na_2U_2O_7$ .

При прокаливании на воздухе как самого урана, так и его соединений всегда образуется смешанный окисел  $U_3O_8$  (или  $UO_2 \cdot 2UO_3$ ) — наиболее стойкий из всех окислов урана.

Применение соединений урана очень ограничено. Соли уранила, из которых нитрат уранила  $UO_2(NO_3)_2$  является обычным проложным препаратом урана, применяются в фотографии. Диуранат натрия  $Na_2U_2O_7$  применяется для окраски фарфора, а также для получения уранового стекла, флуоресцирующего желто-зеленым светом.

Об использовании урана для получения внутриатомной энергии см. § 242.

## ПОДГРУППА МАРГАНЦА

Таблица 58

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
				2	8	13	2		
Марганец . . .	Mn	54,93	25	2	8	13	2		
Мазурий . . .	Ma	—	43	2	8	13	14	1	
Рений . . . .	Re	186,31	75	2	8	18	32	13	2

В состав этой побочной подгруппы VII группы входят элементы четных рядов больших периодов — марганец, мазурий и рений. Отношение между ними и элементами главной подгруппы VII группы — галогенами — приблизительно такое же, как и в предыдущей VI группе. Вследствие малого числа электронов в наружном слое атома у марганца и его аналогов отсутствует склонность к присоединению электронов и преобладают металлические свойства. Поэтому, в отличие от галогенов, водородистых соединений эти элементы не образуют. Однако их высшие кислородные соединения до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов, так как подобно галогенам они могут отдавать семь электронов, превращаясь в положительные семизарядные ионы.

Из элементов подгруппы марганца практическое значение имеет сам марганец и его соединения. Мазурий и рений были открыты только в 1925 г. и являются очень редкими элементами, причем существование мазурия пока доказано лишь рентгеноскопическим путем.

230. Марганец (Manganum)  $Mn=54,9$ . Марганец принадлежит к довольно распространенным на земле элементам. Чаще всего он встречается в виде двуокиси марганца  $MnO_2$ , образующей минерал пиролюзит. Большое значение имеют также минералы гаусманит  $Mn_3O_4$  и браунит  $Mn_2O_3$ . Крупные месторождения марганцевых руд с высоким содержанием марганца имеются во владениях Британской империи (Австралия, Южная Америка и Британская Индия) и в Бразилии. Но особенно большими запасами марганца располагает СССР. Богатейшие залежи пиролюзита находятся у нас в Закавказье (Чиатурское месторождение) и на Украине в районе Никополя; значительные запасы марганцевых руд выявлены также на Урале, в Западной Сибири и других местах Союза. По запасам руд с высоким содержанием марганца СССР стоит на первом месте в мире.

Мировая добыча марганцевых руд в 1937 г. составляла 6,3 млн. т.

Металлический марганец получается восстановлением его окислов алюминием. Он представляет собой твердый блестящий металл уд. веса 7,3, по внешнему виду похожий на железо, плавящийся около  $1250^\circ$ . На воздухе марганец покрывается тонкой пленкой окислов. Стоя в ряду напряжений между алюминием и цинком, марганец легко растворяется в разведенных кислотах с выделением водорода и образованием ионов  $Mn^{2+}$ .

Главное применение марганец имеет в металлургической промышленности. Прибавка марганца к чугунам при переработке его на сталь способствует удалению из чугуна содержащейся в нем серы, которая при этом переходит в шлак; в отсутствие марганца сера остается в стали и сильно понижает ее механические качества. Для вышеуказанной цели пользуются не чистым марганцем, а его сплавами с железом — зеркальным чугуном и ферроманганом. Зеркальный чугун получается путем восстановления углем смеси железных и марганцевых руд в доменной печи и содержит 20—30%  $Mn$ , а ферроманган, содержащий до 80%  $Mn$ , готовится из пиролюзита и железных руд в электрических печах. Кроме того, в технике применяют различные другие сплавы марганца. Марганцевая сталь, содержащая 12—15%  $Mn$ , отличается очень большой твердостью и высоким сопротивлением ударам и изнашиванию; поэтому она применяется для изготовления дробильных машин, железнодорожных рельсов, брони для сейфов и т. п. В военной технике применяются легированные (т. е. сплавленные с другими металлами) стали, к которым кроме марганца в качестве присадки добавляют хром и ванадий. В электротехнике большое значение имеет сплав мanganин (83%  $Cu$ , 13%  $Mn$ , 4%  $Ni$ ); из мanganиновой проволоки делают катушки сопротивления, так как ее электропроводность почти не меняется с температурой.

Марганец образует 5 простых окислов —  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_7$  — и смешанный окисел  $Mn_3O_4$  (или  $MnO \cdot Mn_2O_3$ ). Первые два окисла имеют основной характер, двуокись марганца  $MnO_2$  — амфотерна, а высшие окислы  $MnO_3$  и  $Mn_2O_7$  являются

ангидридами кислот. Таким образом и здесь наблюдается такое же изменение характера окислов с увеличением валентности, как и в подгруппе хрома.

В практическом отношении наиболее важны производные двухвалентного марганца, двуокись марганца и соли марганцевой кислоты — перманганаты, в которых марганец семивалентен.

**Соединения двухвалентного марганца.** Соли двухвалентного марганца получают при растворении марганца в разведенных кислотах или при действии кислот на различные природные соединения марганца. Так, например, из раствора, остающегося после добывания хлора действием соляной кислоты на двуокись марганца (стр. 267), выкристаллизовывается *дихлорид марганца*  $MnCl_2$  в виде бледнорозовых кристаллов. В твердом виде соли двухвалентного марганца обычно розового цвета, растворы же их почти бесцветны.

При действии щелочей на растворы солей двухвалентного марганца выпадает белый осадок — *гидрат закиси марганца*  $Mn(OH)_2$ . Осадок легко растворяется в кислотах, но не растворим в щелочах, так как гидрат закиси марганца обладает только основными свойствами. На воздухе осадок быстро темнеет, окисляясь в бу-

рый гидрат двуокиси марганца  $Mn \begin{matrix} \swarrow OH \\ \leftarrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$

*Закись марганца*  $MnO$  получается в виде зеленого порошка при восстановлении окислов марганца водородом.

**Двуокись марганца**  $MnO_2$  наиболее устойчивое соединение марганца. Она легко образуется как при окислении низших соединений марганца, так и при восстановлении его высших соединений. По своему характеру двуокись марганца является амфотерным окислом. Однако и кислотные, и основные свойства выражены у нее очень слабо и соответствующие соли чрезвычайно неустойчивы.

Двуокись марганца довольно энергичный окислитель. В качестве такового она применяется, например, при получении хлора из соляной кислоты, при устройстве гальванических элементов типа Лекланше, при выплавке стекла, в спичечной промышленности и т. д.

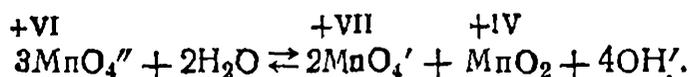
**Соединения шести- и семивалентного марганца.** Если сплавить двуокись марганца с поташом и селитрой (окислитель), то получается зеленый сплав, растворяющийся в воде с образованием красивого зеленого раствора. Из последнего можно выделить темнозеленые кристаллы *манганата калия*  $K_2MnO_4$  — соли очень неустойчивой даже в растворе *марганцовистой кислоты*  $H_2MnO_4$ . Образование манганата калия при сплавлении вышеуказанных веществ происходит по уравнению:



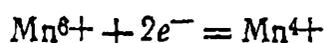
Если оставить зеленый раствор манганата стоять на воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переходя из зеленой в синюю и, наконец, в фиолетовую. Изменение окраски объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в перманганаты — соли марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$  с одновременным образованием двуокиси марганца. Происходящая реакция выражается уравнением:



или в ионной форме:

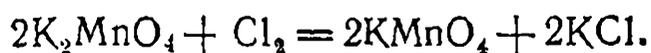


Легко видеть, что при этом превращении один из ионов шестивалентного марганца отнимает по одному электрону у двух других ионов, превращая их в ионы семивалентного марганца, а сам переходит в ион четырехвалентного марганца:



Однако процесс превращения манганата в перманганат является обратимым. Поэтому в присутствии избытка гидроксильных ионов зеленый раствор манганата долгое время может сохраняться без изменения. Наоборот, если прибавить кислоты, связывающей гидроксильные ионы, зеленая окраска почти мгновенно сменяется фиолетовой.

При действии сильных окислителей, например хлора, на раствор манганата весь марганец из шестивалентного переходит в семивалентный, и, таким образом, манганат полностью превращается в перманганат — соль марганцевой кислоты:

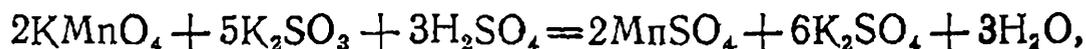


*Перманганат калия*  $\text{KMnO}_4$  — практически наиболее важная соль марганцевой кислоты. Кристаллизуется в красивых темно-фиолетовых, почти черных призмах, умеренно растворимых в воде. Растворы его имеют темномалиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, очевидно свойственный ионам  $\text{MnO}_4'$ . Как и все соединения семивалентного марганца, перманганат калия обладает сильными окислительными свойствами. Он легко окисляет многие органические вещества, соли двухвалентного железа превращает в соли трехвалентного железа, сернистую кислоту окисляет в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т. д.

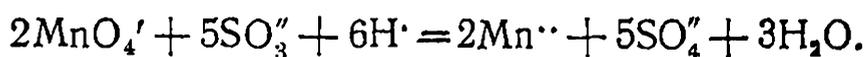
При окислении перманганатом калия ион семивалентного марганца восстанавливается или в ион  $\text{Mn}^{4+}$ , и тогда продуктом восстановления является двуокись марганца, или в ион  $\text{Mn}^{2+}$ , образующий соли закиси марганца.

Характер окисления зависит от того, в какой среде оно протекает. В кислой среде семивалентный марганец восстанавливается до двухвалентного, в нейтральной или щелочной — до четырехвалентного. Оба случая можно наглядно иллюстрировать реакциями взаимодействия перманганата калия с растворимыми солями сернистой кислоты в кислом и в нейтральном растворе.

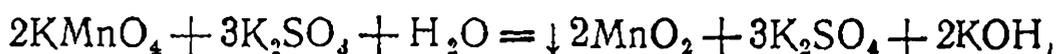
ли к подкисленному серной кислотой красно-фиолетовому ору перманганата калия прибавить сульфита калия  $K_2SO_3$ , жидкость становится почти бесцветной, так как образующаяся двухвалентного марганца имеет бледнорозовую окраску. Сходящая реакция выражается уравнением:



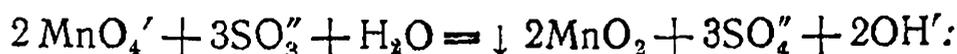
в ионной форме:



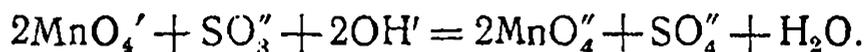
ри действии  $K_2SO_3$  на нейтральный раствор перманганата (тоже происходит обесцвечивание раствора, но, кроме того, дает бурый осадок двуокиси марганца и жидкость становится щелочной:



в ионной форме:



щелочном растворе реакция обычно протекает так же, как в нейтральном. Только в исключительных случаях при очень высокой концентрации щелочи и малом количестве восстановителя  $MnO_2$  могут образоваться ионы манганата согласно уравнению:



как энергичный окислитель перманганат калия широко применяется в химической практике, а также является прекрасным фиксирующим средством.

соответствующая перманганатам свободная марганцевая кислота  $HMnO_4$  в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее раствора можно довести до

Это очень сильная кислота, в водном растворе полностью диссоциированная на ионы. Измеренная по электропроводности ее диссоциация в 0,1 N растворе равна 93%.

Марганцовый ангидрид  $Mn_2O_7$  может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:



представляет собой зеленовато-бурую маслянистую жидкость, которая неустойчива и при нагревании, а также при соприкосновении с органическими веществами, разлагается со взрывом на двуокись марганца и кислород.

## ГЛАВА XXVI

### ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Восьмая группа периодической системы охватывает три триады элементов, занимающие середины больших периодов. Первую триаду образуют элементы железо, никель и кобальт (№ 26—28), вторую триаду — рутений, родий и палладий (№ 44—46) и третью триаду — осмий, иридий и платина (№ 76—78).

Большинство элементов VIII группы имеет 2 электрона в наружном слое атома, вследствие чего у них преобладают металлические свойства. Кроме наружных электронов они могут также отдавать электроны из предыдущего недостроенного слоя, проявляя валентность +3, +4 и т. д. Однако валентность выше 4 проявляется довольно редко.

Сравнение физических и химических свойств элементов VIII группы показывает, что железо, кобальт и никель, находящиеся в первом большом периоде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в особую подгруппу железа. Остальные шесть элементов VIII группы объединяются под общим названием платиновых металлов.

#### ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

Таблица 59

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям			
Железо . . .	Fe	55,85	26	2	8	14	2
Кобальт . . .	Co	58,94	27	2	8	15	2
Никель . . .	Ni	58,69	28	2	8	16	2

#### ЖЕЛЕЗО (Ferrum) Fe = 55,8

231. Железо в природе. Железо — самый распространенный после алюминия металл на земном шаре, составляющий около 4,7% всего веса земной коры. Оно встречается исключительно

в виде различных соединений: окислов, сернистых соединений, силикатов.

В свободном состоянии железо находят только в падающих на землю метеоритах.

Важнейшими железными рудами являются магнитный железняк  $Fe_3O_4$ , красный железняк  $Fe_2O_3$ , бурый железняк  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  и шпатовый железняк  $FeCO_3$ . Встречающийся в природе в больших количествах железный колчедан или пирит  $FeS_2$  редко применяется в металлургии, так как дает плохого качества железо из-за содержания в нем серы, но зато служит исходным материалом для получения серной кислоты (стр. 306).

В пределах СССР богатые месторождения железных руд находятся на Уралѣ, где целые горы (например Магнитная, Качканар, Высокая и др.) образованы магнитным железняком превосходного качества. Не менее богатые залежи находятся на юге СССР, в Кривом Роге и близ Керчи. Криворожские руды, которыми питается донецкая металлургическая промышленность, состоят из красного железняка, керченские — из бурого железняка. Большие залежи железных руд имеются также близ Курска, в области так называемой курской магнитной аномалии. Наконец в последние годы обнаружены огромные запасы железной руды в недрах Кольского полуострова, а также в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке.

Общее количество железных руд в СССР по данным геологической разведки на 1938 г. оценивается в 267 млрд. т, что составляет больше половины мировых запасов железа.

Из всех металлов, добываемых человеком, железо имеет наибольшее значение в нашей жизни. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. Насколько важную роль играет железо, видно уже из того, что количество добываемого железа приблизительно в 20 раз превосходит количество всех остальных металлов, вместе взятых.

Таблица 60

Годы	США	Германия	Англия	Франция	Мировая выплавка чугуна
	В миллионах тонн				
1929 . . . . .	43,3	13,6	7,7	10,5	97,8
1932 . . . . .	8,9	4,0	3,5	5,6	29,2
1940 . . . . .	42,5	20,9	8,4	4,7	106,2

Добыча железа особенно быстро выросла в прошлом столетии. Еще в начале XIX в. мировая выплавка чугуна равнялась всего 0,8 млн. т в год, а к концу XIX в. она составляла уже 66 млн. т в год. В 1929 г. мировая выплавка железа достигла 97,8 млн. т,

после чего резко упала в годы кризиса (до 39,2 млн. т в 1932 г.), затем снова повысилась и в 1940 г. составляла 106,2 млн. т (табл. 60).

**232. Metallургия железа.** Способ получения железа из руд в принципе очень прост и основан на восстановлении окислов железа углем. Но так как расплавленное железо обладает способностью растворять уголь, то при выплавке получается не чистое железо, а сплав, содержащий до 5% углерода и некоторые другие примеси, называемый чугуном.

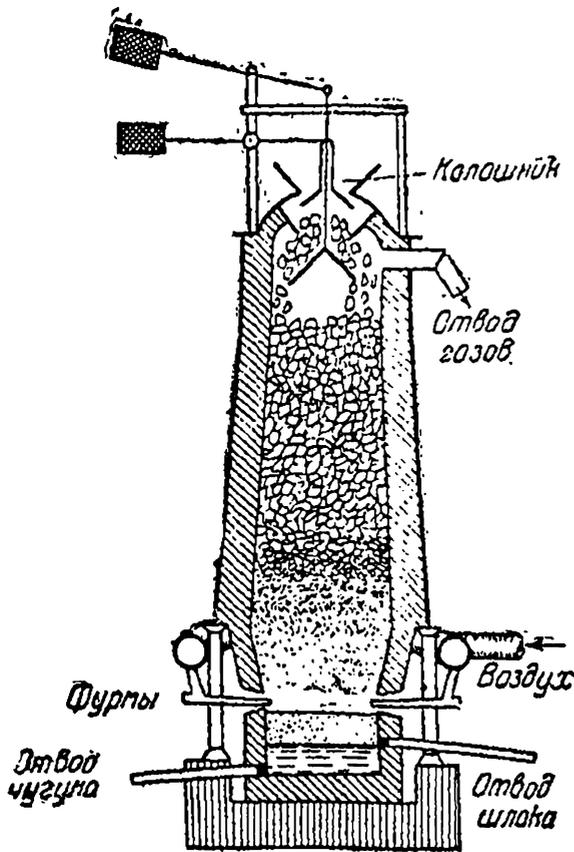


Рис. 161. Схема доменной печи в действии.

Выплавка чугуна производится в огромных доменных печах, или домнах, достигающих 25 м высоты при внутреннем диаметре около 6 м. Домна складывается из огнеупорных кирпичей и снаружи стягивается железными обручами или окружается сплошной железной оболочкой.

Разрез доменной печи изображен схематически на рис. 161. Верхняя половина домны носит название шахты и заканчивается наверху отверстием — колошником, которое закрывается подвижной воронкой — колошниковым затвором. Самая широкая часть домны называется распаром. Нижняя часть домны образует горн. В горне имеются отверстия — фурмы, через которые

в печь вдувается горячий воздух.

Доменную печь загружают сперва углем (обычно коксом), а затем послойно смесью руды с флюсом и углем и чистым углем. Нижние слои угля зажигают, после чего горение и необходимая для выплавки температура поддерживаются вдуванием в горн подогретого воздуха. Последний поступает в кольцевую трубу, расположенную вокруг нижней части печи, а из нее по изогнутым трубкам через фурмы в горн. В горне уголь сгорает в углекислый газ, который, поднимаясь кверху и проходя сквозь слой накаливаемого угля, превращается в окись углерода. Эта окись углерода и восстанавливает большую часть руды, переходя снова в углекислый газ.

Процесс восстановления руды происходит, главным образом, в верхней части шахты и суммарно может быть выражен следующим уравнением:



Отдельные стадии этого процесса показаны на рис. 162. Содержащаяся в руде пустая порода вступает во взаимодействие с прибавленным флюсом, образуя шлаки.

Выделяющееся железо опускается еще в твердом виде в более горячую часть печи — распар и здесь при температуре около  $1200^{\circ}$  плавится в соприкосновении с углем, отчасти растворяя его и превращаясь в чугун<sup>1</sup>. Расплавленный чугун стекает в нижнюю часть горна, а поверх него скопляются жидкие шлаки, предохраняющие чугун от окисления. Чугун и шлаки выпускаются по мере накопления через особые отверстия, забитые в остальное время глиной.

Образующийся при восстановлении руды углекислый газ, поднимаясь в верхнюю часть шахты, опять отчасти превращается в окись углерода. Поэтому выходящие из отверстия домы так называемые колошниковые газы, как содержащие много окиси углерода, используются для нагревания вдвухаемого в печь воздуха.

Доменная печь работает непрерывно. По мере того как верхние слои руды и угля опускаются, в печь добавляют сверху новую смесь руды с флюсом и углем. Эта смесь доставляется подъемниками на верхнюю площадку печи и сваливается в чугунную воронку, закрытую снизу колошниковым затвором. При опускании затвора смесь скатывается по наклонной поверхности воронки и попадает в печь. Таким образом работа идет днем и ночью в течение нескольких лет, пока печь не потребует капитального ремонта:

Получаемый из доменных печей чугун содержит в среднем около 93% железа, до 5% углерода и небольшие количества кремния, марганца, фосфора и серы.

Содержащийся в чугуне углерод может выделиться из него при затвердевании в свободном состоянии в виде графита или вступить в соединение с железом с образованием карбида железа  $Fe_3C$ , называемого *цементитом*. В отличие от графита, самой мяг-

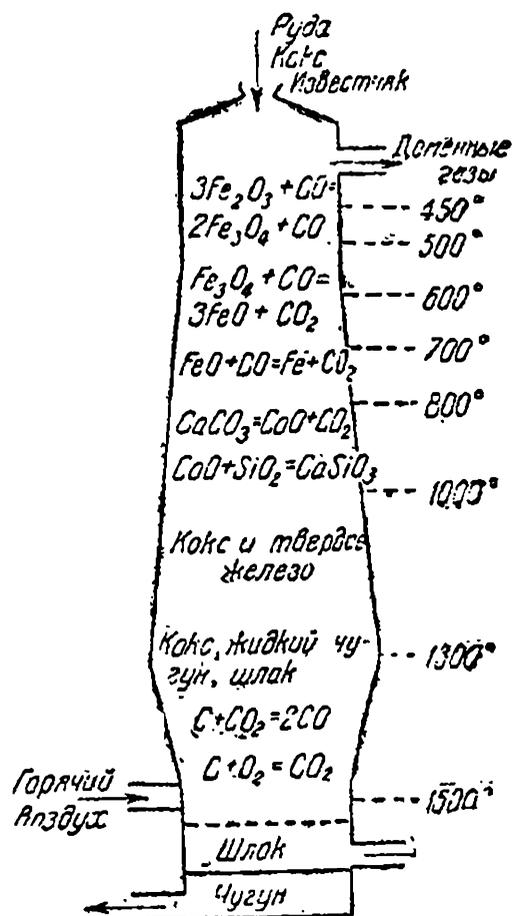


Рис. 162. Ход доменного процесса

<sup>1</sup> Прибавка углерода к железу сильно понижает точку плавления железа. В то время как чистое железо плавится при  $1530^{\circ}$ , эвтектический сплав железа и углерода, содержащий 4,3% последнего, плавится при  $1150^{\circ}$ . Это самая низкая температура плавления, которой можно достигнуть путем прибавления углерода к железу.

кой составной части чугуна, цементит представляет собою самую твердую составную часть этого сплава. При продолжительном нагревании до  $900^{\circ}$  или выше цементит разлагается на железо и графит, что особенно легко происходит в присутствии кремния. Поэтому чугун, содержащий значительное количество кремния (от 2 до  $3,5\%$ ), имеет благодаря выделившемуся графиту серый цвет. Такой чугун называется *серым чугуном*; он не очень тверд, хорошо отливается в форму, но хрупок и при ударе легко раскалывается. Серый чугун идет для отливки машинных станин, маховых колес, котлов, сточных труб, плит и т. п. Чугун, в котором почти весь углерод содержится в виде цементита, тверже и белее серого чугуна, почему и получил название *белого чугуна*; он характеризуется незначительным содержанием кремния (меньше  $1\%$ ) и повышенным содержанием марганца ( $1-1,5\%$ ). Белый чугун непосредственного применения не имеет и идет в передел на сталь и железо, отличающиеся от чугуна меньшим содержанием углерода и отсутствием других примесей (Si, P, Mn). Продукт, содержащий от 0,3 до  $2\%$  углерода, называется *твердой сталью*, а содержащий меньше  $0,3\%$  углерода — *мягкой сталью* или *железом*.

В настоящее время применяются два главных способа переработки чугуна в железо и сталь; оба они основаны на окислении содержащихся в чугуне примесей.

1. *Бессемерование*. Этот способ, предложенный Бессемером, заключается в продувании сквозь расплавленный чугун сильной струи воздуха.

Бессемерование производится в огромных грушевидных железных сосудах, так называемых конверторах (рис. 163), выложенных изнутри кирпичом из кремнезема и вмещающих до 15 т чугуна. Конвертор может вращаться на горизонтальных цапфах с помощью зубчатого колеса. Ко дну конвертора, в котором находится много мелких отверстий, приделана воздушная камера для нагнетания воздуха. Конвертор наполняют расплавленным чугуном, а в воздушную камеру нагнетают воздух. Проходя через отверстия в дне конвертора, воздух пронизывает всю массу чугуна и производит окисление приме-

Рис. 163. Схематический разрез конвертора Бессемера.

сей. Прежде всего выгорают кремний и марганец, превращаясь в шлаки, затем уже углерод.

Весь процесс бессемерования продолжается 10—20 минут, после чего конвертор можно опорожнить, повернув его отверстием вниз.

По способу Бессемера получается железо, содержащее менее  $0,3\%$  углерода. Если желают получить сталь, то или заканчивают продувание воздуха раньше, пока еще не весь углерод выгорел, или прибавляют в конвертор к полученному железу некоторое ко-

личество богатого углеродом чугуна и еще некоторое время продувают воздух для перемешивания.

Когда чугун содержит фосфор, то удалить последний при обыкновенной обкладке конвертора не удастся. Между тем удаление фосфора необходимо, так как присутствие его делает железо ломким. В таких случаях пользуются видоизмененным способом Бессемера, предложенным Томасом. Видоизменение заключается в том, что обкладка конвертора делается из смеси окислов магния и кальция, получаемой прокаливанием доломита  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , а кроме того, к самому чугуну прибавляют 10—15% извести. В этих условиях образующийся при сгорании фосфора  $P_2O_5$  соединяется с известью и дает так называемый томасов шлак, который применяется в качестве удобрения.

2. *Способ Сименса-Мартена.* Бессемеровский способ обладает некоторыми недостатками. Дело в том, что вследствие сильного продувания воздуха в железо попадает часть шлаков, которые остаются в нем при остывании и понижают качество железа.

Более совершенным является способ Сименса-Мартена, при котором переработка чугуна производится в регенеративных печах (§ 157). В печи сплавляют чугун вместе с железным ломом и некоторым количеством руды. Выгорание примесей происходит отчасти за счет кислорода воздуха, поступающего в печь вместе с горючими газами, отчасти за счет кислорода прибавленной руды.

В регенеративных печах можно применять как кислую обкладку печи из кремнезема, так и основную из извести. Добавляя к чугуну железный лом и руду в той или иной пропорции, можно получить железо с любым содержанием углерода, обладающее более высокими качествами, чем бессемеровское.

Существенное отличие железа от стали заключается в способности последней принимать закалку. Закалка состоит в том, что накаливая сталь при быстром охлаждении становится очень твердой, но зато и хрупкой. Если закаленную сталь снова нагреть до известной температуры, а затем медленно охладить, то она «отпускается», т. е. делается более мягкой, теряя в то же время и свою хрупкость. В зависимости от температуры, до которой нагревается закаленная сталь, можно получить любую степень твердости.

Явление закаливания объясняется следующим образом: при затвердевании расплавленной стали содержащийся в ней в виде цементита углерод может образовать с железом твердый раствор, называемый аустенитом и отличающийся очень большой твердостью. Аустенит вполне устойчив лишь при высокой температуре; но его можно более или менее полно сохранить и при низкой температуре путем закалки, т. е. быстрого охлаждения накаливающей стали. При медленном охлаждении стали аустенит постелечно разлагается на цементит и железо, и сталь становится мягкой.

Свойства стали сильно изменяются от прибавления к ней других металлов. Вводя в обыкновенную углеродистую сталь в небольших количествах те или иные металлы, получают различные сорта легированных сталей, о свойствах которых мы уже не раз говорили при описании соответствующих металлов.

**233. Свойства железа и его соединения.** Чистое железо может быть получено восстановлением окиси железа водородом или электролизом некоторых солей железа. Оно представляет собой серебристо-белый блестящий вязкий металл, по внешнему виду очень похожий на платину. Уд. вес железа 7,86, темп. пл.  $1530^{\circ}$ . Чистое железо очень быстро намагничивается и размагничивается и потому применяется для сердечников динамомашины и электромоторов.

Обыкновенное железо не изменяется в сухом воздухе, но во влажном быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидрата окиси железа, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления. Долгое время считали, что способность ржаветь есть хотя и неприятное, но неотъемлемое свойство железа. Однако в настоящее время доказано, что химически чистое железо, получаемое с соблюдением известных предосторожностей электролитическим путем, совершенно не ржавеет и хорошо сопротивляется действию кислот. (О причине коррозии обыкновенного железа см. § 186).

При накаливании в воздухе железо сгорает, превращаясь в закись-окись железа  $Fe_3O_4$  (или  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ). Это же вещество образуется при ковке раскаленного железа молотом «железная окалина»).

Нормальный потенциал железа равен  $-0,44$  V. Поэтому железо легко растворяется в разведенных кислотах, вытесняя из них водород и образуя ионы  $Fe^{++}$ . Концентрированная азотная кислота действует на железо так же, как на алюминий и хром, т. е. делает его «пассивным». Щелочи не действуют на железо.

Железо образует два ряда соединений, отвечающих двум окислам: закиси железа  $FeO$  и окиси железа  $Fe_2O_3$ . В первом из них железо является двухвалентным, во втором — трехвалентным металлом. Кроме того, известны соли железной кислоты  $H_2FeO_4$ , в которых железо играет роль шестивалентного металлоида.

**Соединения двухвалентного железа.** Соли двухвалентного железа (соли закиси) получают при растворении железа в разведенных кислотах. Самой важной из них является *сульфат железа (II)*, или *железный купорос*  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , образующий светло-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде. На воздухе железный купорос постепенно выветривается и одновременно окисляется с поверхности, переходя в желто-бурый основной сульфат трехвалентного железа.

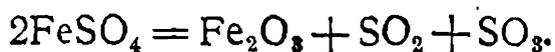
В технике железный купорос получается путем растворения железных обрезков в 20—30%-ной серной кислоте:



а также в виде отходов при «травлении» железа серной кислотой перед покрытием его цинком.

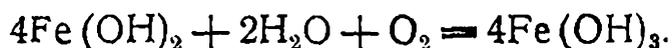
Железный купорос применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями, в производстве чернил и некоторых минеральных красок, при крашении тканей и т. д.

При нагревании железного купороса сперва выделяется вода и получается белая масса безводной соли  $\text{FeSO}_4$ . При более сильном нагревании соль разлагается с выделением двуокиси серы и серного ангидрида, который во влажном воздухе образует тяжелые белые пары серной кислоты:



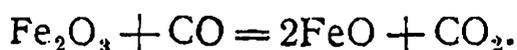
Этой реакцией раньше пользовались для получения серной кислоты, откуда и произошло старинное название последней — «купоросное масло».

Если к раствору железного купороса прибавить щелочи, то выпадает белый осадок *гидрата закиси железа*  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который на воздухе вследствие окисления быстро принимает зеленоватую, а затем бурую окраску, переходя в гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



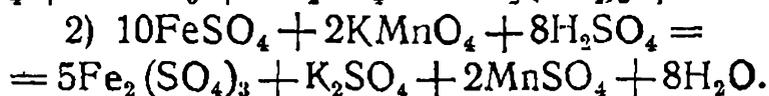
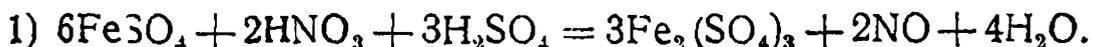
Гидрат закиси железа имеет почти исключительно основной характер и не растворяется в щелочах.

Безводная *закись железа*  $\text{FeO}$  может быть получена восстановлением окиси железа окисью углерода при  $500^\circ$  и представляет собой черный, легко окисляющийся порошок:



Карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей двухвалентного железа белый *карбонат железа (II)*  $\text{FeCO}_3$ . При действии воды, содержащей углекислый газ, это вещество подобно  $\text{CaCO}_3$  отчасти переходит в более растворимую кислую соль  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  и в таком виде содержится в природных железистых водах.

Соли двухвалентного железа легко могут быть переведены в соли трехвалентного железа действием различных окислителей: азотной кислоты, перманганата калия, хлора и др.; например:



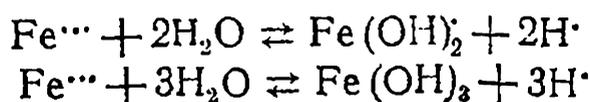
Ввиду способности легко окисляться соли двухвалентного железа часто применяются как восстановители.

**Соединения трехвалентного железа.** Из солей трехвалентного железа (солей окиси) больше всего применяется *трихлорид железа* (хлорное железо)  $\text{FeCl}_3$ . Безводная соль получается в виде темнозеленых чешуек при пропускании хлора над нагретым железом. Обыкновенный трихлорид железа — темножелтое кристаллическое, легко расплывающееся вещество состава  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

*Сульфат железа (III)*  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  получается окислением  $\text{FeSO}_4$  азотной кислотой в сернокислом растворе. С сульфатом аммония он образует *железоаммониевые квасцы*,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующиеся в красивых бледнолиловых кристаллах, изоморфных с кристаллами алюминиевых и хромовых квасцов.

При действии аммиака или щелочи на растворы солей трехвалентного железа выпадает красно-бурый гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , нерастворимый в избытке щелочи

Гидрат окиси железа — более слабое основание, чем гидрат закиси железа; это выражается в том, что соли окиси железа сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  совсем не образует солей (например с угольной, сероводородной). Гидролизом же объясняется цвет растворов солей трехвалентного железа; сам по себе ион  $\text{Fe}^{+++}$  почти бесцветен, но растворы имеют желто-бурый цвет от присутствия ионов основных солей или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующихся благодаря гидролизу:

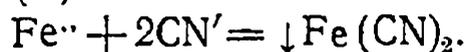


От нагревания окраска темнеет, а от прибавления кислот становится более светлой вследствие обратного хода реакции.

При прокаливании гидрат окиси железа, теряя воду, переходит в окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Окись железа встречается в природе в виде красного железняка и применяется как коричневая краска — железный сурик, мумия.

Характерной реакцией, отличающей окисные соли железа от закисных, является действие роданида калия  $\text{KCNS}$  или роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  на железные соли. Роданид калия содержит в растворе бесцветные ионы  $\text{CNS}'$ , которые соединяются с ионами  $\text{Fe}^{+++}$ , образуя кровавокрасный, слабо диссоциированный роданид железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Ионы  $\text{Fe}^{++}$  не дают этой реакции.

*Цианистые соединения железа.* При действии цианида калия на растворы солей двухвалентного железа получается белый осадок цианида железа (II):



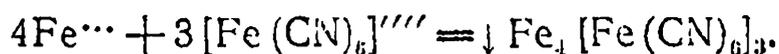
В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , называемой ферроцианидом калия:



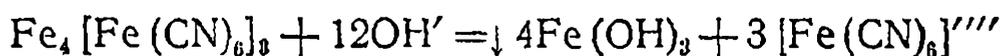
*Ферроцианид калия* или железистосинеродистый калий  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в больших светложелтых призмах. Эта соль называется также *желтой кровяной солью*, так как прежде приготавливалась накаливанием высушенной крови с поташом и железом. При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы  $\text{K}'$  и чрезвычайно устойчивые комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Практически такой раствор совершенно не содержит ионов  $\text{Fe}^{++}$  и не дает ни одной реакции, характерной для двухвалентного железа.

Ферроцианиду калия соответствует *железистосинеродистая кислота*  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — белое, твердое вещество, образующее кроме калийной соли много других солей.

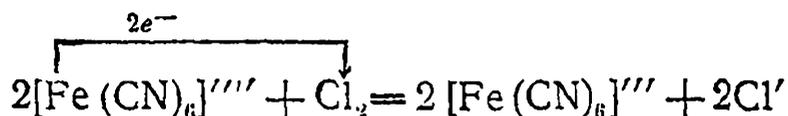
Замечательно, что фёрроцианид калия, несмотря на содержание в нем железа, может служить чувствительным реактивом на ионы трехвалентного железа, так как ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , встречаясь в растворе с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , соединяются с ними и образуют нерастворимую в воде железную соль железистосинеродистой кислоты — ферроцианид железа  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  характерного синего цвета; эта соль получила название *берлинской лазури*:



Берлинская лазурь применяется в качестве краски. Щелочи разлагают ее с образованием гидрата окиси железа и освобождением ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ :

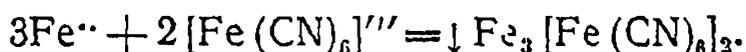


При действии хлора или брома на раствор желтой кровяной соли анион ее окисляется, переходя из четырехвалентного в трехвалентный:



Соответствующая этому аниону калийная соль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  называется *феррицианидом калия* (железосинеродистым калием) или *красной кровяной солью*, и кристаллизуется в темнокрасных безводных кристаллах. Раствор ее содержит анионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  такого же состава, как и анионы желтой соли, но несущие не 4, а 3 отрицательных заряда и поэтому обладающие иными свойствами, чем ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

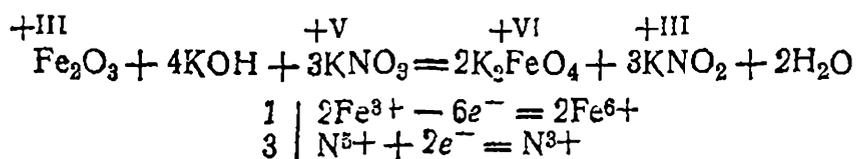
Если подействовать красной кровяной солью на раствор двухвалентного железа, то получается синий осадок так называемой *турнбулевой сини*, внешне очень похожей на берлинскую лазурь, но имеющей иной состав:



С солями трехвалентного железа  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  дает бурый раствор.

Реакция образования турнбулевой сини широко используется при печатании копий с чертежей, сделанных на кальке. Печатание основано на том, что некоторые соли трехвалентного железа и органических кислот восстанавливаются под действием света в соли двухвалентного железа. Бумага, служащая для печатания, покрывается обычно смесью  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с аммониевожелезной солью лимонной кислоты. Если наложить на такую бумагу чертеж, сделанный на кальке, и выставить ее на солнечный свет, то трехвалентное железо восстанавливается в двухвалентное во всех местах, кроме закрытых линиями чертежа. После этого бумагу опускают в воду. В тех местах, где подействовал свет, в порах бумаги осаждается турнбулева синь; места же, которые были защищены от света, остаются белыми. В результате получается белый чертеж на синем фоне.

Соединения шестивалентного железа. Если нагревать железные опилки или окись железа с селитрой и едким кали, то образуется сплав, содержащий калиевую соль железной кислоты ( $H_2FeO_4$ ), так называемый феррат калия  $K_2FeO_4$ :



При растворении сплава в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием  $BaCl_2$  можно осадить нерастворимый в воде феррат бария  $BaFeO_4$ .

Все ферраты — очень сильные окислители, превосходящие в этом отношении перманганаты. Соответствующая ферратам железная кислота  $H_2FeO_4$  и ее ангидрид  $FeO_3$  не получены в свободном состоянии.

**Карбонилы железа.** Железо образует чрезвычайно своеобразные летучие соединения с окисью углерода, называемые карбонилами железа. Пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$  представляет собой бледножелтую жидкость удельного веса 1,5, сильно преломляющую лучи света и кипящую при  $103^\circ$ . Он получается при пропускании окиси углерода над мелко раздробленным железом под давлением и при повышенной температуре. Пентакарбонил железа не растворим в воде, но растворяется во многих органических растворителях. При  $250^\circ$  он разлагается на окись углерода и совершенно чистое железо. В технике пентакарбонил железа применяется в качестве антидетонатора. Будучи примешан в количестве всего около 0,1% к бензину, сжигаемому в двигателях внутреннего сгорания, например в автомобильных моторах, он предупреждает «хлопанье» мотора.

**234. Кобальт (Cobaltum) Co = 58,9.** В природе кобальт мало распространен. Большею частью он встречается в соединении с мышьяком. Наиболее важные кобальтовые минералы — кобальтовый шпейс  $CoAs_2$  и кобальтовый блеск  $CoAsS$ . Мировая добыча кобальта составляла в 1939 г. 4800 т.

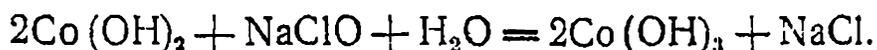
Кобальт представляет собой твердый тягучий, похожий на железо, блестящий металл уд. веса 8,8, плавящийся около  $1490^\circ$ . Как и железо, кобальт обладает магнитными свойствами. Вода и воздух не оказывают действия на кобальт. В разведенных кислотах кобальт растворится значительно труднее, чем железо; его нормальный потенциал равняется  $-0,24$  V.

Кобальт образует два простых окисла: закись кобальта  $CoO$  и окись кобальта  $Co_2O_3$ , которым соответствуют гидраты  $Co(OH)_2$  и  $Co(OH)_3$ , имеющие основной характер. Оба гидрата дают соли, но соли трехвалентного кобальта неустойчивы и легко разлагаются, переходя в соли двухвалентного кобальта. Кроме двух указанных окислов известен еще смешанный окисел  $Co_3O_4$  (или  $CoO \cdot Co_2O_3$ ) — закись-окись кобальта.

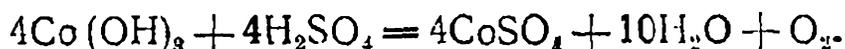
Соли двухвалентного кобальта в безводном состоянии обычно синего цвета, а в растворах и в кристаллах, содержащих воду, имеют красно-розовый цвет. В качестве примера назовем дихлорид кобальта, образующий ярко розовые кристаллы состава  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . Фильтровальная бумага, пропитанная раствором этой соли и потом высушенная, может служить грубым гигроскопом, так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов — от синего до розового.

Гидрат закиси кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$  получается при действии щелочи на растворы солей двухвалентного кобальта. Сперва выпадает осадок синей основной соли, который при кипячении жидкости переходит в розовый гидрат закиси  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; последний при накаливании дает закись кобальта  $\text{CoO}$  серо-зеленого цвета.

На воздухе гидрат закиси кобальта медленно окисляется в темнубурый гидрат окиси кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Очень быстро это окисление происходит при действии сильных окислителей, например  $\text{NaClO}$ :



При действии кислот на гидрат окиси кобальта не получается, однако, солей трехвалентного кобальта, а выделяется кислород и образуются соли двухвалентного кобальта, например:



Из соляной кислоты  $\text{Co}(\text{OH})_3$  выделяет хлор. Вообще  $\text{Co}(\text{OH})_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  действуют как окислители, подобно  $\text{MnO}_2$  и  $\text{PbO}_2$ , у которых соответствующие соли крайне неустойчивы.

Очень характерна для кобальта его способность образовывать разнообразные комплексные соединения, причем замечательно, что в этих соединениях он почти всегда трехвалентен. Комплексные соединения двухвалентного кобальта, хотя и известны, но очень неустойчивы: наоборот, в случае простых соединений устойчивы именно соединения двухвалентного кобальта. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона, например  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Координационное число кобальта равно 6.

Практические применения кобальта очень ограничены. Кобальт входит в состав некоторых сплавов, сообщая им большую твердость. Сплав кобальта с хромом и вольфрамом — стеллит — применяется для изготовления быстрорежущих инструментов. Советский сверхтвердый сплав победит, о котором мы уже упоминали (стр. 552), содержит 10%  $\text{Co}$ . Соединения кобальта, будучи прибавлены к стеклу, сообщают ему темносинюю окраску (образование силиката кобальта). Истолченное в мелкий порошок такое стекло употребляется в качестве синей краски под названием «шмальты» или «кобальта».

**235. Никель (Niccolum) Ni = 58,7.** Подобно кобальту никель встречается в природе преимущественно в виде соединений с мышьяком или с серой; таковы, например, минералы купферникель  $\text{NiAs}$ , мышьяковоникелевый блеск  $\text{NiAsS}$  и др.

Никель более распространен, чем кобальт. Наиболее богатые месторождения никеля находятся в Канаде, которая является главным поставщиком никеля на мировом рынке. Мировая добыча никеля составляла в 1940 г. 140 тыс. т, из них 125 тыс. т было получено в Канаде.

В СССР богатые месторождения никеля находятся на Урале, в Казахстане, на Таймырском полуострове и на Кольском полуострове (Монче-Тундра). Произведенные здесь за годы Сталинских пятилеток широкие разведывательные работы на никель вывели Советский Союз на второе место в мире по запасам никеля в недрах земли.

Хотя уральские месторождения никеля были известны еще задолго до революции, но царская Россия не имела никелевой промышленности и получала никель из-за границы. Вопрос о создании отечественной никелевой промышленности был успешно разрешен только при Советской власти.

Первый никелевый завод начал работать на Урале в 1934 г., а в настоящее время у нас работает ряд никелевых заводов, полностью освобождая наше народное хозяйство от иностранной зависимости по этому металлу.

Металлический никель имеет желтовато-белый цвет, очень тверд, хорошо полируется, притягивается магнитом. Уд. вес его 8,8, темп. пл.  $1455^{\circ}$ . Никель не окисляется на воздухе и легко растворяется только в азотной кислоте. Нормальный потенциал никеля равняется  $-0,26$  V.

Никель имеет ряд важных практических применений.

Чистый никель расходуется в небольших количествах для изготовления посуды, лабораторной и технической аппаратуры и для покрытия других металлов (никелирование). Главная масса никеля идет на производство различных сплавов с железом, медью, цинком и другими металлами. Присадка никеля к стали повышает вязкость и механическую прочность стали, придает ей большую жароустойчивость и сопротивляемость коррозии. Поэтому никель играет очень важную роль в военной технике. Легированные стали с содержанием никеля и других металлов, например хромо-никелевая сталь, содержащая 1—4% Ni и 0,5—2% Cr, широко применяются для производства артиллерийских орудий, всевозможной брони (танковой, судовой), бронебойных снарядов, оболочек для пуль и т. п.

Сплавы никеля с медью, содержащие большой процент Ni, практически не подвергающиеся коррозии, широко используются в химической промышленности, морском судостроении, самолетостроении. Сплавы с меньшим содержанием никеля применяются для чеканки монет (никелевая бронза).

Из других сплавов, имеющих важное практическое значение, отметим еще следующие: 1) и н в а р — сталь с содержанием 36% Ni, отличающаяся чрезвычайно малым коэффициентом расширения; из нее изготовляют стержни для часовых маятников, шкалы в разных измерительных приборах; 2) п л а т и н и т — сталь, содержащая 0,15% Cr и 46% Ni, имеет такой же коэффициент расширения, как стекло, и поэтому может впаиваться в стекло; применяется при изготовлении электрических лампочек; 3) н и х р о м — сплав никеля с хромом, обладающий большим электрическим сопротивлением; применяется для изготовления реостатов и различных нагревательных приборов; 4) н и к е л и н — сплав меди, никеля

и цинка, также отличающийся довольно значительным сопротивлением, мало изменяющимся при повышении температуры.

Мелко раздробленный никель является очень важным катализатором, широко применяемым при многих химических процессах.

Соединения никеля очень сходны с соединениями кобальта. Как и кобальт, никель образует два основных окисла: *закись никеля* NiO и *окись никеля* Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующие им гидроксиды, но только один ряд солей, в которых никель двухвалентен.

*Гидрат закиси никеля* Ni(OH)<sub>2</sub> выпадает в виде светлого осадка при действии щелочей на растворы солей двухвалентного никеля. При нагревании он теряет воду и переходит в серозеленую *закись никеля* NiO

Соли никеля большей частью имеют зеленый цвет и при растворении дают зеленые растворы. Наиболее употребительной из них является *сульфат никеля* (II) NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (никелевый купорос), образующий красивые изумрудно-зеленые кристаллы.

*Гидрат окиси никеля* Ni(OH)<sub>3</sub> имеет черно-бурый цвет и образуется при действии на Ni(OH)<sub>2</sub> сильных окислителей. Его свойства подобны свойствам гидрата окиси кобальта Co(OH)<sub>3</sub>.

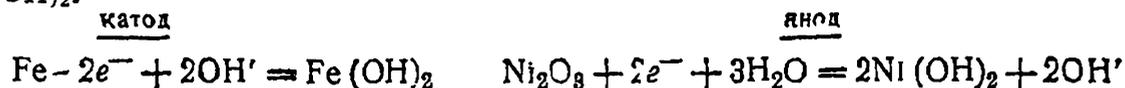
Никель образует много комплексных солей, но в отличие от кобальта он в этих солях всегда двухвалентен.

С окисью углерода никель дает жидкое летучее соединение *тетракарбонил никеля* Ni(CO)<sub>4</sub>, разлагающееся при нагревании с выделением никеля. На образовании его основан один из способов извлечения никеля из никелевых руд.

Из соединений никеля важное практическое значение имеет окись никеля, применяемая при изготовлении щелочных железоникелевых аккумуляторов, изобретенных Эдиссоном.

В заряженном аккумуляторе Эдиссона катод состоит из спрессованного порошка железа, анод — из водной окиси никеля, к которой для лучшей проводимости добавляются никелевые опилки. Электролитом служит 30%-ный раствор KOH.

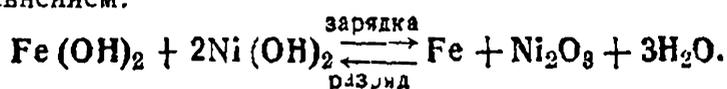
Действие аккумулятора Эдиссона аналогично действию свинцового аккумулятора: железо играет роль свинца, а окись никеля — роль двуокиси свинца. При разряде атомы железа теряют каждый по 2 электрона, превращаясь в ионы Fe<sup>++</sup>, которые связываются с гидроксильными ионами и образуют Fe(OH)<sub>2</sub>. Отдаваемые железом электроны переходят по внешней цепи к аноду, где восстанавливают ионы Ni<sup>+++</sup> (из Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в ионы Ni<sup>++</sup>, образующие затем Ni(OH)<sub>2</sub>:



Сложив эти 2 уравнения, получим общее уравнение происходящей при разряде аккумулятора реакции:



При зарядке аккумулятора эта же реакция протекает в обратном направлении: у катода Fe(OH)<sub>2</sub>, присоединяя электроны, превращается в металлическое железо, а у анода Ni(OH)<sub>2</sub> отдает электроны и снова образуется Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому оба процесса — зарядка и разряд аккумулятора — могут быть переданы одним уравнением:



Электродвижущая сила никелевого аккумулятора равна 1,3 V. Хотя он обладает меньшей электродвижущей силой, чем свинцовый аккумулятор, но зато выгодно отличается от последнего простотой в обращении, нечувствительностью к короткому замыканию и более продолжительным сроком службы.

## ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Под общим названием платиновых металлов объединяются элементы 2-й и 3-й тирад VIII группы периодической системы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина.

**236. Общая характеристика платиновых металлов.** Платиновые металлы образуют группу довольно редких элементов, по своим свойствам настолько похожих друг на друга, что разделение их представляет значительные трудности. Наоборот, с элементами группы железа они обнаруживают очень мало сходства.

В природе платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии, обычно все вместе, но никогда не встречаются в железных рудах. Удельные веса и температуры плавления платиновых металлов лежат значительно выше, чем у металлов группы железа.

Важнейшие константы платиновых металлов сопоставлены в табл. 61.

Таблица 61

Элементы	Рутений Ru	Родий Rh	Палладий Pd	Осмий Os	Иридий Ir	Платина Pt
Атомный вес . . .	101,7	102,91	106,7	190,2	193,1	195,23
Заряд ядра . . .	44	45	46	76	77	78
Радиус атома в Å	1,32	1,34	1,37	1,33	1,35	1,38
Удельный вес . . .	12,26	12,4	11,9	22,48	22,4	21,4
Темп. пл. в °C . . .	~1950	1966	1553	2500	2454	1773,5

Платиновые металлы принадлежат к числу малоактивных химических элементов и весьма устойчивы по отношению к различным химическим воздействиям. Некоторые из них не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке.

Хотя платиновые металлы могут проявлять в соединениях различные степени валентности, но особенно типичны для них соединения, в которых они четырехвалентны.

В практическом отношении самым главным из платиновых металлов является платина.

**237. Платина (Platinum) Pt = 195,2.** В природе платина подобно золоту встречается в россыпях в виде крупинки, всегда содержащих примесь других платиновых металлов. Наиболее богатые месторождения платины находятся в СССР, на Урале. Мировая добыча (без СССР) составляет около 10 т ежегодно.

Платина представляет собой белый блестящий ковкий металл уд. веса 21,4, плавящийся при 1773,5°.

На воздухе платина не изменяется даже при самом сильном накаливании. Отдельные кислоты на нее тоже не действуют. Растворяется платина только в царской водке, но значительно труднее, чем золото. При помощи царской водки платина извлекается из руды.

Ввиду тугоплавкости и сопротивляемости химическим воздействиям платина находит широкое применение в научных и технических лабораториях. При точных аналитических работах пользуются платиновыми тиглями, чашками, электродами и т. п.

В мелко раздробленном состоянии платина применяется как катализатор, ускоряющий многие химические процессы. Мелко раздробленная платина может адсорбировать значительные количества водорода и кислорода (до 100 объемов на 1 объем платины). Адсорбированные водород и кислород становятся очень активными; на этом основано применение платины в качестве переносчика водорода и кислорода.

В своих соединениях платина бывает преимущественно двух- и четырехвалентна. Как в том, так и в другом состоянии она обладает способностью образовывать комплексные соединения. Более важны соединения четырехвалентной платины.

При растворении платины в царской водке получается *платинохлористоводородная кислота*  $H_2[PtCl_6]$ , которая выделяется при выпаривании раствора в виде красно-бурых кристаллов состава  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ . Это обычный продажный препарат платины. Калиевая соль этой кислоты — одна из наиболее трудно растворимых солей калия. Поэтому образованием ее пользуются при анализе для открытия калия.

При нагревании  $H_2[PtCl_6]$  в струе хлора до  $360^\circ$  она разлагается с выделением  $HCl$  и образованием *тетрахлорида платины* (хлорной платины)  $PtCl_4$ .

Если к раствору  $H_2[PtCl_6]$  прилить щелочи, то получается бурый осадок  $Pt(OH)_4$ . Это вещество называется *платиновой кислотой*, так как при растворении в избытке щелочи дает соли. Известна также *окись платины*  $PtO_2$ .

*Дихлорид платины*  $PtCl_2$  получается при пропускании хлора над мелко раздробленной платиной.  $PtCl_2$  имеет зеленоватый цвет и не растворима в воде.

Двухвалентная платина образует много комплексных солей. Одними из наиболее устойчивых являются соли *платиносинеродистоводородной кислоты*  $H_2[Pt(CN)_4]$ . Бариевая соль этой кислоты  $Ba[Pt(CN)_4]$  обнаруживает яркую флуоресценцию при действии на нее ультрафиолетовых и рентгеновых лучей и служит для покрытия флуоресцирующих экранов, применяемых при просвечивании лучами Рентгена.

**238. Палладий (Palladium) Pd = 106,7 и иридий (Iridium) Ir = 193,1.** *Палладий* — серебристо-белый металл уд. веса 11,9, плавящийся при  $1553^\circ$ . Это — самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. Замечателен своей способностью поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий вполне сохраняет металли-

ческий вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится в нем, повидимому, в атомном состоянии и поэтому очень активен. Насыщенная водородом пластинка палладия переводит хлор, бром и иод в галогеноводороды, восстанавливает соли трехвалентного железа в соли двухвалентного железа,  $\text{HgCl}_2$  в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  в  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д.

Благодаря красивому внешнему виду палладий применяется в ювелирном деле для изготовления различных украшений.

В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно бóльшей активностью. При нагревании докрасна он соединяется с кислородом, образуя окисел  $\text{PdO}$ , растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке.

Как и платина, палладий бывает двух- и четырехвалентен, но более устойчивы соединения двухвалентного палладия. Большинство его солей легко растворимы в воде и сильно гидролизуются в растворах. *Дихлорид палладия*  $\text{PdCl}_2$  очень легко восстанавливается в растворе до металла некоторыми газообразными восстановителями, в частности окисью углерода, на чем основано его применение для открытия  $\text{CO}$  в газовых смесях.

*Иридий* отличается от платины очень высокой температурой плавления ( $2454^\circ$ ) и еще большей устойчивостью по отношению к химическим воздействиям. На иридий не действуют ни отдельные кислоты, ни царская водка. Кроме того, иридий значительно превосходит платину своей твердостью.

Чистый иридий применяется для изготовления различного рода научных приборов. Для той же цели употребляется сплав, содержащий 90%  $\text{Pt}$  и 10%  $\text{Ir}$ . Из такого сплава изготовлены международные эталоны метра и килограмма.

---

## ГЛАВА XXVII

### АТОМНОЕ ЯДРО

Теория строения атома дала химии ключ к познанию механизма химических реакций как функции строения атома. Однако при изучении свойств химических элементов мы видели, что они определяются, главным образом, числом и расположением электронов в атомах; ядро атома оказывает влияние на эти свойства лишь постольку, поскольку от его заряда зависит число окружающих его электронов. Изменения, которым подвергаются атомы при химических превращениях, затрагивая внешнюю оболочку атома, оставляют совершенно неприкосновенным его ядро. Таким образом для обычных химических процессов строение ядра не имеет, повидимому, существенного значения; но оно представляет исключительный интерес для процессов другого рода, каковы, например, радиоактивные превращения, искусственное получение новых элементов и т. п. Поэтому, заканчивая изучение курса общей химии, следует хотя бы вкратце познакомиться с теми данными, которыми располагает современная наука по вопросу о строении атомных ядер.

**239. Сложность атомных ядер и их искусственное разрушение.** Строение атомного ядра — это проблема, над которой работают сейчас очень многие физики как у нас в Союзе, так и за границей. И хотя за последние годы разрешение этой проблемы сильно продвинулось вперед, однако полной картины строения ядра мы еще не имеем.

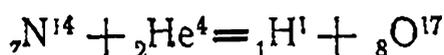
Впервые сложность атомных ядер обнаружилась в явлениях радиоактивности. Все радиоактивные превращения свидетельствовали о том, что ядра наиболее тяжелых атомов являются сложными образованиями, которые самопроизвольно разлагаются с выделением ядер гелия и электронов. Естественно было предположить, что ядра нерадиоактивных элементов также имеют сложное строение. Наиболее радикальный способ проверить это предположение состоял бы в том, чтобы искусственно вызвать разрушение ядра и исследовать образующиеся при этом новые частицы. Но ядра нерадиоактивных элементов чрезвычайно устойчивы: никакие обычно применяемые воздействия не оказывают на них никакого влияния.

Положение казалось безнадежным. Однако уже вскоре, благодаря гениальной идее Резерфорда, и в этой области были до-

стигнуты большие успехи. Для разрушения ядер Резерфорд воспользовался той огромной кинетической энергией, которой обладают лётящие  $\alpha$ -частицы. В 1919 г. появилась его работа, сообщающая о результатах опытов с азотом. Подвергая атомы азота бомбардировке вылетающими из радия  $\alpha$ -частицами, Резерфорду удалось разрушить ядра азота и выбить из них ядра водорода. Эти простейшие из атомных ядер Резерфорд назвал протонами. Таким образом было осуществлено, как тогда писали, искусственное разложение атома; точнее говоря, было доказано, что в состав ядра азота входят протоны.

Последующими опытами Резерфорда и других исследователей было установлено, что протоны могут быть выбиты из ядер всех легких элементов от лития ( $Li = 6,94$ ) до калия ( $K = 39,096$ ). По наблюдениям венских физиков Кирша и Петерсена искусственному разрушению подвергаются также ядра многих других элементов вплоть до иода ( $I = 126,92$ ). Поэтому можно было думать, что обнаружение протонов в ядрах атомов всех химических элементов есть только вопрос времени.

Однако полного разрушения ядер при бомбардировке  $\alpha$ -частицами не происходит. При столкновении  $\alpha$ -частицы с ядром из последнего, повидимому, выбивается всегда только один протон, а остаток ядра соединяется с разрушающей  $\alpha$ -частицей, образуя новое ядро. Так, например, изучая процесс столкновения  $\alpha$ -частицы с ядром азота, Блэккет установил, что после столкновения получаются две новые частицы—протон и ядро с массой 17 (изотоп кислорода), включающее в себя  $\alpha$ -частицу. Схематически этот процесс можно изобразить следующим уравнением<sup>1</sup>:



Другими словами, это значит, что  $\alpha$ -частица, выбивая из ядра азота с массой 14 один протон, поглощается остатком ядра, который благодаря этому превращается в ядро изотопа кислорода с массой 17. Подобное же преобразование ядер удалось наблюдать и у других элементов.

Работы Резерфорда и венских физиков в связи с изучением продуктов распада радиоактивных элементов привели к заключению, что в состав атомных ядер входят  $\alpha$ -частицы (т. е. ядра гелия), протоны (или ядра водорода) и, наконец, электроны. Но так как ядро гелия, в свою очередь, можно себе представить составленным из четырех протонов, то невольно напрашивался вывод, что ядра всех атомов построены из протонов и электронов.

Мысль эта не была новой. Подобное предположение, только в другой форме, было высказано еще в начале XIX в. английским ученым Прютом. Прют выдвинул гипотезу, что все атомы

<sup>1</sup> Согласно принятому теперь обозначению число, стоящее вверху справа от символа элемента, указывает массу ядра, а стоящее внизу слева—порядковый номер, т. е. заряд ядра.

состоят из различного сочетания атомов водорода. Однако гипотеза Прюта вскоре была отвергнута, так как точное измерение атомных весов выяснило, что они не являются целыми числами, т. е. кратными атомного веса водорода. Но теперь положение изменилось. Исследования Астона показали, что химически определяемые атомные веса являются лишь некоторыми средними величинами, действительные же массы отдельных атомов выражаются целыми числами. Поэтому основное возражение против гипотезы Прюта отпало, и она снова возродилась, но уже в соответствующей измененной форме: ядра всех атомов состоят из водородных ядер (протонов) и электронов.

Таково было первое представление о строении атомных ядер, возникшее в результате работ Астона и опытов искусственного разрушения ядер.

Принимая, что простейшими структурными единицами ядра являются протоны и электроны, нетрудно рассчитать, сколько тех и других должно входить в состав различных ядер. Возьмем, например, ядро атома хлора с массой 35 ( $\text{Cl}^{35}$ ). Так как масса электронов ничтожно мала, то можно считать, что масса ядра образована протонами, из которых каждый имеет массу, приблизительно равную 1. Отсюда следует, что число протонов в ядре хлора должно равняться его атомному весу, т. е. 35. Но если бы ядро хлора состояло только из протонов, то заряд его тоже равнялся бы 35. Между тем порядковый номер хлора показывает, что заряд ядра равен 17. Следовательно, в состав ядра должны еще входить электроны в таком количестве, чтобы нейтрализовать лишние положительные заряды. Очевидно, число последних равняется разности между атомным весом хлора и положительным зарядом его ядра:  $35 - 17 = 18$ .

При подсчете числа протонов и электронов в ядре хлора мы исходили из предположения, что масса ядра всегда выражается целым числом, кратным одной и той же величины — массы протона, которую мы приняли равной 1, и что масса электронов равна нулю. В действительности это верно лишь приблизительно. Когда в конце 1927 г. Астон впервые начал работать со своим новым, усовершенствованным спектрографом масс, то он нашел, что массы отдельных изотопов в большинстве случаев несколько отклоняются от целых чисел. Кроме того, и масса ядра водорода равна не единице, а 1,008. Если принять во внимание эту последнюю величину и точно подсчитать, чему должны равняться массы различных ядер, то получается некоторое расхождение с найденными Астоном величинами.

Вычислим, например, массу ядра гелия. В состав ядра гелия согласно вышеизложенной гипотезе входят 4 протона и 2 электрона. Масса 4 протонов равна  $4 \cdot 1,008 = 4,0320$ , масса 2 электронов  $2 \cdot 0,00054 = 0,0011$ , что составляет вместе:

$$4,0320 + 0,0011 = 4,0331,$$

тогда как наиболее точные измерения Астона дают величину 4,0030, т. е. на 0,0301 кислородных единицы меньше.

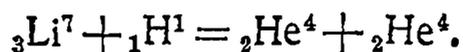
Чем же объяснить такое расхождение? Вспомним, что по теории Эйнштейна всякая масса эквивалентна некоторой энергии. Если теория Эйнштейна применима к процессам образования атомных ядер, то потеря, или, как говорят, дефект массы при образовании ядра гелия из четырех протонов и двух электронов свидетельствует о том, что этот процесс сопровождается выделением огромного количества энергии.

Дефект массы при образовании 1 граммома гелия составляет 0,0301 г, что соответствует выделению  $0,0301 \cdot 2,16 \cdot 10^{10} = 6,5 \cdot 10^8$  ккал или  $2,7 \cdot 10^{10}$  эргов энергии. Чтобы дать представление о колоссальной величине этой энергии, достаточно указать, что она приблизительно равна той энергии, которую может дать в течение 1 часа электростанция типа Днепрогес.

Расчеты, подобные приведенному выше, могут быть сделаны в отношении всех ядер. Они показывают, что ядра всех нерадиоактивных элементов образовались с выделением очень больших количеств энергии, почему и являются чрезвычайно устойчивыми.

**240. Открытие нейтронов и позитронов.** До сравнительно недавнего времени разрушение ядер производилось исключительно путем бомбардировки  $\alpha$ -частицами, вылетающими из радиоактивных веществ. Принимая во внимание малые количества этих веществ, имеющиеся в распоряжении исследователей, и ничтожный процент попадания  $\alpha$ -частиц в ядро, легко понять, что коэффициент полезного действия такой бомбардировки чрезвычайно мал.

В 1932 г. два сотрудника Резерфорда Кокрофт и Уолтон осуществили разрушение ядер без помощи радиоактивных веществ. Вместо  $\alpha$ -частиц Кокрофт и Уолтон применили для этой цели мощный поток протонов, получаемых из обыкновенного водорода. Аппарат, которым они пользовались, представлял пустотную разрядную трубку, в которой протоны под действием высокого напряжения, достигавшего 800 000 V, приобретали очень большую скорость. В конце трубки помещались вещества, подвергавшиеся бомбардировке протонами. Таким путем удалось расщепить ядра лития, алюминия и других легких элементов. Результатом расщепления ядра лития является выделение огромного количества энергии, значительно превышающего энергию летящего протона, и преобразование этого ядра вместе с поглощенным им протоном в два ядра гелия:



В большинстве других случаев также наблюдался распад ядер с выделением ядер гелия.

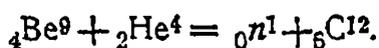
Этот новый метод обстрела атомных ядер быстро летящими протонами открыл широкие перспективы для изучения строения атомного ядра. Огромное преимущество этого метода заключается в возможности как угодно регулировать скорость протонов, собирать их в узкий пучок и направлять по желанию в то или иное место. В настоящее время соответствующие установки, требующие напряжений в сотни тысяч и миллионы вольт, имеются уже во многих лабораториях.

Теория строения атомных ядер из протонов и электронов долгие годы являлась общепринятой, хотя и содержала в себе ряд существенных противоречий. Но в последнее время были сделаны новые открытия, которые коренным образом изменили наше представление о структуре атомных ядер.

Осенью 1930 г. Бот и Беккер заметили, что при бомбардировке атомов бериллия  $\alpha$ -лучами полония эти атомы испускают новые лучи, обладающие огромной проникающей способностью: слой свинца в 3 см поглощает их лишь наполовину. Возникновение этих лучей наблюдали также Ирэн Кюри (дочь Марии Кюри, открывшей радий) и Жолио, которые, кроме того, обнаружили, что, проходя сквозь вещества, содержащие водород

(воду, парафин и др.), лучи Бота и Беккера выбивают из этих веществ весьма быстрые протоны. В апреле 1932 г. Чэдвик повторил те же опыты в Кембриджской лаборатории Резерфорда и на основании ряда измерений и подсчетов пришел к убеждению, что открытые Ботом и Беккером лучи представляют собой поток новых, электрически нейтральных частиц, с ураганной скоростью вырывающихся из ядер бериллия и обладающих массой, почти равной массе протона. Эти частицы Чэдвик предложил назвать нейтронами. Нейтрон обозначают буквой *n*.

Процесс, приводящий к испусканию нейтронов атомами бериллия, заключается в том, что  $\alpha$ -частица поглощается ядром бериллия (изотоп 9) и в то же время из ядра вылетает один нейтрон, вследствие чего оно превращается в ядро углерода:



При дальнейших исследованиях оказалось, что нейтроны образуются также при бомбардировке  $\alpha$ -частицами атомов лития, бора, фтора, алюминия и других элементов.

Огромная проникающая способность нейтронов объясняется тем, что эти частицы не заряжены. Поэтому, пролетая сквозь атомы, они не взаимодействуют с их ядрами и не задерживаются в своем движении, если только не сталкиваются с ядрами непосредственно.

Многие исследования дают основание предполагать, что нейтрон состоит из протона и электрона, весьма тесно связанных друг с другом. Если это так, то в нейтроне мы впервые встречаемся с ядром, в котором число протонов равно числу электронов и заряд которого, таким образом, равен 0. Поэтому нейтрон можно рассматривать так же, как атом нового элемента, состоящий только из ядра и имеющий порядковый номер 0.

Как только выяснилось существование нейтронов, было предложено совершенно новое представление о строении ядра, высказанное впервые ленинградским физиком Иваненко, а затем подробно развитое Гейзенбергом. Согласно этому представлению все электроны, входящие в состав ядра, связаны с соответствующим числом протонов в нейтроне и, таким образом, ядро состоит только из протонов и нейтронов. Соотношение между протонами и нейтронами в ядре выражается очень просто. Так как зарядом обладает только протон, то число протонов определяется порядковым номером элемента, атомный же вес или масса ядра равняется сумме масс протонов и нейтронов; но масса каждого из них равна единице, поэтому атомный вес указывает общее число протонов и нейтронов в ядре.

Обозначая атомный вес элемента через *A*, заряд ядра через *Z* и число нейтронов через *N*, получаем следующее равенство:

$$A = Z + N$$

$$\text{число протонов} = Z$$

$$\text{число нейтронов} = A - Z$$

Изотопы обладают, очевидно, равным числом протонов, но различным числом нейтронов.

Между протонами и нейтронами в ядре, в свою очередь, могут возникнуть различные тесные комбинации. Например, 2 протона и 2 нейтрона могут соединиться в прочный агрегат и образовать ядро гелия или  $\alpha$ -частицу ( $Z=2$ ;  $A=4$ ). Весьма вероятно, что если число протонов четное, то все они связываются с таким же числом нейтронов в  $\alpha$ -частицы<sup>1</sup>, называемые также гелионами и играющие роль как бы вторичных «элементарных» частиц; тогда ядро состоит или только из гелионов, или из гелионов и оставшихся свободными нейтронов. При нечетном числе протонов в ядре остается также 1 протон. Например, ядро кислорода ( $A=16$ ,  $Z=8$ ) состоит из 4 гелионов, ядро железа ( $A=56$ ,  $Z=26$ ) из 13 гелионов и 4 нейтронов, ядро меди ( $A=63$ ,  $Z=29$ ) из 14 гелионов, 6 нейтронов и 1 протона и т. д.

Теория Иваненко-Гейзенберга является в настоящее время общепринятой. Возникает, однако, вопрос: если в ядре нет электронов, то как же тогда выбрасываются  $\beta$ -частицы из ядер радиоактивных элементов.

Хотя это затруднение пока еще нельзя считать окончательно разрешенным, но выход из него уже наметился благодаря открытию новых элементарных частиц — п о з и т р о н о в.

Существование позитронов впервые обнаружилось при изучении так называемых космических лучей, открытых еще в 1911 г. физиком Гессом. Эти лучи попадают в атмосферу земли из недр мирового пространства и обладают огромной энергией, вследствие чего их проникающая способность чрезвычайно велика. Природа космических лучей до сих пор твердо не установлена. Повидимому, они представляют собой электромагнитные волны, подобные  $\gamma$ -лучам радиоактивных веществ, но содержат также быстро летящие частицы (электроны).

В 1929 г. ленинградский физик С к о б е л ь ц ы н, работая с камерой Вильсона, заметил появление в ней следов, оставленных какими-то заряженными частицами, хотя никакое излучение извне не впускалось в камеру. Возникновение этих частиц можно было объяснить только воздействием на камеру космических лучей. Такое же явление наблюдал в 1932 г. американский физик А н д е р с е н, который, изучая отклонение частиц в магнитном поле, пришел к заключению, что большая часть частиц представляет собой электроны, но среди них имеются также положительно заряженные частицы с массой, равной массе электрона. Эти частицы он назвал положительными электронами, или позитронами. Совершенно независимо от Андерсена, хотя и несколько позже, позитроны были открыты в лаборатории Резерфорда двумя его учениками Б л е к к е т о м и О к к и а л и н и при аналогичных условиях. Вслед за тем было установлено, что позитроны появляются также при действии  $\gamma$ -лучей на многие тяже-

---

<sup>1</sup> Ядер, в которых число протонов было бы больше числа нейтронов, не существует.

лые металлы и могут испускаться некоторыми легкими металлами под влиянием  $\alpha$ -лучей. Позитрон обозначают символом  $e^+$ .

В настоящее время нейтрон и протон считаются равноправными частицами ядра, способными в известных случаях переходить одна в другую:

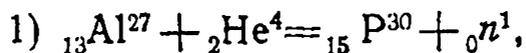
$$\begin{aligned}\text{нейтрон} &= \text{протон} + \text{электрон} \\ \text{протон} &= \text{нейтрон} + \text{позитрон}\end{aligned}$$

Исходя из этого представления, выбрасывание  $\beta$ -частиц радиоактивными элементами можно объяснить тем, что один из нейтронов, входящих в состав ядра, распадается на протон и электрон; электрон вылетает наружу, а заряд ядра увеличивается на единицу.

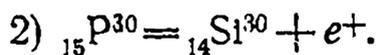
**241. Искусственная радиоактивность.** В 1933 г. Кюри и Жолио открыли испускание позитронов некоторыми легкими элементами — бором, магнием, алюминием — при бомбардировке их  $\alpha$ -частицами. В следующем году те же исследователи неожиданно обнаружили, что если убрать источник  $\alpha$ -частиц, то испускание позитронов прекращается не сразу, а продолжается еще некоторое время. Это значит, что при бомбардировке  $\alpha$ -частицами образуются какие-то радиоактивные атомы, обладающие определенной продолжительностью жизни, но только испускающие не  $\alpha$ -частицы и не электроны, а позитроны.

Таким образом была открыта искусственная радиоактивность и притом совершенно особого рода: распад ядра с испусканием позитрона.

Наблюдавшиеся явления Кюри и Жолио объяснили тем, что под влиянием бомбардировки ядер  $\alpha$ -частицами сперва образуются очень неустойчивые ядра, которые затем распадаются с испусканием позитронов. Например, в случае алюминия процесс протекает в две стадии:



где  $\text{P}^{30}$  искусственно созданный изотоп фосфора — «радиофосфор». Так как обыкновенный фосфор не содержит такого изотопа, то, очевидно, последний неустойчив и распадается с образованием устойчивого ядра:



Период полураспада радиофосфора равняется 2 мин. 15 сек.

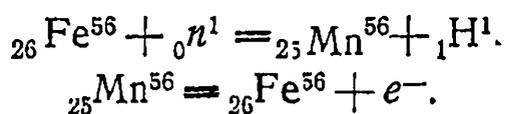
Аналогичные процессы происходят при бомбардировке  $\alpha$ -частицами ядер бора и магния, причем в первом случае получается «радиоазот»  $\text{N}^{13}$  с периодом полураспада 14 млн., во втором — «радиокремний»  $\text{Si}^{27}$  с периодом полураспада 3 мин. 30 сек.

Хотя количество искусственно созданных радиоактивных веществ при этих опытах было невелико, тем не менее Кюри и Жолио удалось химическим путем установить их природу, на основании чего и были выведены написанные выше уравнения.

Результаты, полученные Кюри и Жолио, открыли новую обширную область для исследований, которые могут сыграть большую роль при решении вопроса о строении ядер. Скоро появился

целый ряд аналогичных работ. Из них особенный интерес представляют работы физика Ферми, применявшего для бомбардировки ядер нейтроны. Это был очень удачный выбор, так как нейтроны, являясь нейтральными частицами, гораздо легче проникают в атомные ядра, вызывая образование новых ядер. Подвергая бомбардировке целый ряд простых веществ, Ферми получил несколько десятков новых радиоэлементов с периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких дней. Многие из этих элементов удалось выделить химически.

В отличие от бомбардировки  $\alpha$ -частицами излучение во всех случаях состояло из электронов. Самый механизм образования радиоэлементов при облучении нейтронами, по видимому, таков: при захвате нейтрона ядро выбрасывает протон, превращаясь в новое, неустойчивое ядро с порядковым номером на единицу меньше. Последнее распадается, испуская электрон и снова образуя такое же ядро, какое было вначале; например



В настоящее время известно более 200 радиоактивных изотопов почти всех элементов с электронной или позитронной радиоактивностью, период полураспада которых лежит в пределах от долей секунды до нескольких месяцев.

Таковы важнейшие экспериментальные факты, добытые физиками при изучении атомных ядер. Конечно, их пока еще недостаточно, чтобы иметь полное представление о строении этой наименее доступной области атома. Но упорство и настойчивость, с которыми целая армия исследователей штурмует атомное ядро, дают полную уверенность, что загадка ядра скоро будет разгадана.

**242. Проблема использования внутриатомной энергии.** Разрушение атомных ядер сопровождается выделением огромных количеств энергии, в миллионы раз превышающих энергию обычных химических реакций. Поэтому вполне понятно, что проблема использования внутриатомной (точнее внутриядерной) энергии представляет исключительный интерес и уже давно привлекает к себе внимание исследователей. Однако до последнего времени практическое решение этой задачи встречало ряд непреодолимых препятствий.

Все описанные в предыдущем параграфе ядерные превращения осуществляются путем бомбардировки ядер или  $\alpha$ -частицами, выбрасываемыми природными радиоактивными элементами, или протонами и дейтронами (ядрами тяжелого водорода), которым искусственно может быть сообщена большая скорость в специальных приборах (генераторах), или, наконец, нейтронами. Но при такой бомбардировке вероятность попадания летящих частиц в ядро очень мала. В лучшем случае число удачных попаданий вызывающих расщепление ядра, достигает  $1 : 10^4$ , т. е. из 10 000 летящих частиц только одна расходуется с пользой, остальные же 9999 частиц теряются для реакции. Наиболее благоприятны усло-

вия для нейтронов, не имеющих зарядов и потому не отклоняемых ядром. Однако самое получение нейтронов с помощью ядерных реакций является мало эффективным.

Но главное препятствие к практическому использованию ядерной энергии заключалось в том, что не было известно ни одной ядерной реакции, которая, будучи раз вызвана воздействием извне, дальше продолжалась бы сама собою, как продолжается, например, горение подожженного топлива и другие химические реакции.

Совершенно новые перспективы получения ядерной энергии открылись в начале 1939 г., когда Ган и Штрассман в Германии обнаружили, что при облучении (бомбардировке) нейтронами урана наряду с обычными ядерными реакциями происходит еще другой процесс — «расщепление» ядер этого элемента на две приблизительно равные части, причем выделяется в 10—20 раз больше энергии, чем в первом случае.

Опыты с облучением урана нейтронами были повторены Жолио во Франции, а также американскими физиками. Было установлено, что образующиеся при дроблении урановых ядер осколки, представляют собою неустойчивые изотопы различных более легких элементов, которые, подвергаясь затем  $\beta$ -радиоактивному распаду, превращаются в устойчивые изотопы. Вместе с тем обнаружилась и важнейшая особенность новой ядерной реакции: оказалось, что вызванное нейтроном расщепление ядра урана сопровождается вылетом из него от одного до трех новых нейтронов, обладающих очень большой кинетической энергией. Эти «вторичные» нейтроны, попадая в целые ядра урана, могут вызвать новое дробление их, в свою очередь сопровождающееся вылетом нейтронов, и т. д.

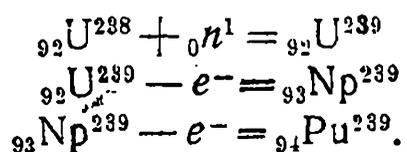
Таким образом возникает возможность цепной ядерной реакции, в процессе которой генерируются нейтроны, способствующие ее дальнейшему самостоятельному течению. Если вместо каждого вызвавшего дробление ядра нейтрона образуется больше одного нового нейтрона и каждый из этих нейтронов в свою очередь будет затрачен на дробление ядра, то скорость реакции будет непрерывно возрастать и произойдет взрыв.

Однако дальнейшее изучение процесса расщепления ядер урана нейтронами показало, что реакция протекает сложнее, чем это предполагалось вначале. Дело в том, что природный уран состоит в основном из двух изотопов:  $U^{238}$  — 99,3% и  $U^{235}$  — 0,7%. Первый, более тяжелый изотоп, как это предсказал Бор в 1939 г., разлагается лишь под действием очень быстрых нейтронов. Поэтому большая часть нейтронов, попадающих в ядра изотопа  $U^{238}$ , хотя и поглощается ими, но не вызывает их расщепления. Наоборот, ядра изотопа  $U^{235}$  легко расщепляются нейтронами и притом преимущественно нейтронами малых скоростей. Цепная реакция возможна только с изотопом  $U^{235}$ , причем для осуществления ее необходимо сильно замедлить движение вторичных нейтронов. Этого можно достигнуть, заставляя нейтроны проходить через вещество с малым атомным весом, так называемый «замедлитель»

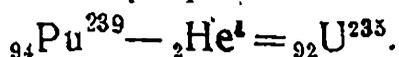
Наиболее подходящими замедлителями являются: водород (особенно его тяжелый изотоп дейтерий), а также бериллий и углерод (в виде графита), ядра которых при упругих столкновениях с нейтронами поглощают большую часть их энергии.

В природном уране, состоящем в основном из  $U^{238}$  и содержащем очень мало  $U^{235}$ , цепная реакция на медленных нейтронах не может развиваться, так как вторичные нейтроны, прежде чем их движение достаточно замедлится, будут захватываться ядрами  $U^{238}$  и не вызовут дальнейших расщеплений. Поэтому для проведения цепной реакции нужно отделить  $U^{235}$  от  $U^{238}$ .

При захвате нейтронов ядрами  $U^{238}$  образуется  $\beta$ -радиоактивный изотоп  $U^{239}$ , ядра которого не расщепляются нейтронами. Замечательна дальнейшая судьба этого изотопа. Испуская  $\beta$ -частицы, он довольно быстро превращается в очень неустойчивый радиоактивный элемент с порядковым номером 93, которому было дано название нептуний (Np). Последний в свою очередь подвергается  $\beta$ -распаду и образует новый элемент с порядковым номером 94, получивший название плутония (Pu). Весь процесс превращения  $U^{238}$  в плутоний длится около двух суток и может быть представлен в виде следующих уравнений:



Образующийся плутоний, хотя тоже радиоактивен, но довольно устойчив (период полураспада около 50 лет). Выбрасывая  $\alpha$ -частицы, он очень медленно превращается в  $U^{235}$ :



Таким образом в результате изучения процессов, происходящих при облучении урана нейтронами, периодическая система элементов оказалась дополненной двумя новыми, искусственно полученными «трансурановыми» элементами — нептунием и плутонием<sup>1</sup>. Важное значение этого открытия заключалось в том, что ядра плутония оказались сходными по своим свойствам с ядрами  $U^{235}$ : они так же легко расщепляются медленными нейтронами, как и ядра  $U^{235}$ , выделяя огромную энергию и выбрасывая новые нейтроны.

Таковы были новые научные факты, ставшие известными уже в начале второй мировой войны. Они открывали вполне реальные возможности освобождения колоссальных количеств энергии. Эти возможности были учтены воюющими странами, и началась усиленная работа по овладению внутриатомной энергией, имевшая в виду главным образом ее военное применение.

Важнейшей задачей, которую необходимо было разрешить в первую очередь, являлось разделение изотопов урана и выделение чистого  $U^{235}$ , так как представлялось вероятным, что его можно

<sup>1</sup> Согласно позднейшим сообщениям искусственно получены также элементы с порядковыми номерами 95 и 96; для этих элементов предложены названия «амерций» и «кюрий».

будет использовать в качестве взрывчатого вещества невиданной дотоле разрушительной силы.

Разделение изотопов даже в лабораторных условиях сопряжено с огромными экспериментальными и техническими трудностями. Хотя известно много методов разделения изотопов, но все они чрезвычайно сложны, громоздки и мало эффективны. В данном случае задача усложнялась еще тем, что содержание  $U^{235}$  в природном уране очень незначительно. Однако все эти трудности удалось преодолеть.

В результате многочисленных исследований и напряженной работы ученых и инженеров в США были выстроены заводы для разделения изотопов урана, которые в 1944/45 г. и стали добывать значительные количества  $U^{235}$ .

Следует отметить, что цепная реакция расщепления ядер может развиваться только в достаточно большом куске  $U^{235}$ . В противном случае большая часть нейтронов, образующихся при дроблении ядер  $U^{235}$ , может вылететь из куска наружу еще до столкновения их с другими ядрами урана, и цепная реакция оборвется. Наименьшее количество  $U^{235}$ , при котором еще возможна цепная реакция, составляет несколько килограммов. Это минимальное количество называется критической массой. Куски  $U^{235}$  меньшего размера не могут взрываться. Но при быстром сближении небольших кусков, общая масса которых превышает критическую, тотчас возникает бурная реакция и происходит взрыв.

Одновременно с разделением изотопов урана в Америке велись также работы по осуществлению управляемой цепной реакции в неразделенном уране.

Как уже было указано, в природном уране цепная реакция на медленных нейтронах не может развиваться вследствие поглощения нейтронов ядрами  $U^{238}$ . Но если разместить небольшие куски урана на равных расстояниях в массе графита, служащего замедлителем, то быстрые нейтроны, вылетающие из расщепленных ядер  $U^{235}$ , проходя сквозь слой графита и сталкиваясь с легкими ядрами углерода, теряют свою скорость. Попадая затем в новые куски урана, они уже мало поглощаются ядрами  $U^{238}$ . Поэтому значительная часть их захватывается ядрами  $U^{235}$ , вызывая расщепление последних. В этих условиях цепной процесс идет далеко не так бурно, как в чистом  $U^{235}$ , а главное — скорость его оказывается возможным регулировать. Однако для поддержания процесса требуется довольно большое количество урана и притом тщательно освобожденного от всяких примесей.

Установка, состоящая из кусков (блоков) урана, размещенных на определенных расстояниях в массе графита, получила название «уранового штабеля» (англ. — pile).

Первый опытный урановый штабель, сооруженный американцами, начал действовать в декабре 1942 г. Он содержал около 6 т чистого урана — наименьшее количество, необходимое для его работы.

При работе штабеля наряду с расщеплением ядер  $U^{235}$  и выделением большого количества энергии происходит еще другой,

очень важный процесс: вследствие поглощения некоторой части нейтронов ядрами  $U^{238}$  в штабеле постепенно накапливается плутоний. Так как плутоний является отличным от урана элементом, то он может быть отделен от урана химическими методами и использован для ядерной реакции со взрывом.

Для получения плутония американцы построили в Хэнфорде (штат Вашингтон) огромный завод, на котором работали три урановых штабеля. Завод начал выдавать плутоний в конце 1944 г. Повидимому, плутоний, так же как и  $U^{235}$ , был применен американцами для изготовления «атомных бомб».

Итак, проблема получения внутриатомной энергии в техническом масштабе принципиально разрешена. Нет сомнения, что в недалеком будущем внутриатомная энергия получит широкое применение в мирной созидательной деятельности человека. Мы стоим на пороге величайшей революции в энергетике, но сейчас еще трудно сказать, какие конкретные возможности предоставит человечеству внутриатомная энергия. Можно, однако, надеяться, что овладение этой новой великой силой природы послужит могучим фактором дальнейшего развития техники и повышения благосостояния человечества.

---

## СПИСОК ЭЛЕМЕНТОВ

(по алфавиту химических символов)

Ac	Actinium	Актиний	N	Nitrogenium	Азот
Ag	Argentum	Серебро	Na	Natrium	Натрий
Al	Aluminium	Алюминий	Nb	Niobium	Ниобий
Ar	Argon	Аргон	Nd	Neodymium	Неодим
As	Arsenicum	Мышьяк	Ne	Neon	Неон
Au	Aurum	Золото	Ni	Niccolum	Никель
B	Boracium	Бор	Np	Neptunium	Нептуний
Ba	Barium	Барий	O	Oxygenium	Кислород
Be	Beryllium	Бериллий	Os	Osmium	Осмий
Bi	Bismuthum	Висмут	P	Phosphorus	Фосфор
Br	Bromum	Бром	Pa	Protactinium	Протактиний
C	Carboneum	Углерод	Pb	Plumbum	Свинец
Ca	Calcium	Кальций	Pd	Palladium	Палладий
Cd	Cadmium	Кадмий	Po	Polonium	Полоний
Ce	Cerium	Церий	Pr	Praseodymium	Празеодим
Cl	Chlorum	Хлор	Pt	Platinum	Платина
Co	Cobaltum	Кобальт	Pu	Plutonium	Плутоний
Cp	Cassiopeum	Кассиопей	Ra	Radium	Радий
Cr	Chromium	Хром	Rb	Rubidium	Рубидий
Cs	Caesium	Цезий	Re	Rhenium	Рений
Cu	Cuprum	Медь	Rh	Rhodium	Родий
Dy	Dysprosium	Диспрозий	Rn	Radon	Радон
Er	Erbium	Эрбий	Ru	Ruthenium	Рутений
Eu	Europium	Европий	S	Sulfur	Сера
F	Fluor	Фтор	Sb	Stibium	Сурьма
Fe	Ferrum	Железо	Sc	Scandium	Скандий
Ga	Gallium	Галлий	Se	Selenium	Селен
Gd	Gadolinium	Гадолиний	Si	Silicium	Кремний
Ge	Germanium	Германий	Sm	Samarium	Самарий
H	Hydrogenium	Водород	Sn	Stannum	Олово
He	Helium	Гелий	Sr	Strontium	Стронций
Hf	Hafnium	Гафний	Ta	Tantalum	Тантал
Hg	Hydrargyrum	Ртуть	Tb	Terbium	Тербий
Ho	Holmium	Гольмий	Te	Tellurium	Теллур
In	Indium	Индий	Th	Thorium	Торий
Ir	Iridium	Иридий	Ti	Titanium	Титан
J	Jodum	Иод	Tl	Tallium	Таллий
K	Kallium	Калий	Tu	Thulium	Тулий
Kr	Krypton	Криптон	U	Uranium	Уран
La	Lanthanum	Лантан	V	Vanadium	Ванадий
Li	Lithium	Литий	W	Wolfram	Вольфрам
Ma	Masurium	Мазурий	Xe	Xenon	Ксенон
Mg	Magnesium	Магний	Y	Yttrium	Иттрий
Mn	Manganum	Марганец	Yb	Ytterbium	Иттербий
Mo	Molybdenium	Молибден	Zn	Zincum	Цинк
			Zr	Zirconium	Цирконий

Изотопы нерадиоактивных элементов

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Число изотопов	Масса изотопов *
Водород . . . . .	H	1	1,008	3	1, 2, 3
Гелий . . . . .	He	2	4,003	2	4, 3
Литий . . . . .	Li	3	6,940	2	7, 6
Бериллий . . . . .	Be	4	9,02	2	9, 8 (?)
Бор . . . . .	B	5	10,82	2	11, 10
Углерод . . . . .	C	6	12,010	2	12, 13
Азот . . . . .	N	7	14,008	2	14, 15
Кислород . . . . .	O	8	16,000	3	16, 18, 17
Неон . . . . .	Ne	10	20,183	3	20, 22, 21
Магний . . . . .	Mg	12	24,32	3	24, 25, 26
Кремний . . . . .	Si	14	28,06	3	28, 29, 30
Сера . . . . .	S	16	32,06	3	32, 34, 33
Хлор . . . . .	Cl	17	35,457	2	35, 37
Аргон . . . . .	Ar	18	39,944	3	40, 36, 38
Калий . . . . .	K	19	39,096	3	39, 41, 40
Кальций . . . . .	Ca	20	40,08	4	40, 44, 42, 43
Титан . . . . .	Ti	22	47,90	5	48, 46, 47, 50, 49
Хром . . . . .	Cr	24	52,01	4	52, 53, 50, 54
Железо . . . . .	Fe	26	55,85	4	56, 54, 57, 58
Кобальт . . . . .	Co	27	58,94	2	59, 57
Никель . . . . .	Ni	28	58,69	5	58, 60, 62, 61, 64
Медь . . . . .	Cu	29	63,57	2	63, 65
Цинк . . . . .	Zn	30	65,38	5	64, 66, 68, 67, 70
Галлий . . . . .	Ga	31	69,72	2	69, 71
Германий . . . . .	Ge	32	72,60	5	74, 72, 70, 73, 76
Селен . . . . .	Se	34	78,96	6	80, 78, 76, 82, 77, 74
Бром . . . . .	Br	35	79,916	2	79, 81
Криптон . . . . .	Kr	36	83,7	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
Рубидий . . . . .	Rb	37	85,48	2	85, 87
Стронций . . . . .	Sr	38	87,63	4	88, 86, 87, 84
Цирконий . . . . .	Zr	40	91,22	5	90, 92, 94, 91, 96
Молибден . . . . .	Mo	42	95,95	7	98, 96, 95, 92, 94, 100, 97
Рутений . . . . .	Ru	44	101,7	6	102, 101, 104, 100, 99, 96
Родий . . . . .	Rh	45	102,91	2	103, 101

\* Числа расположены в порядке уменьшения процентного содержания изотопов.

## Продолжение

Элемент	Символ	Порядко- вый номер	Атомный вес	Число изотопов	Масса изотопов
Палладий . . . . .	Pd	46	106,7	6	106, 108, 105, 110, 104, 102
Серебро . . . . .	Ag	47	107,88	2	107, 109
Кадмий . . . . .	Cd	48	112,41	8	114, 112, 110, 111, 113, 116, 106, 108
Индий . . . . .	In	49	114,76	2	115, 113
Олово . . . . .	Sn	50	118,70	11	120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 121, 112, 114, 115
Сурьма . . . . .	Sb	51	121,76	2	121, 123
Теллур . . . . .	Te	52	127,61	8	130, 128, 126, 125, 124, 122, 123, 120
Ксенон . . . . .	Xe	54	131,3	9	129, 132, 131, 134, 136, 130, 128, 126, 124
Барий . . . . .	Ba	56	137,36	7	138, 137, 136, 135, 134, 130, 132
Церий . . . . .	Ce	58	140,13	2	140, 142
Неодим . . . . .	Nd	60	144,27	5	142, 144, 146, 143, 145
Самарий . . . . .	Sm	62	150,43	7	152, 154, 147, 149, 148, 150, 144
Европий . . . . .	Eu	63	152,0	2	151, 153
Гадолиний . . . . .	Gd	64	156,9	5	156, 158, 155, 157, 160
Диспрозий . . . . .	Dy	66	162,46	4	164, 162, 163, 161
Эрбий . . . . .	Er	68	167,2	4	165, 168, 167, 170
Иттербий . . . . .	Yb	70	173,04	5	174, 172, 173, 176, 171
Гафний . . . . .	Hf	72	178,6	5	180, 178, 177, 179, 176
Вольфрам . . . . .	W	74	183,92	4	184, 186, 182, 183
Рений . . . . .	Re	75	186,31	2	185, 187
Осмий . . . . .	Os	76	190,2	6	192, 190, 189, 188, 186, 187
Иридий . . . . .	Ir	77	193,1	2	193, 191
Платина . . . . .	Pt	78	195,23	5	195, 194, 196, 198, 192
Ртуть . . . . .	Hg	80	200,61	8	202, 200, 199, 201, 198, 204, 196, 203
Таллий . . . . .	Tl	81	204,39	2	205, 203
Свинец . . . . .	Pb	82	207,21	4	208, 206, 207, 204
Уран . . . . .	U	92	238,07	2	238, 235

ПРЕВРАЩЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Порядк. номер		Порядк. номер
92	Уран I (ат. вес 238)	92
90	↓ α Уран XI	90
91	↓ β Уран XII	91
92	↓ β Уран II	92
88	↓ α	88
90	Уран Y (ат. вес 231)	90
91	↓ β Протактиний	91
89	↓ α Актиний	89
90	↓ β Радиоактиний	90
88	↓ α Актиний X	88
86	↓ α Актиннон	86
84	↓ α Актиний A	84
82	↓ α Актиний B	82
83	↓ β Актиний C	83
84	β ↙    α ↘ Актиний C'    Радий C''	84
81	α ↙    β ↘ Свинец (ат. вес 207)	81
82		82
83		83
84		84
82		82
	Торий (ат. вес 232)	
	↓ α Мезоторий I	
	↓ β Мезоторий II	
	↓ β Радиоторий	
	↓ α Торий X	
	↓ α Торон	
	↓ α Торий A	
	↓ α Торий B	
	↓ β Торий C	
	β ↙    α ↘ Торий C'    Радий C''	
	α ↙    β ↘ Свинец (ат. вес 208)	
	Ионий	
	↓ α Гадий	
	↓ α Радон	
	↓ α Радий A	
	↓ α Радий B	
	↓ β Радий C	
	β ↙    α ↘ Радий C'    Радий C''	
	α ↙    β ↘ Радий D	
	↓ β Радий E	
	↓ β Радий F	
	↓ α Свинец (ат. вес 206)	

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро 38, 54  
Агрикола 22  
Анаксимен 17  
Андерсен 580  
Аристотель 19  
Аррениус 202, 204, 209, 213  
Астон 72, 435, 436, 577  
Ачесон 368, 393

Бальмер 111  
Беккерель 99  
Бертло 363  
Бертолле 28  
Берцелиус 29, 35, 57  
Бессемер 562  
Биркеланд 338  
Блеккет 576, 580  
Бойль 22  
Бор 110 сл., 427  
Бош 333  
Бранд 346  
Бренстед 251, 437  
Бриджмен 175  
Бройль (де) 117  
Броун 71  
Бутлеров 365

Вааге 147  
Ван-дер-Брок 109  
Вант-Гофф 157, 190, 201  
Велер 363, 524  
Вернер 494 сл., 498  
Вильсон 105  
Винклер 93  
Вольта 446

Габер 332  
Ган 583  
Гейзенберг 117, 579, 580  
Гей-Люссак 36  
Гельмгольц 74  
Генри 183  
Гераклит 18  
Гесс 381, 580  
Глаубер 310  
Гольдшмидт 458  
Грэм 53, 403  
Гульдберг 147  
Гюккель 225

Дальтон 27, 54  
Дамьен 267  
Даниэль 164, 445  
Дебай 225  
Деберейнер 82  
Дебьер 100  
Демокрит 18  
Дизель 385  
Дьюар 255  
Дэви 471  
Дюлонг 55  
Дюма 50

Жерар 40  
Жолио 578, 581, 583

Зелинский 271  
Зельдович 583  
Зеренсен 246  
Зигмонд 408  
Зоммерфельд 114

Иваненко 579, 580

Казале 333  
Каммерлинг-Онес 259  
Канниццаро 40, 54  
Капица 255, 287  
Каро 331  
Кезом 259  
Кекуле 365  
Клапейрон 46, 48  
Клапрот 552  
Клод 333  
Кокрофт 578  
Коссель 114, 118, 212, 231, 327, 501  
Коттрель 306  
Краус 469  
Крукс 103, 330  
Купер 365  
Куриаков 465  
Кэвендиш 23, 160  
Кюри Ирэн 578, 581  
Кюри Пьер 100  
Кюри-Склодовская Мария 99

Лавуазье 24, 160, 381  
Лангмюр 166  
Ландольт 26

Лаплас 381  
Лауэ 108  
Леблан 376  
Лебо 267  
Левкипп 18  
Лекок-де-Буабодран 93  
Ленин 13, 82, 390  
Ле-Шателье 157, 402  
Линде 254  
Локиер 258  
Ломоносов 25  
Лоренц 112  
Льюис 118, 128, 327, 437  
Лютер 317

Майер Роберт 74  
Мартен 563  
Марш 354  
Мейер Виктор 51  
Мейер Лотар 83, 92  
Менделеев 81, 92, 390, 418, 419  
Милликен 98  
Митчерлих 143  
Мозли 108  
Муассан 267, 367

Нернст 56, 446  
Нильсон 93  
Ньюлэндс 83

Оствальд 69, 224, 315, 339

Панет 359, 535, 537  
Парацельс 21, 160  
Паркс 487  
Паттинсон 487  
Паули 114, 123  
Пелиго 553  
Перрей 69  
Планк 112  
Пристли 23, 286, 390  
Проут 576  
Пруст 27  
Пти 55  
Ифеффер 190

Рамзай 16, 256, 390  
Гауль 192, 197

Реверфорд 104, 109, 111, 429, 576  
Релей 256  
Рентген 97  
Рихтер 30  
Руф 281

Сабанеев 407  
Сен Клер Девилль 331  
Сиджвик 503  
Сименс 386, 563  
Скобельцын 580  
Содди 429, 432  
Сольвей 376

Тамман 175  
Тиндаль 405  
Томас 563  
Томсен Ю. 427  
Томсон Г. 117  
Томсон Дж. Дж. 96, 435  
Траверс 256

Уолтон 578

Фалес Милетский 17  
Фарадей 462  
Фаянс 129, 432  
Ферми 582  
Франк 331  
Фриш 583

Харитон 583  
Хевешн 437

Чэдвик 110, 579

Шееле 23, 267, 286, 550, 551  
Шенбейн 288  
Шредингер 117  
Шгаль 22  
Штрасман 583

Эдиссон 571  
Эйде 338  
Эйнштейн 78  
Эмпедокл 18  
Энгельс 13, 16, 94, 363  
Эрлих 357

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро гипотеза 38  
 Авогадро число 72  
 Автогенная сварка 164, 372  
 Агар-агар 208  
 Агрегатные состояния вещества 130  
 Адсорбент 269  
 Адсорбция 269  
 Азот 321  
     группа 320  
     двуокись 335  
     закись 334  
     круговорот в природе 346  
     окись 335  
     триодид 324  
     трихлорид 324  
     фиксация атмосферного 330  
     четыреокись 335  
 Азотистая кислота 344  
 Азотистоводородная кислота 334  
 Азотистый ангидрид 344  
 Азотная кислота 336 сл.  
     дымящая 340  
     окислительное действие 340  
     получение 337 сл.  
     применение 342  
     соли 343 сл.  
 Азотные удобрения 330, 344  
 Азотный ангидрид 342  
 Азотобактерии 345  
 Аквамарин 396  
 Аккумуляторы 539  
     железо-никелевые 572  
     зарядка 540  
     свинцовые 539  
 Активированный уголь 271  
 Активирующие агенты 454  
 Активность ионов 226  
 Актиний 100, 529  
 Алебастр 310  
 Аллотропия 42  
     кислорода 288  
     серы 296  
     углерода 366  
     фосфора 347  
 Алмаз 362, 367  
 Алхимия 20, 21  
 Альфа ( $\alpha$ )-лучи 102  
 Аллюминаты 527  
 Аллюминий 524

Аллюминий  
     соединения 526 сл.  
 Аллюминотермия 458  
 Аллюмосиликаты 397  
 Амальгамы 517  
 Америций 584  
 Аметист 394  
 Амиды металлов 324  
 Аммиак 322  
     окисление 338 сл.  
     получение в технике 329, 331 сл.  
     применение 328  
 Аммиачная вода 329, 389  
 Аммония 344  
 Аммоний 324  
     амальгама 326  
     гидрат окиси 324  
     гидрокарбонат 376  
     образование иона 327  
     роданид 566  
     соли 325 сл., 329  
 Аммофосы 353  
 Амфолиты 251  
 Амфотерные  
     гидроокиси 229, 230  
     окислы 291  
 Анализ  
     термический 466  
     физико-химический 465  
     элементарный 364  
 Ангстрем 73  
 Анионы 205  
 Антимонил 359  
     хлорид 359  
 Антихлор 303  
 Антрацит 384  
 Апатит 346  
 Аргон 256, 259  
 Арсенаты 356  
 Арсениты 355  
 Арсии 354  
 Асбест 307, 508  
 Ассоциация молекул 174, 276  
 Атом 18, 33, 40  
     вес 73  
     диаметр 73, 106  
     радиусы 139  
     реальность 69, 103  
     сложный 33

**Атом**  
строение 96, 105, 112 сл.  
ядерная модель 105  
**Атомная гипотеза** Дальтона 27, 33 сл.  
**Атомная**  
связь 125, 212  
теплоемкость 56  
**Атомное ядро** 106, 575 сл.  
**Атомно-молекулярная теория** 41  
**Атомно-молекулярное учение** 27  
**Атомные модели**  
Бора 115, 116  
Косселя 116, 117  
Льюиса 123  
**Атомные объемы** 92  
**Атомный вес** 34, 44  
определение 34, 54, 143, 257, 433  
**Атомный (порядковый) номер** 108,  
109, 418  
**Аустенит** 563  
**Ацетилен** 372  
  
**Бактерии нитрифицирующие** 315  
**Бальмера формула** 111  
**Барий** 512  
соединения 512  
**Барит** 512  
**Баритовая вода** 512  
**Белковые вещества** 321  
„Белый уголь“ 384  
**Бенгальские огни** 512  
**Берилл** 506  
**Бериллаты** 506  
**Бериллий** 506  
соединения 506  
**Берлинская лазурь** 567  
**Бертолетова соль** 279  
**Бертоллиды** 466  
**Бессемерование** 562  
**Бета ( $\beta$ )-лучи** 102  
**Бетон** 403  
**Бинарные соединения** 61  
**Бихроматы** 547  
**Боксит** 524  
**Болотный газ** 371  
**Бор** 521  
соединения 522, 523  
**Бора постулаты** 112, 113  
**Бораны** 522  
**Борнды** 522  
**Борная кислота** 522, 523  
**Бороводороды** 522  
**Браунит** 554  
**Бриллиант** 367  
**Бром** 261, 262, 268  
**Бромиды** 276  
**Бромноводородная кислота** 275  
**Бромистый водород** 273  
**Бромноватая кислота** 281  
**Бромноватистая кислота** 281  
**Бронзы** 483, 532  
**Броуновское движение** 71

**Бура** 521, 523  
перлы 524  
  
**Валентность** 60, 61, 118, 121, 124  
изменение 61  
максимальная 61  
определение 122  
побочная 494, 499 сл.  
положительная и отрицательная 122  
теории 118, 123, 501  
**Ванадаты** 544  
**Ванадиевый ангидрид** 544  
**Ванадий** 543  
подгруппа 543  
**Веселящий газ** 335  
**Вещество** 14  
аморфное 131, 134  
кристаллическое 131, 134  
минеральное 362  
органическое 362  
простое 41  
сложное 41  
**Вильсона камера** 105  
**Висмут** 359  
соединения 359  
**Висмутистый родород** 359  
**Висмутовая охра** 359  
**Висмутовый блеск** 359  
**Виталисты** 363  
**Витерит** 512  
**Вода** 172 сл.  
аммиачная 329, 389  
аномалии 173  
ассоциация молекул 174  
баритовая 512  
весовой состав 174  
газовая 329  
дистиллированная 173  
диаграмма состояния 176  
диссоциация 177, 244  
жавелевая 278  
жесткая 173, 510  
известковая 510  
нонное произведение 245  
кристаллизационная 185  
мягкая 173, 510  
очистка 173, 414  
полярность молекул 127, 174  
природная 172  
сероводородная 298  
тяжелая 437  
химические свойства 176  
хлорная 262  
**Водный остаток** 62  
**Водород** 160 сл.  
атомарный 166  
диссоциация молекул 166  
модификации 163  
получение 160 сл.  
применение 162, 165  
свойства 162  
тяжелый 437

Водорода перекись 292, 476  
Водородный показатель 246  
Водородный электрод 449  
Водяной газ 161, 388  
Водяной пар 174, 253  
Возгонка 262  
Воздух 253 сл.  
    состав 254  
Воздушный газ 387  
Волновая механика 117  
Вольфрам 551  
    карбида 552  
Вольфраматы 552  
Вольфрамит 551  
Вольфрамовая сталь 552  
Восстановители 165, 170  
Восстановление 165, 168 сл.  
Вуда сплав 470  
Вулканизация каучука 298  
Выветривание  
    горных пород 397  
    кристаллов 186  
Высаливание 415

Газ  
    болотный 371  
    веселящий 335  
    водяной 161, 388  
    воздушный 387  
    генераторный 387  
    гремучий 164, 177  
    коксовый 162  
    природный 259, 371  
    рудничный 371  
    светильный 371, 388  
Газификация угля (подземная) 389  
Газовая вода 329  
Газовая постоянная (универсальная) 48  
Газовая смола 389  
Газокалнльные сетки 543  
Газы 130  
    давление 49, 52  
    плотность 44  
Галлий 528  
    подгруппа 528  
Галмей 513  
Галогеноводороды 272  
Галогены 260 сл.  
    кислородные соединения 277  
    нахождение в природе 261  
    получение и применение 266 сл.  
    средство к электрону 265  
    физические свойства 262  
    химические свойства 263  
Гамма ( $\gamma$ )-лучи 102  
Гарт 358, 537  
Гаусманит 554  
Гафний 419, 541  
Гей-Люссака башня 313  
Гексагональная система кристаллов 133  
Гелий 256, 258  
Геллон 580

Гель 416  
Генератор 387  
Генераторный газ 387  
Германий 531, 532  
    подгруппа 531  
Гетерогенная система 150  
Гидравлика 389  
Гидразин 334  
Гидратация 185  
    теплота 186  
Гидраты 184, 185  
Гидриды 163, 474  
Гидрирование 165  
Гидрокарбонаты 374  
Гидроксил 62  
Гидроксиламин 324  
Гидроксония ион 210  
Гидролиз 247  
    солей 247  
    степень 250  
Гидролит 509  
Гидроокиси 229  
    амфотерные 229, 230  
Гидросульфаты 309  
Гидросульфид натрия 299  
Гидросульфиты 303  
Гипосульфит 304  
Гипотезы 17  
    атомная Дальтона 27, 33 сл.  
    Проута 576  
Гипохлориты 278  
Гипс 310, 508  
    жженный 310  
Глазурь 400  
Глауберова соль 310  
Глет 537  
Глина 397, 398  
Глиозем 526  
Гловера башня 312  
Гловерная кислота 312  
Гнейс 397  
Гомогенная система 150  
Горение 24  
Горный хрусталь 394  
Горькая соль 310  
Грамм 173  
Грамматом 47  
Грамм-ион 224  
Грамм-молекула 46  
Грамм-молекулярный объем газа 46  
Грамм-эквивалент 180  
Гранит 397  
Графит 362, 367  
Гремучий газ 164, 177

Дальтонида 466  
Даниэля крап 164  
Даниэля элемент 445  
Датолит 521  
Двойной электрический слой 446  
Двухромовая кислота 547  
Дейтерий 437

Десорбция 270  
 Дефект массы 577  
 Анализ 403  
 Диполь 126, 209  
     индуцированный 128  
 Дипольный момент 126  
 Дисперсионная среда 406  
 Дисперсная фаза 406  
 Дисперсные системы 404, 406, 407  
 Диссоциация 157  
     кажущаяся 226  
     константа 222  
     постепенная 221  
     степень 213, 214  
     определение по электропроводн. 216  
     термическая 157  
     типы 230  
     электролитическая 205, 209  
 Диффузия 53, 188  
 Диэлектрическая постоянная 211  
 Доломит 506  
 Дома 560  
 Древесный уголь 369  
 Дрова 385  
 Друммондов свет 164  
 Дуралюмин 526  
 Дымовые завесы 348  
 Дымчатый топаз 394  
 Дьюара сосуды 255  
 Едкий натр 477  
 Едкое кали 478  
 Жавелевая вода 278  
 Желатинизация 416  
 Железистосинеродистая кислота 566  
 Железная кислота 564, 568  
 Железный колчедан 306, 559  
 Железный купорос 310, 564  
 Железняк  
     бурый 559  
     красный 559  
     магнитный 559  
     хромистый 545  
     шпатовый 559  
 Железо 558, 562  
     карбонилы 568  
     металлургия 560  
     подгруппа 558  
     соединения 564 сл.  
 Желтая кровяная соль 566  
 Жесткость воды 510  
     градусы 511  
 Жесть белая 533  
 Жидкости 130  
 Законы  
     Авогадро 37, 190  
     Вант-Гоффа 157, 191  
     Генри 183  
     Гесса 381  
     действующих масс 147  
     диффузии Грэма 54

Законы  
     Дюлонга и Пти 56  
     кратных отношений 28, 29  
     Лавуазье-Лапласа 381  
     Мозли 107, 109, 418  
     осмотического давления 191  
     парциального давления 50  
     периодический см. Период. закон  
     постоянства граничных углов 133  
     постоянства состава 27  
     простых объемных отношений (Гей-Люссака) 36  
     Пфеффера 190  
     разведения Оствальда 224  
     распределения 263  
     Рауля 192, 197  
     смещения 433  
     сохранения массы вещества 25  
     сохранения энергии 74  
     эквивалентон 30, 32  
     электролиза 462  
 Застудневание 416  
 Земли 504  
 Золото 491  
     соединения 492  
     сусальное 535  
 Золь 406  
 Иатрохимия 21  
 Известковая вода 510  
 Известняк 362, 508  
 Известь  
     белильная 279  
     гашеная 510  
     жженая 509  
     негашеная 509  
     хлорная 279  
 Изобары 438  
 Изоляторы 202  
 Изомерия 364  
     комплексных соединений 493  
 Изомеры 364  
     цис- и транс- 439  
 Изоморфизм 142  
 Изотопы 432, 433, 434 сл.  
 Изумруд 396  
 Ильменит 542  
 Инвар 570  
 Индий 528  
 Индикаторы 246  
 Инертные газы 256  
 Интерметаллические соединения 469  
 Инифузорная земля 394  
 Иод 261, 262, 268  
 Иодиды 276  
 Иодистонодородная кислота 275  
 Иодистый водород 273  
 Иодная кислота 281  
 Иодноватая кислота 281  
 Иодноватый ангидрид 281  
 Ионизация 205  
     газа 98

Ионная  
  атмосфера 226  
  связь 125, 212  
  теория 204  
Ионное произведение воды 245  
Ионные уравнения 237  
  составление 238 сл., 243  
Ионогенная связь 494  
Ионы 115, 204  
  активность 226  
  гидраты 210  
  движение 208, 209  
  деформация 128  
  заряды 119, 207, 213, 496  
  комплексные 486  
  константа распада 489  
  обозначение 119, 206  
  поляризация 128  
  радиусы 139  
  сложные 212  
  упаковка в кристаллах 440  
Иридий 573, 574  
Иттрий 529  
  
Кадмий 516  
  соединения 516  
Кадмирование 516  
Кайнит 506  
Калий 472 сл., 478 сл.  
  бихромат 549  
  гидрат окиси 478  
  карбонат 377  
  манганат 555  
  нитрат 343  
  перманганат 556  
  роданид 566  
  соли 478, 479  
  феррат 568  
  феррицианид 567  
  ферроцианид 566  
  цианид (цианистый) 380  
Калийные удобрения 479  
Каломель 519  
Калориметрическая бомба 381  
Кальций 508  
  гидрат окиси 510  
  гидрид 509  
  гидрокарбонат 375  
  гидросульфит 303  
  гипохлорит 279  
  карбид 331, 370  
  карбонат 375  
  нитрат 344  
  окись 509  
  соли 510  
  сульфат 310  
  фосфаты 352  
  хлорид 275  
Кальцийцианамид 331  
Каменная соль 261  
Каменноугольная смола 389  
Каменный уголь 384

Каналовые лучи 435  
Каолин 397, 398  
Каолинизация 397  
Карбиды 370  
Карбонаты 374  
Карборунд 393  
Карналлит 261, 479, 506  
Катализ 314 сл.  
  гетерогенный 315  
  гомогенный 315  
Катализаторы 149, 315  
  отравление 306, 317  
  отрицательные 315  
  роль при обратимых реакциях 159  
Катионы 205  
Катодные лучи 96  
Каустическая сода 478  
Квадратная система кристаллов 131  
Квант энергии 112  
Квантовая теория излучения 112  
Кварц 394  
Кварцевое стекло 103  
Квасцы 311  
  алюминиевые 528  
  железоаммониевые 565  
  хромовые 547  
Керамика 400  
Киноварь 516, 519  
Кинетика химическая 145  
Кислород 285, 286 сл.  
  группа 285  
  дифторид 281  
Кислородная единица 44  
Кислотные окислы 290  
Кислотный остаток 62  
Кислоты 227, 250  
  активные 228  
  „анионные“ 251  
  „катионные“ 251  
  „нейтральные“ 251  
Клинкер 402  
Клубеньковая бактерия 345  
Коагуляция 412  
Кобальт 568  
  соединения 568, 569  
Кобальт (краска) 569  
Кобальтовый блеск 568  
Кобальтовый шпейс 568  
Ковалентная связь 125  
Кокс 162, 369  
Коксовый газ 162  
Коллектор 458  
Коллоидная защита 415  
Коллоидная мельница 409  
Коллоидные растворы 406  
  получение 408  
  устойчивость 410  
Коллоидные частицы  
  состав 407  
  строение 411  
  формулы 408  
Коллоиды 403 сл.

Коллоиды  
лиофильные 414  
лиофобные 414  
Колошниковые газы 561  
Колчеданный огарок 306  
Кольца (циклы) углеродные 365  
Комплексные ионы 486  
Комплексные соединения 494  
меди 485  
серебра 488  
строение 494 сл.  
Комплексные соли 486  
Комплексообразование 501 сл.  
Комплексообразователь 494  
Конверсия окиси углерода 161  
Конвертор 562  
Константа  
диссоциации 222  
криоскопическая 197  
Планка 112  
равновесия 154 сл.  
распада комплексных ионов 489  
решетки 139  
скорости реакции 147  
эбулиоскопическая 198  
Константы физические 14  
Концентрация 145  
водородных ионов 244 сл.  
растворов 179  
способы выражения 145, 180, 224  
Координационная связь 495, 503  
Координационная сфера 494  
Координационное число 141, 494, 496  
Коррозия металлов 451 сл.  
борьба с ней 455 сл.  
Корунд 526  
Костяной уголь 369  
Коттреля электрофильтр 306  
Коэффициент активности ионов 226  
Коэффициент Вант-Гоффа 201, 214  
Красная кровяная соль 567  
Красная медная руда 480  
Кремень 394  
Кремневые кислоты 395  
Кремневый ангидрид 392, 394  
Кремнезем 392, 394  
Кремний 391  
тетрахлорид 392  
Кремнистый водород 393  
Кривая атомных объемов Л. Мейера 91  
Кривые плавкости 466 сл.  
Криолит 524  
Криоскопическая константа 197  
Криоскопический метод определения  
молекулярного веса 198  
Криптон 256  
Кристаллическая (пространственная)  
решетка 135  
Кристаллические системы 131 сл.  
Кристаллогидраты 185, 497  
упругость пара 186  
Кристаллоиды 404

Кристаллы 131  
внутреннее строение 135  
выветривание 186  
„нарастание“ 143  
смешанные 142  
Крон желтый 548  
Крон зеленый 546  
Ксеион 256  
Ксенолит 508  
Купоросное масло 308, 565  
Купоросы 310  
Купферникель 569  
Кюри 584  
Лакмус 246  
Лантан 529  
Лантаниды 86, 529  
Латунь 483  
Леблана способ 376  
Легированные стали 554, 563  
Лед 175  
сухой 373  
Ле-Шателье принцип 156, 157  
Линде машина 254  
Лиофильные коллоиды 414  
Лиофобные коллоиды 414  
Литий 472, 473  
Лужешие 533  
Лучи  
α-, β-, γ- 110  
катодные 96  
Льюзит 357  
Ляпис 488  
Магнезия белая 507  
Магнезит 375, 506  
Магний 506  
карбонат 375  
окись и гидрат окиси 507  
сульфат 507  
хлорид 507  
Мазурий 419, 553  
Малахит 374, 480  
Манганаты 555  
Манганин 554  
Марганец 554  
подгруппа 553  
соединения 555 сл.  
Марша прибор 354  
Материя 13, 17 сл.  
Массы дефект 577  
Медная руда красная 480  
Медный блеск 480  
Медный колчедан 480  
Медный купорос 310, 484  
Медь 480  
подгруппа 480  
рафинирование 482  
соединения 483 сл.  
черновая 481  
Международная кислородная единица 44  
Мел 362, 508

Мергель 402  
Металлоиды 82  
    ряд напряжений 451  
Металлургия 456  
Металлы 82, 439 сл.  
    восстановленные из руд 456  
    коррозия 451 сл.  
    легкие и тяжелые 441  
    нормальные потенциалы 449, 450  
    редких земель 86, 422, 429  
    ряд активности 168, 443  
    ряд напряжений 443  
    самородные 456  
    строение кристаллов 439  
    физические свойства 439, 442  
    химические свойства 441  
    щелочноземельные 504  
    щелочные 471 сл.  
    электролитическая упругость  
        растворения 446, 448  
Метан 371  
Метилоранж 246  
Минеральные источники 172  
Минцелла 411  
Многосериистые водороды 301  
Многосернистые металлы 301  
Молекулы 38 сл., 40  
    активные 146  
    ассоциация 174, 276  
    диаметр 73  
    диссоциация 205, 209 сл.  
    образование по Косселю 119  
    образование по Льюису 123  
    поляризация 128  
    полярные и неполярные 125 сл.  
    распределенные в газе на различных  
        уровнях 70  
    реальность 69  
Молекулярный вес 44  
    определение 43 сл., 50, 64, 191, 198  
Молибдат аммония 551  
Молибдаты 551  
Молибден 545, 550  
Молибденовая снесь 551  
Молибденовая сталь 550  
Молибденовый ангидрид 550  
Молибденовый блеск 550  
Моль 46  
Молярность раствора 180  
Молярный объем газа 47  
Момент выделения 166  
Монацит 530  
Моногидрат 307  
Моноклиническая система кристал-  
    лов 133  
Моченна 353  
Мрамор 508  
Мумия 566  
Мышьяк 353 сл.  
    белый 355  
    соединения 354 сл.  
    применение 357

Мышьяк  
    сульфиды 356  
Мышьяковистый ангидрид 354, 355  
Мышьяковистый водород 354  
Мышьяковистый колчедан 354  
Мышьяково-никелевый блеск 569  
Набухание 416  
Надсерная кислота 314  
Наждак 527  
Натрий 472, 473, 475 сл.  
    бихромат 549  
    гидрат окиси 477  
    гидрокарбонат 376  
    гидросульфид 299  
    гидросульфит 303  
    карбонат 375  
    нитрат 343  
    окись 476  
    перекись 476  
    получение 475  
    силикат 395  
    соли 478  
    сульфат 310  
    тиосульфат 304  
    хлорид 261, 276  
    цианид 380  
Нашатырный спирт 323  
Нашатырь 329  
Негатив 491  
Нейзильбер 483  
Нейтрон 578, 579  
Неон 256, 259  
Нептуний 584  
Нефть 385  
Никелевая бронза 570  
Никелин 570  
Никель 569  
    применение 570  
    соединения 571  
Ниобий 543  
Нитой 257  
Нитраты 343  
Нитриды 323  
Нитриты 343, 344  
Нитрифицирующие бактерии 345  
Нитрование 342  
    „Нитро“-группа 342  
Нитроза 312  
Нитрозилсерная кислота 313  
Нитрозные газы 339  
Нихром 570  
Обратимые реакции 151  
Озон 288  
Озонатор  
    Броди 288  
    Сименса 288  
Окисление 165, 168 сл.  
Окислитель 170  
Окислы 290  
    амфотерные 291

Окислы  
    безразличные 291  
    кислотные 290  
    основные 291  
    солеобразующие 291  
Окисликвиты 287  
Октавы Ньюлендса 83  
Олеум 308  
Олово 582  
    соединения 533 сл.  
Олововодород 535  
Оловянная чума 532  
Оловянный камень 532  
Огранические соединения 362 сл.  
    теория строения 364  
Ортоводород 163  
Ортоклаз 397  
Осмий 572  
Осмос 189  
Осмотическое давление 188, 189, 200  
Основания 229, 250 сл.  
    „анионные“ 251  
    „нейтральные“ 251  
Основная химическая промышленность 314  
Основной остаток 62  
Основные окислы 291  
Отжиг 441  
Охлаждающие смеси 196  
Охра 398  
    висмутовая 359  
  
Палладий 573, 574  
Пар водяной 174, 253  
Парабодород 163  
Паркса способ 487  
Парциальное давление газа 49  
Пассивирующие агенты 451  
Паттинсона способ 487  
Паули принцип 123  
Пептизация 415  
Пергидроль 293  
Перекиси 292, 293, 476  
    бария 512  
    водорода 292, 476  
    натрия 476  
    серебра 488  
Период полураспада 431  
Периодическая система Бора—Томсена 427, 428  
Перкодиическая система Менделеева 81 сл., 85 сл.  
    значение ее 92  
    таблица 88, 89  
Периодический закон 81 сл., 419  
    развитие 418 сл.  
    физический смысл 422  
Перлы буры 524  
Перманганаты 555, 556  
Пермутит 512  
Персульфаты 314  
Перхлораты 280

Песок 394  
Пирит 559  
Пирролюзит 554  
Пирометрический эффект горения 385  
Пиросерная кислота 308, 311  
Пиросульфаты 311  
Плавиновая кислота 276  
    соли 277  
Плавиновый шпат 261  
Плавкости диаграммы 466 сл.  
Плавления температура 175  
Планка константа 112  
Платина 572  
    соединения 573  
Платинит 570  
Платиновые металлы 572  
Плеяды 432, 434  
Плумбиты 538  
Плутоний 584  
Пневматическая химия 23  
Победит 552, 569  
Поваренная соль 261, 275  
Подгруппы  
    главные и побочные 90  
    четные и нечетные 90, 427  
Позитив 491  
Позитрон 580  
Полевые шпаты 397  
Поликремневые кислоты 396  
Полиморфизм 144  
Полисульфиды 301  
Полоний 100, 285  
Полупроницаемая перегородка 188  
Поляризация  
    ионов 128  
    молекул 128  
    электродов 461  
Порох черный 343  
Порядковый (атомный) номер 108, 109, 418  
Постулаты Бора 112, 113  
Поташ 377  
Потенциал металла 449  
    нормальный 449, 450  
Потенциал разложения 461  
Правило целых чисел 436  
Правильная система кристаллов 133  
Преципитат 353  
Принцип  
    Ле-Шателье 156, 157  
    Паули 123  
Природные газы 259, 371  
Проба 487  
Проводники 202  
Произведение растворимости 234  
Промоторы 316  
Пространственная решетка 135  
Протактиний 543  
Протекторов способ 456  
Противогаз 271  
Противоионы 411  
    адсорбционный слой 411

Противоионы  
диффузный слой 411  
Протон 115, 576  
Проявитель 490

Равновесие  
адсорбционное 269  
замораживание его 177  
константа 154 сл.  
смещение 153, 158  
химическое 150, 152

Радий 100  
лучи 101  
превращения 103, 431

Радикал 62

Радиоактивная постоянная 430

Радиоактивность 99, 428 сл.  
искусственная 581

Радиоактивный распад 103

Радиоактивные ряды 431

Радиоактивные элементы 418

Радон 103, 257

Растворения процесс 178  
тепловой эффект 184, 186

Растворимое стекло 395

Растворимость 181  
газов 182  
жидкостей 182  
зависимость от температуры 181, 182  
произведение 234  
солей в воде 181, 182

Растворители 178  
ионизирующие 211  
криоскопические константы 197  
эбуллиоскопические константы 198

Растворы 177 сл.  
замерзание и кипение 194  
истинные 407  
коллоидные 406  
концентрация 179  
концентрированные и разведенные 179  
молярные 180  
насыщенные 178, 179  
нейтральные 245  
нормальные 180  
пересыщенные 187  
твердые 142, 464  
упругость пара 192  
характеристика 178 сл.  
электропроводность 202, 207

Расчеты  
по формулам 64  
по химическим уравнениям 67

Реактив 236

Реакции  
ионные 235  
на расстоянии 445  
нейтрализации 239  
необратимые 151  
обмена 237  
обратимые 151

Реакции  
окисления-восстановления 168, 170,  
281 сл., 304  
скорость 145, 147  
схема 67  
тепловой эффект 381 сл.  
уравнение 65, 281 сл.  
условия течения до конца 241  
цепные 266  
экзо- и эндотермические 78

Регенеративная печь 386

Рений 419, 553

Рентгена лучи 97, 107

Рентгена трубка 98

Рентгеновы спектры 107

Решетка кристаллическая пространственная 135  
гранцентрированная кубическая 138, 441  
константа 139  
координационное число 141  
объемноцентрированная кубическая 137

Решетки  
атомные 136  
ионные 136  
молекулярные 136

Родий 572

Ромбическая система кристаллов 133

Ртуть 516  
соединения 518

Рубидий 472, 473

Рубин 526

Рудничный газ 371

Руды 456

Рутений 572

Рутил 542

Ряд активности металлов 168, 443

Ряд напряжений металлов 443  
металлоидов 451  
радиоактивный 431

Сажа 369, 370

Самосадочная соль 261

Сапфир 526

Сверхтвердые сплавы 552

Светильный газ 371, 388

Свинец 536  
изотопы 435  
соединения 537 сл.  
хромат 548

Свинцововодород 537

Свинцовые белила 538

Свинцовый аккумулятор 539

Свинцовый блеск 536, 538

Свинцовый сахар 538

Связь  
атомная 125, 212  
двойная и тройная 366  
ионная 125, 212  
ионогенная 494

Связь  
    ковалентная 125  
    координационная 495, 503  
    электровалентная 125

Седиментация 413

Селен 318  
    подгруппа 318  
    соединения 319

Селитры 330, 343

Сера 294 сл.  
    аллотропия 296  
    добывание 294  
    двуокись 302  
    кислородные соединения 301 сл.  
    комовая 295  
    моноклиническая 296  
    моноклорид 318  
    пластическая 297  
    применение 297  
    ромбическая 296  
    соединения с галогенами 318  
    черенковая 295

Серебро 486  
    извлеченке из сплавов со свинцом 487  
    роговое 486  
    соединения 487 сл.  
    нитрат 488  
    хлорид 488

Серебряный блеск 486

Серная кислота 307 сл.  
    соли 309, 310  
    техническое получение 311

Серная печень 301

Сернистая кислота 302

Сернистые металлы 299

Сернистый ангидрид 302

Серноватистая кислота 303

Серный ангидрид 305

Серный цвет 295

Сероводород 297, 298

Сероводородная вода 298

Сероводородная кислота 299

Сероуглерод 379

Силаны 394

Силикагель 307, 396

Силкаты 396

Силициды 393

Сильвин 261

Сильвинит 479

Символы химические 57

Сименса печь 386

Сименса-Мартена способ 563

Синерезис 417

Синерод 379

Синильная кислота 379

Системы  
    гетерогенные 150  
    гомогенные 150  
    дисперсные 406, 407

Скандий 529  
    подгруппа 529

Слюда 134, 397

Смола каменноугольная 389

Смоляная обманка 552

Сода 375 см.  
    „бельевая“ 185  
    кальцинированная 377  
    каустическая 478  
    кристаллическая 376  
    питьевая 377  
    получение по Леблану 376  
    получение по Сольвею 376

Соединения  
    бинарные 61  
    комплексные 494  
    координационно ненасыщенные 496

Соединительный вес 31

Соли 229, 247  
    двойные 497 сл.  
    комплексные 486  
    основные 62

Сольваты 185

Сольвея способ 376

Соляная кислота 274

Сопротивление удельное 216

Спайкость 134

Спектрограф масс 436

Спектры  
    линейчатые 110  
    масс 436  
    рентгеновы 107

Спин 128

Спинтарископ 103

Спички 348

Сплавы 464 сл.  
    сверхтвердые 552

Сродство химическое 118

Стали легированные 554, 563

Сталь  
    ванадиевая 544  
    вольфрамовая 552  
    марганцовая 554  
    молибденовая 550  
    нержавеющая 546

Станнаты 534

Станнидоль 532

Станниты 533

Стассфуртский метод получения поташа 377

Стекло 398 сл.  
    богемское 399  
    иенское 399  
    кварцевое 400  
    оконное 398  
    пайрекс 399  
    растворимое 395  
    рубиновое 399

Стеллит 569

Стронцианит 512

Стронций 512  
    соединения 512

- Студни 416  
   "созревание" 416  
 Сулема 275, 519  
 Сульфаты 309  
 Сульфиды 299  
 Сульфиты 303  
 Суперфосфат 352  
 Сурик 539  
   железный 566  
 Сурьма 357  
   соединения 358  
 Сурьмяный блеск 357  
 Сусальное золото 535  
 Суспензии 69, 404, 406  
   распределение зерен по вертикали 70  
 Сфен 542  
 Сцицилляции 103
- Таллий 528  
 Тальк 508  
 Тантал 543  
 Твердые тела 130  
 Теллур 318  
   соединения 319  
 Теория 17  
   атомного распада 429  
   валентности  
     Косселя 118, 501  
     Льюиса 123  
   возникновения тока в гальваниче-  
   ских элементах 446 сл.  
   горения Лавуазье 24  
   Дебая и Гюккеля 225  
   ионная 200 сл.  
   квантовая излучения 112  
   кинетическая газов 52  
   кислот и оснований Бренстеда 251  
   координационная 494  
   промежуточных реакций 316  
   растворов Вант-Гоффа 190  
   строения  
     атома Бора 112—116, 420 сл.  
     органических соединений 364  
     ядра атома Иващенко — Гейзен-  
     берга 579  
   схватывания цемента Ле-Шателье 402  
   флогистонная 23  
   электролитической диссоциации  
   200 сл., 204  
 Теплоемкость атомная 56  
 Теплота образования химических сое-  
 динений 79, 381  
 Теплота растворения 184  
 Термит 458  
 Термический анализ 466  
 Термохимические расчеты 382 сл.  
 Термохимические уравнения 79  
 Термохимия 380  
 Тетраборная кислота 523  
 Тетрагональная система кристаллов 133  
 Тиндалля явление 405  
 Тиоангидриды 357
- Тиокислоты 304, 357  
 Тиносерная кислота 303  
 Тиосульфаты 304  
 Типографский металл 358  
 Титан 541, 542  
   двуокись 542  
   подгруппа 541  
 Титановые белила 542  
 Титаномагнетиты 542  
 Томасшлак 563  
 Топаз 396  
   дымчатый 394  
 Топливо 384  
   газообразное 385  
   пирометрический эффект 385  
   теплотворная способность 385  
   условное 385  
 Торий 541, 542  
 Торф 385  
 Трепел 394  
 Триады 82, 90, 558  
   Деберейнера 82  
 Триклиническая система кристаллов 188  
 Турбодетандер 255  
 Турнбулева синь 567  
 Тяжелая вода 437
- Угар 379  
 Углеводороды 370  
 Углекислый газ 253, 373  
 Углерод 362 сл., 365 сл.  
   аллотропия 366  
   аморфный 366, 369  
   группа 361  
   кольца (циклы) 365  
   круговорот в природе 390  
   окись 378  
   тетрахлорид 379  
   химические свойства 370  
   цепи 365  
 Уголь 362, 369  
   активированный 271  
   "белый" 384  
   бурый 384  
   древесный 369  
   ископаемый 362, 384  
   каменный 384  
   костяной 369  
   подземная газификация 389  
 Угольная кислота 373  
 Угольный ангидрид 253, 373  
 Удобрения  
   азотные 330, 344  
   калийные 479  
   сложные 353  
   фосфорные 352  
 Ультрамарин 528  
 Ультрамикроскоп 405  
 Ультрафильтры 407  
 Упаковка ионов в кристаллах 440

Уравнения ионные, см. Ионные уравнения  
химические, см. Химические уравнения  
Уран 652  
Уран  
критическая масса 585  
Урановый штабель 585

Фаза 150  
дисперсная 406  
Фарадей 464  
Фарфор 401  
Фаянс 401  
Фенолфталеин 246  
Ферраты 568  
Феррицианид калия 567  
Феррованадий 544  
Ферроманган 554  
Ферротитан 542  
Феррохром 546  
Ферроцианид калия 566  
Физико-химический анализ 465  
Фиксация атмосферного азота 330  
Философский камень 21  
Флогистон 28  
Флотация 457  
Флюсы 457  
Формулы химические 58  
вывод 59  
истинные 60  
коллоидных частиц 408  
молекулярные 60  
простейшие 60  
составление по валентности 60 сл.  
структурные 63  
эмпирические 60

Фосген 378  
Фосфаты 351  
Фосфиды 349  
Фосфин 349  
Фосфоний 349  
хлорид 349  
Фосфор 346 сл.  
аллотропия 347  
белый 347  
красный 347  
пентахлорид 349  
трихлорид 349  
черный 348  
четыреокись 350  
Фосфористая кислота 350  
Фосфористый ангидрид 350  
Фосфористый водород 349  
Фосфорит 346  
Фосфорные кислоты 350 сл.  
Фосфорный ангидрид 350  
Фосфорные удобрения 352  
Фотография 490  
Фотон 112  
Фтор 261 сл., 265

Фториды 277  
Фтористый водород 273

Химические реакции, см. Реакции  
Химические символы 57  
Химические формулы, см. Формулы химические  
Химические формы движения материи 16  
Химические уравнения 65  
расчеты по ним 67  
составление 66  
Химическое равновесие 150, 152  
Химическое сродство 118  
Хлор 261, 262, 267  
двуокись 280  
кислородные соединения 277 сл.  
кристаллогидрат 262  
Хлораты 277, 278, 279  
Хлориды 274 сл.  
Хлористый водород 273  
Хлористый нитрозил 342  
Хлорная вода 262  
Хлорная известь 279  
Хлорная кислота 280  
Хлорноватая кислота 280  
Хлорноватистая кислота 278  
Хлорный ангидрид 280  
Холодильная машина 328  
Хром 545  
подгруппа 545  
соединения 546 сл.  
Хроматы 547  
Хромирование 546  
Хромистый железняк 545  
Хромиты 547  
Хромовая смесь 550  
Хромпик 549  
Хрусталь 396  
горный 394

Царская водка 342  
Цезий 472, 473 сл.  
Целестин 512  
Цемент 401  
бокситный 402  
гидромуль 402  
портландский 402  
романский 402  
Сореля 508  
схватывание 402  
Цементит 561  
Цементный раствор 403  
Цепные реакции 266  
Церий 530  
Циан 379  
Цианид калия 380  
Цианиды 380  
Цианистый калий 380  
Циклы углеродные 365  
Цинк 513  
подгруппа 512  
соединения 514

- Цинкаты 514  
 Цинковая обманка 513  
 Цинковые белила 514  
 Цинковый купорос 515  
 Цирконий 541
- Чугун 560  
   белый 562  
   зеркальный 554  
   серый 562
- Швейцера реактив 486  
 Шеелит 551  
 Шелк искусственный 486  
 Шлаки 457  
 Шмальта 569
- Шелок 375  
 Щелочноземельные металлы 504  
 Щелочные металлы 471 сл.  
   в природе 472  
   получение и свойства 472 сл.
- Эбоинит 298  
 Эбулиоскопическая константа 198  
 Эбулиоскопический метод определения  
   молекулярного веса 198
- Эвдиометр 36  
 Эвтектика 195, 467  
 Эвтектическая  
   концентрация 195  
   температура 195, 196, 467
- Эквивалент 31  
   определение 32, 57  
   сложного вещества 32
- Электрический ток 207  
 Электрический центр тяжести 126  
 Электровалентная связь 125  
 Электрод водородный нормальный 449  
 Электродвижущая сила поляризации 461  
 Электролиз 203, 459 сл.  
   вторичные продукты 459  
   законы 462
- Электролитическая упругость раство-  
   рения металлов 446, 448
- Электролиты 203  
   сильные и слабые 221 сл.  
   состояние в растворе 225
- Электрон 97  
   диаметр 106  
   заряд 97, 99  
   масса 96
- Электрон-сплав 507  
 Электроны  
   валентные 120  
 Электроны напряженные 448, 449  
   общие 123  
   распределение в атомах 423, 424  
   ядерные 433, 577
- Электронные оболочки атомов 114  
 Электронные пары 123, 124  
 Электронные слои 114, 420 сл.  
 Электронные уравнения 119  
 „Электронный газ“ 439
- Электропроводность  
   удельная 216  
   эквивалентная 218
- Электрофильтр Коттреля 306  
 Электрофорез 410
- Элемент гальванический 444, 445, 448  
 Элементарная ячейка 136  
 Элементарный анализ 364  
 Элементы 18, 19, 22  
   классификация 81  
   определение понятия 41, 438  
   порядковые номера 418  
   предсказанные 92  
   радиоактивные 428  
   распространение в природе 43  
   смешанные 438  
   „трансурановые“ 584  
   чистые 438  
   электроположительные и электроот-  
   рицательные 441
- Эмаль 524  
 Эмаиция 103, 257  
 Эмульсия 404, 406  
   бромосеребряная 490
- Энергия  
   внутриатомная 582  
   квант 112  
   масса 78  
   превращения 74 сл.  
   химическая 75
- Этилен 372
- Ядро атома 106, 575  
   заряд 107  
   разрушение 576  
   расщепление 583  
   строение 577, 579
- Ярь-медянка 485  
 Ячейка элементарная 136

Редактор *Б. А. Павлов*

Техн. редактор *Д. Е. Залепугин*

---

Подписано к печ. 2/VIII 1946 г. А 05317 Тираж 100 000 экз.  
Сдано в производство 6/VII 1946 г. Форм. бум. 60 × 92<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Цена 24 руб.  
Печатных листов 38. Уч.-изд. листов 47. Тип. знаков в 1 печ. л. 46020 Заказ № 1587

---

Набрано и сматрицировано в 13-й тип. треста «Полиграфкнига» ОГИЗа  
при Совете Министров РСФСР. Москва, Денисовский, 30

---

Отпечатано в 3-й типографии «Красный пролетарий» треста «Полиграфкнига» ОГИЗа  
при Совете Министров РСФСР. Москва, Краснопролетарская 16.

## К ЧИТАТЕЛЮ

Прежде чем пользоваться книгой, исправьте следующие опечатки

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
43	6 сверху	известно 89 элементов	известен 91 элемент
128	Рис. 38.	Верхние знаки + - - поменять местами	
215	3 снизу	$0,71 = \frac{i-1}{3-2}$	$0,71 = \frac{i-1}{3-1}$
221	14 снизу	X + Y - -	X <sub>2</sub> +Y- -
222	6 сверху	однорядный	однозарядный
236	7 сверху	NaCl <sub>2</sub>	NaCl
236	9 сверху	KCl <sub>2</sub>	KCl
262	13 сверху	калевой... KJO <sub>3</sub>	натрлевой... NaJO <sub>3</sub>
356	12 снизу	равновесия влево	второго равновесия впра
492	12 сверху	... + 2H <sub>2</sub> O + 4[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + ...	... + 2H <sub>2</sub> O = = 4[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + ...
497	16 снизу	NiCl <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>
501	правая формула вверху	Cl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
509	7 сверху	44,8	44,8 л
568	14 снизу	Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
572	7 сверху	триад	триад

Глинка Н. Л.



## МЕЖДУНАРОДНЫЕ АТОМНЫЕ ВЕСА

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА	ПОР. №	СИМВОЛ	АТОМН. ВЕС	НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА	ПОР. №	СИМВОЛ	АТОМН. ВЕС
Азот . . . . .	7	N	14,008	Неодим . . . . .	60	Nd	144,27
Активный . . . . .	89	Ac	(227)	Неон . . . . .	10	Ne	20,183
Алюминий . . . . .	13	Al	26,97	Никель . . . . .	28	Ni	58,69
Аргон . . . . .	18	Ar	39,944	Ниобий . . . . .	41	Nb	92,91
Барий . . . . .	56	Ba	137,36	Олово . . . . .	50	Sn	118,70
Бериллий . . . . .	4	Be	9,02	Осний . . . . .	76	Os	190,2
Бор . . . . .	5	B	10,82	Палладий . . . . .	46	Pd	106,7
Бром . . . . .	35	Br	79,916	Платина . . . . .	78	Pt	195,23
Ванадий . . . . .	23	V	50,95	Половий . . . . .	84	Po	(210)
Висмут . . . . .	83	Bi	209,00	Прозеодим . . . . .	59	Pr	140,92
Водород . . . . .	1	H	1,008	Протактиний . . . . .	91	Pa	231
Вольфрам . . . . .	74	W	183,92	Радий . . . . .	88	Ra	226,05
Гадолиний . . . . .	64	Gd	156,9	Радон . . . . .	86	Rn	222
Галлий . . . . .	31	Ga	69,72	Рений . . . . .	75	Re	186,31
Гафний . . . . .	72	Hf	178,6	Родий . . . . .	45	Rh	102,91
Гелий . . . . .	2	He	4,003	Ртуть . . . . .	80	Hg	200,61
Германий . . . . .	32	Ge	72,60	Рубидий . . . . .	37	Rb	85,48
Гольмий . . . . .	67	Ho	164,94	Рутений . . . . .	44	Ru	101,7
Диспрозий . . . . .	66	Dy	162,46	Самарий . . . . .	62	Sm	150,43
Европий . . . . .	63	Eu	152,0	Свиццц . . . . .	82	Pb	207,21
Железо . . . . .	26	Fe	55,85	Селен . . . . .	34	Se	78,96
Золото . . . . .	79	Au	197,2	Сера . . . . .	16	S	32,06
Индий . . . . .	49	In	114,76	Серебро . . . . .	47	Ag	107,88
Иод . . . . .	53	I	126,92	Скандий . . . . .	21	Sc	45,10
Иридий . . . . .	77	Ir	193,1	Стронций . . . . .	38	Sr	87,63
Иттербий . . . . .	70	Yb	173,04	Сурьма . . . . .	51	Sb	121,76
Иттрий . . . . .	39	Y	88,92	Таллий . . . . .	81	Tl	204,39
Кадмий . . . . .	48	Cd	112,41	Тантал . . . . .	73	Ta	180,88
Калий . . . . .	19	K	39,096	Теллур . . . . .	52	Te	127,61
Кальций . . . . .	20	Ca	40,08	Тербий . . . . .	65	Tb	159,2
Кассиопей . . . . .	71	Cr	174,99	Титан . . . . .	22	Ti	47,90
Кислород . . . . .	8	O	16,000	Торий . . . . .	90	Th	232,12
Кобальт . . . . .	27	Co	58,94	Тулий . . . . .	69	Tu	169,4
Кремний . . . . .	14	Si	28,06	Углерод . . . . .	6	C	12,010
Криптон . . . . .	36	Kr	83,7	Уран . . . . .	92	U	238,07
Ксенон . . . . .	54	Xe	131,3	Фосфор . . . . .	15	P	30,98
Лантан . . . . .	57	La	138,92	Фтор . . . . .	9	F	19,00
Литий . . . . .	3	Li	6,940	Хлор . . . . .	17	Cl	35,457
Магний . . . . .	12	Mg	24,32	Хром . . . . .	24	Cr	52,01
Марганец . . . . .	25	Mn	54,93	Цезий . . . . .	55	Cs	132,91
Медь . . . . .	29	Cu	63,57	Церий . . . . .	58	Ce	140,13
Молибден . . . . .	42	Mo	95,95	Цинк . . . . .	30	Zn	65,38
Мышьяк . . . . .	33	As	74,91	Цирконий . . . . .	40	Zr	91,22
Натрий . . . . .	11	Na	22,997	Эрбий . . . . .	68	Er	167,2