

М. А. Тамаров

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



**М. А. Тамаров**

# **Неорганическая химия**

**Издание второе, исправленное  
и дополненное**

*Допущено  
Главным управлением учебных заведений  
Министерства здравоохранения СССР  
в качестве учебника для учащихся  
фармацевтических училищ*



**Москва «Медицина» • 1974**



*В учебнике последовательно даны основные понятия и законы общей химии, сведения о химических элементах и их главнейших соединениях. Учебник содержит новые данные по строению атома, электронно-ионные уравнения и усложненные задачи.*

*Учебник написан в соответствии с программой, утвержденной Министерством здравоохранения СССР, и предназначен для учащихся фармацевтических училищ.*

*Тамаров Мнаша Абрамович*  
**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Редактор *А. В. Бородина*  
Художественный редактор *В. А. Григорьевская*      Корректор *Л. В. Петрова*.  
Техн. редактор *Н. И. Людковская*.  
Переплет художника *И. П. Служеникиной*.

---

Сдано в набор 5/II 1974 г.      Подписано к печати 15/VIII 1974 г.      Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> = 30,0 печ. л. (условных 30,0 л.).      28,69 уч.-изд. л.      Бум. тип. № 2.  
Тираж 60 000 экз. МУ-41. Заказ 155. Цена 89 коп.

---

Издательство «Медицина». Москва, Петроверигский пер., 6/8.  
Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия — наука, изучающая вещества, их состав, строение, свойства и взаимные превращения. Химия занимается изучением явлений, сопровождающихся коренными изменениями вещества, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества.

В СССР большое внимание уделяется химизации народного хозяйства. Из года в год нарастают темпы развития химической промышленности. Полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии в огромной степени расширяет возможности роста народного богатства, выпуска новых, более современных и дешевых средств производства и предметов народного потребления.

Созданная за годы Советской власти химико-фармацевтическая промышленность стала специализированной отраслью химической промышленности, использующей продукцию большой химии для производства медикаментов. В медицинскую практику вошли антибиотические вещества, гормональные препараты, витамины, аминокислоты, ферментативные препараты и другие синтетические и природные физиологически активные соединения, созданные в результате совместной работы медиков, химиков и представителей других наук.

В номенклатуре лекарственных средств, применяемых в медицинской практике, значительное место занимают неорганические соединения. Из 781 частной статьи, включенной в Государственную фармакопею, около 100 составляют статьи на неорганические фармацевтические препараты.

Неорганическая химия — одна из областей современной химии, изучающая свойства химических элементов, а также свойства и превращения их соединений, за исключением соединений углерода, которые (кроме простейших) изучаются органической химией.

Неорганическая химия является важной теоретической дисциплиной, имеющей большое значение при изучении органической, аналитической, фармацевтической химии и химической технологии.





## ГЛАВА I

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

### 1. Материя и вещество

Все то, что нас окружает, объединяется философским понятием — материя. Материя существует независимо от нашего сознания: «...материя есть объективная реальность, данная нам в ощущении...»<sup>1</sup>

Материя находится в вечном движении. *«Движение есть способ существования материи. Нигде и никогда не бывало и не может быть материи без движения».*<sup>2</sup>

Формы движения материи разнообразны: электрический ток, химические превращения, жизненные процессы и т. д. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Тепловое движение может переходить в химическое, химическое — в электрическое, что свидетельствует об единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения.

Вещество — это одна из форм существования материи. Каждый отдельный вид материи, имеющий определенный состав и свойства, называется веществом. Признаки, по которым различные вещества отличаются друг от друга, называются свойствами. Вещества различаются по цвету, запаху, агрегатному состоянию, плотности, температуре кипения, плавления, растворимости и т. д. Если мы указываем цвет или агрегатное состояние вещества (например, жидкое), то по этим свойствам нельзя узнать, о каком веществе идет речь. Если же указаны плотность вещества, его температура кипения и плавления, растворимость при определенной температуре, то мы можем назвать это вещество. Например, вещество с плотностью, равной  $1 \text{ г/см}^3$ , температурой кипения  $100^\circ\text{C}$  и плавления  $0^\circ\text{C}$  — это вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Вещество, представляющее собой маслянистую жидкость с плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ , температурой кипения  $338^\circ\text{C}$ , застывающее при  $-20^\circ\text{C}$ , хорошо растворяющееся в воде с выделением тепла — серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Следовательно, характерными свойствами вещества являются такие, которые можно измерить. К ним относятся: плотность, температура плавления, кипения и растворимость при определенной температуре.

Обычно, характеризуя вещество, указывают совокупность его свойств, а не один — два признака. Например, белый фосфор — мягкое вещество с плотностью  $1,83 \text{ г/см}^3$ , плавится при  $44^\circ\text{C}$ ,

<sup>1</sup> Ленин В. И. Полное собрание сочинений. Т. 18, с. 149.

<sup>2</sup> Энгельс Ф. Анти-Дюринг. М., Политиздат, 1966, с. 55.



легко загорается на воздухе при  $40^{\circ}\text{C}$ , не растворяется в воде, но растворяется в сероуглероде, светится в темноте, очень ядовит.

## 2. Чистое вещество

Абсолютно чистые вещества неизвестны. Относительную чистоту веществ оценивают следующими категориями:

Степень чистоты	Обозначение
Чистое	ч
Чистое для анализа	чда
Химически чистое	хч
Особо чистое	оч

Вещества с маркой «ч» содержат от 0,00002 до 1% примесей. Они являются обычной продукцией промышленного производства.

Для анализа технических продуктов применяют реактивы с маркой «чда», в которых примеси могут быть в количестве от  $10^{-5}$  до 0,4%. Аналитические работы при научных исследованиях требуют еще более чистых реактивов — марки «хч», где содержание примесей должно быть в пределах от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}\%$ . До последнего времени такая степень чистоты вполне удовлетворяла химиков-аналитиков и производственников. Современная техника предъявляет высокие требования к чистоте новых материалов, применяющихся в производстве транзисторов, квантовых генераторов, топливных элементов счетно-решающих устройств и т. д. Некоторые материалы должны иметь не более 1 атома примесей на  $10^{11}$  атомов основного вещества. Возникла необходимость иметь особо чистые вещества «оч», в которых не должно быть примесей больше  $10^{-9}\%$ .

## 3. Смеси неоднородные и однородные

Вещества в природе в громадном большинстве случаев встречаются не в чистом виде, а в смеси с другими веществами. Так, в земной коре в чистом виде встречаются некоторые алмазы, исландский шпат  $\text{CaCO}_3$  и плавиковый шпат  $\text{CaF}_2$ .

*Неоднородными* называются смеси двух или нескольких веществ, в которых невооруженным глазом или под микроскопом можно обнаружить частицы различных веществ. Примером неоднородных смесей могут служить: гранит, состоящий из полевого шпата, полупрозрачного кварца и тонких листочков слюды; почва — смесь главным образом песка, глины и перегноя. Если взболтать почву с водой в высоком цилиндре и дать жидкости отстояться, то на дно раньше всех осядет песок, за ним слои глины и поверх всего — перегной. Неоднородность других смесей обнаруживается под микроскопом, например, молоко, представляющее собой жировую эмульсию, кровь — кровяная плазма, в которой находятся различные кровяные тельца.

*Однородными* называются такие смеси веществ, в которых ни невооруженным глазом, ни под микроскопом нельзя обнаружить частиц различных веществ. Примеры однородных смесей: воздух, который представляет собой смесь азота, кислорода, инертных газов, двуокиси углерода, водяных паров; некоторые сплавы.

Таким образом, смеси могут быть неоднородными и однородными. Чистое вещество всегда однородно, так как состоит из одинаковых молекул.

#### **4. Некоторые методы очистки веществ**

Для того чтобы изучить вещество и те превращения, к которым оно способно, его надо получить в чистом виде. Методы очистки смесей основаны на свойствах тех веществ, которые составляют смесь.

1. *Фильтрованием* пользуются для отделения растворенных веществ от нерастворенных (раствор сахара от кварцевого песка).

2. *Перегонка* основана на различных температурах кипения веществ смеси (отделение спирта от воды, бензина от керосина). Очистка воды перегонкой называется *дистилляцией*.

3. *Возгонкой* называется переход вещества из твердого состояния, минуя жидкое, в газообразное. Обратный переход вещества из газообразного состояния, минуя жидкое, в твердое, называется *сублимацией*.

Возгонкой пользуются для очистки от примесей иода ( $I_2$ , «белого мышьяка» ( $As_2O_3$ ), сулемы ( $HgCl_2$ ) и других веществ.

4. *Перекристаллизация* основана на различной растворимости основного вещества и примеси. Необходимо, чтобы основного вещества было много, а примеси — мало. Тогда по отношению к основному веществу раствор будет насыщенным (часть вещества останется в осадке), а по отношению к примеси «ненасыщенным» (вся примесь останется в растворе).

5. *Центрифугирование* применяется для отделения жидкостей от твердых тел (взвесей). При быстром вращении центрифуги более тяжелые твердые частицы отделяются от жидкой фазы.

Существуют и другие методы очистки смесей, например флотационные способы обогащения руд, основанные на различной смачиваемости руды и пустой породы, и другие методы.

#### **5. Физические и химические явления**

К *физическим явлениям* относятся такие, при которых изменяется форма или физическое состояние. Например, переход веществ из одного физического состояния в другое (плавление стекла или свинца, испарение воды и спирта); изменение фор-



мы тела (расширение тел при нагревании и сжатие при охлаждении) и т. д.

Явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, называются *химическими явлениями* или *химическими реакциями*.

К химическим явлениям относятся: образование ржавчины на металлах под влиянием влаги или кислорода воздуха; гниение растительных и животных остатков, а также получение кислот, щелочей и солей.

*Изучение химических явлений, или химических реакций, и составляет предмет химии.*

## **6. Понятие о механической смеси и химическом соединении**

Всякое химическое соединение, в отличие от смесей, можно изобразить одной химической формулой, точно передающей его состав.

Отличие химического соединения от смеси состоит в следующем:

1) химическое соединение имеет постоянный состав; для получения химического соединения вещества берутся в определенном весовом соотношении. Так, например, при образовании сульфида железа (II)  $\text{FeS}$  на 7 весовых частей железа приходится 4 весовые части серы. Для получения механической смеси вещества можно брать в произвольных весовых соотношениях;

2) образование химического соединения происходит с выделением или поглощением тепла, чего не наблюдается при образовании механической смеси;

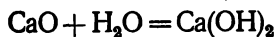
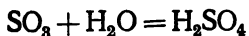
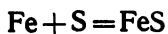
3) в механической смеси свойства вещества сохраняются; так, в смеси серы с железом железо можно отделить от серы магнитом или взбалтыванием в воде; в химическом соединении  $\text{FeS}$  не сохраняются свойства ни серы, ни железа, а появляются новые свойства;

4) химическое соединение всегда однородно, так как состоит из одного вида молекул; механические смеси могут быть однородными (например, воздух) и неоднородными (например, смесь порошков железа и серы).

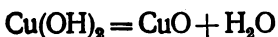
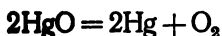
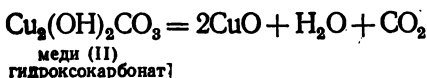
## **7. Химические реакции и их типы**

Явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных своим составом и свойствами, называются химическими. Химические явления иначе называются химическими превращениями или *химическими реакциями*. По признаку изменения числа исходных и конечных веществ реакции делят на следующие типы: соединения, разложения, замещения и обмена.

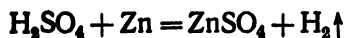
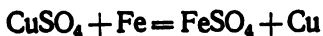
1. Химические явления, при которых из двух или нескольких веществ получается одно новое вещество, называются *реакциями соединения*. Примеры таких реакций:



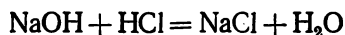
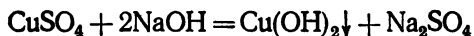
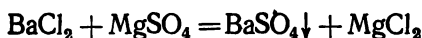
2. Химические явления, при которых из одного вещества получается два или несколько веществ, называются *реакциями разложения*. Примеры таких реакций:



3. Химические явления, при которых из одного простого и одного сложного вещества получаются новое простое и новое сложное вещество, называются *реакцией замещения*. Примеры таких реакций:



4. Химические явления, при которых из двух сложных веществ получаются два новых сложных вещества, называются *реакциями обмена*. Примеры таких реакций:



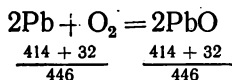
## 8. Закон сохранения массы вещества

Открытию закона сохранения массы вещества способствовали появление аналитических весов и использование их в химической практике. М. В. Ломоносов при химических исследованиях постоянно пользовался мерой и весом, взвешивая вещества до и после опыта.

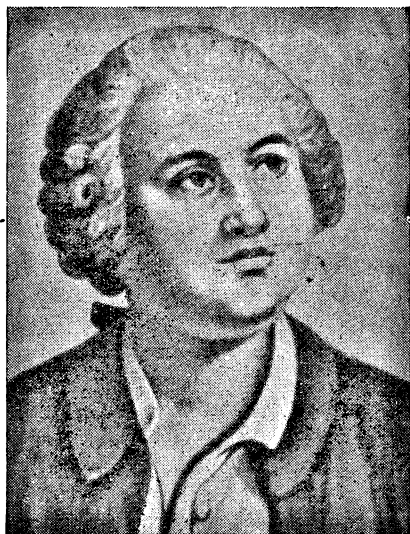
При накаливании металлы присоединяют кислород из воздуха и увеличиваются в весе. М. В. Ломоносов проделал ряд опытов, чтобы убедиться в этом: накаливал свинец или ртуть в запаянных стеклянных трубках, взвешивая их до и после накаливания. При этом стрелка весов не отклонялась. Свинец уве-



личивался в весе настолько, насколько уменьшался вес воздуха в трубке.



Закон сохранения массы вещества формулируется так: *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, полученных в результате реакции.*



М. В. Ломоносов  
(1711—1765)

Этот закон, сформулированный М. В. Ломоносовым, является *основным законом химии*. Он имеет большое практическое и теоретическое значение, позволяет контролировать химические процессы. Зная количество исходных веществ реакции, всегда можно на основании этого закона вычислить количества продуктов, которые должны получиться.

Закон сохранения массы вещества может быть глубоко понят только на основе атомно-молекулярного учения. С точки зрения этого учения при химических реакциях могут происходить различные перегруппировки атомов в молекулах, но сами атомы при этом не дробятся. Вес каждого атома также остается неизменным.

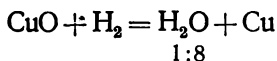
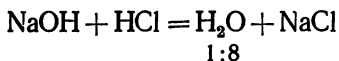
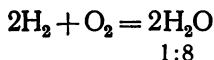
Очевидно, что количество атомов всех элементов и общий их вес до реакции и после нее должны оставаться постоянными.

Открытие М. В. Ломоносовым закона сохранения массы вещества сделало химию точной наукой.

### 9. Закон постоянства состава

Французский ученый Пруст в конце XVIII века тщательно изучал количественный состав многих сложных веществ. Он пришел к заключению, что всякое химическое соединение имеет постоянный состав и одни и те же свойства (1799). Эти представления получили признание только после победы Пруста в семилетнем споре с другим французским химиком — Бертолле, который, в противоположность Прусту, доказывал, что состав всякого сложного вещества может колебаться в зависимости от условий его образования и особенно от количества веществ, взятых для его получения.

Для подтверждения закона Пруста получим воду несколькими различными способами и выясним, в каком весовом соотношении соединены водород и кислород в воде:



Для любого из этих способов справедливо следующее соотношение:

На 2 весовые части Н приходится 16 весовых частей О

» 1 » » Н » x » » О

$$x = \frac{16 \cdot 1}{2} = 8 \text{ весовых частей кислорода.}$$

Принята следующая формулировка закона постоянства состава: *каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав независимо от способа его получения.*

## 10. Закон сохранения энергии

Закон сохранения энергии формулируется так: *энергия не возникает вновь и не исчезает, она лишь постоянно переходит из одного вида в другой.* Так, тепловая энергия может переходить в электрическую, в механическую и наоборот и т. д.

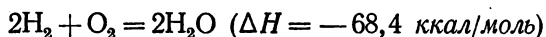
Различают следующие виды энергии: механическую, тепловую, магнитную, электрическую, лучистую, химическую (потенциальную) и др.

*Химической* называется энергия, которая находится в веществах в скрытом состоянии и освобождается только при химических реакциях. Непосредственно химическую энергию, содержащуюся в веществе, измерить нельзя, поэтому ее относят к потенциальной энергии. При химических реакциях происходит не только изменение состава взаимодействующих веществ, но также изменение энергии. Если получающиеся вещества содержат меньше химической энергии, чем исходные, то этот избыток превращается в эквивалентное количество энергии другой формы: механической, световой, тепловой, электрической. Количество тепла, которое выделяется или поглощается при образовании или разложении грамм-молекулы вещества, называется *тепловым эффектом реакции* и выражается в килокалориях (ккал).

Все виды энергии, в том числе и химическая, легче всего превращаются в тепловую, поэтому при химических реакциях чаще всего наблюдается выделение или поглощение тепла.

Тепловой эффект реакции принято обозначать через  $\Delta H^*$  и выражать в килокалориях (ккал) или в килоджоулях (кДж), и относить к 1 молю вещества. Знаки тепловых эффектов считаются отрицательными у экзотермических процессов (теплота выделяется) и положительными у эндотермических процессов (теплота поглощается).

Экзотермической называется реакция, протекающая с выделением энергии. Выделение теплоты обозначают  $\Delta H$  со знаком минус:

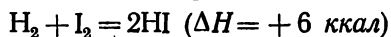


В полученном при экзотермической реакции веществе энергии меньше, чем в исходных веществах. Экзотермические вещества устойчивы по отношению к нагреванию. Чем больше выделяется тепла при его образовании, тем труднее оно разлагается. Количество тепла, выделяющегося при образовании вещества, может служить мерой прочности вещества: сколько выделяется тепла при образовании вещества (воды), столько тепла нужно затратить, чтобы разложить вещество на составные части (водород и кислород), чтобы полученные вещества сохраняли прежний запас химической энергии.

При образовании окислов и сульфидов, как правило, выделяется много тепла, поэтому земная кора состоит из окислов и сульфидов—веществ, устойчивых к нагреванию.

Уравнения реакций, включающие, кроме формул веществ, тепловой эффект реакции, называются *термохимическими*. Приведенное выше уравнение реакции горения водорода—термохимическое.

*Эндотермической называется реакция, протекающая с поглощением энергии*, т. е. требующая нагревания. Знак теплового эффекта в эндотермической реакции положительный. Примером может служить реакция образования иодистого водорода:

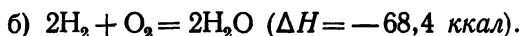
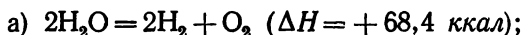


В полученном при эндотермической реакции веществе энергии больше, чем в исходных. Эндотермические вещества неустойчивы к нагреванию, причем чем больше энергии поглощается при образовании вещества, тем менее устойчиво вещество к нагреванию.

---

\*  $\Delta H$  представляет собой разность теплосодержаний (энтальпий) конечных продуктов реакций и исходных веществ. Теплосодержание—это свойство вещества, оно является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Всегда  $\Delta H = \epsilon H_{\text{кон}} - \epsilon H_{\text{исх}}$ . В этом заключается физический смысл величины  $\Delta H$ . Долгое время тепловые эффекты обозначали через  $Q$  и считали их положительными, если выделяется теплота, и отрицательными, если она поглощается. Таким образом,  $\Delta H = -Q$ . Следует придерживаться первого обозначения тепловых эффектов через  $\Delta H$ , поскольку оно введено для единообразия с другими дисциплинами.

Следствие из закона сохранения энергии: *если реакция идет с выделением тепла, то обратный процесс пойдет с поглощением тепла:*



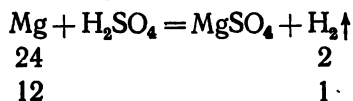
## 11. Закон эквивалентов

Изучение весовых отношений, в которых соединяются друг с другом различные элементы, привело Дальтона (1803) к открытию соединительных весов, или эквивалентов.

*Эквивалентом элемента* называется весовое количество его, соединяющееся с 8 весовыми частями кислорода, или с 1,008 весовыми частями водорода, или замещающее те же количества кислорода и водорода в их соединениях. Например:

HCl	H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>
1 : 35,5	2 : 32	12 : 4	12 : 32	12 : 64
	1 : 16	3 : 1	3 : 8	3 : 16

Так, в реакции



магний вытесняет 2 вес. ч. водорода. Следовательно, его эквивалент равен  $\frac{24}{2} = 12$ .

Из указанных примеров следует, что *эквивалент есть частное от деления атомного веса (A) на валентность (B):*  $\mathcal{E} = \frac{A}{B}$ .

На основании представлений об эквивалентах Дальтоном был выведен закон эквивалентов: *элементы соединяются друг с другом в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам:*

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B},$$

где  $m_A$  и  $m_B$  — массы взаимодействующих веществ A и B;  $\mathcal{E}_A$  и  $\mathcal{E}_B$  — соответственно их эквиваленты.

Зная весовые количества соединяющихся элементов и эквивалент одного из них, можно найти эквивалент второго элемента. Рассмотрим определение эквивалентов на конкретных примерах.

**Пример 1.** В состав метана входит 75% углерода и 25% водорода. Определить эквивалент углерода.

*Решение.* Указанное процентное содержание углерода и водорода обозначает, что в 100 весовых частях вещества содержится 75 весовых частей угле-



рода и 25 весовых частей водорода. Следовательно, в метане углерод и водород соединены в весовом отношении 75:25. Это отношение должно равняться отношению их эквивалентов.

На 75 весовых частей С приходится 25 весовых частей Н  
 » x » » С » 1 » » Н

$$\text{Отсюда } \mathcal{E}_C = \frac{75 \cdot 1}{25} = 3; \quad \mathcal{E}_C = 3.$$

**Пример 2.** Определить эквивалент магния, если 3 весовые части его присоединяют 2 весовые части кислорода.

*Решение.* Так как эквивалент кислорода всегда равен 8, можно написать

3 вес. ч. Mg присоединяют 2 вес. ч. О

x » » Mg » 8 » » О

$$\mathcal{E}_{Mg} = \frac{3 \cdot 8}{2} = 12; \quad \mathcal{E}_{Mg} = 12.$$

Помимо эквивалента элемента, существует еще понятие об эквиваленте сложного вещества:

*эквивалентом сложного вещества называется такое весовое количество его, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода (1,008 вес. ч.), или кислорода (8 вес. ч.), или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества. Число граммов элемента (или сложного вещества), численно равное его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом.*

**Пример 3.** Определить грамм-эквивалент серной кислоты, если 2 г магния реагируют без остатка с 8,17 г серной кислоты и грамм-эквивалент магния равен 12.

*Решение.*

2 г Mg                      8,17 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

12 » Mg                      Э      H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = \frac{12 \cdot 8,17}{2} = 49,02.$$

## ГЛАВА II

### АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

#### 1. Основные положения атомно-молекулярной теории

Основоположником учения о строении вещества из молекул и атомов является М. В. Ломоносов. В дальнейшем это учение получило развитие в трудах английского ученого Дальтона.

Основные положения атомно-молекулярной теории сводятся к следующим.

1. Вещества состоят из молекул, разделенных межмолекулярными промежутками. Наличие промежутков между молекулами подтверждается изменением объема газов и металлов при изменении давления и температуры.

2. Молекулы одного вещества одинаковы, но отличаются от молекул других веществ химическим составом, весом, размерами и другими свойствами.

3. Молекулы веществ находятся в постоянном движении, взаимно притягиваясь и отталкиваясь. Скорость движения молекул зависит от состояния вещества и температуры. Проникновения молекул одного вещества вследствие движения в среду другого вещества называется *диффузией*. Диффузия молекул в газах быстрее, чем в жидкостях и твердых веществах.

4. *Молекулой называется наименьшая частица простого или сложного вещества, обладающая химическими свойствами данного вещества и способная существовать самостоятельно.* Диаметр молекул выражают в ангстремах Å (стоимиллионных долях сантиметра). Например, диаметры молекул кислорода и водорода равны соответственно, 3,2 Å и 2,6 Å.

5. Молекула состоит из атомов. *Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекулы простого или сложного вещества.* Химические свойства атома определяются его строением.

#### 2. Элемент, простое и сложное вещество

*Совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, называется элементом.*

*Простым* называется вещество, молекула которого состоит из атомов одного элемента. Например:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $P_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  и т. д.

Такое явление, при котором один элемент образует два или несколько простых веществ, называется *аллотропией*, а простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называются *аллотропическими видоизменениями (модификациями) этого*

*элемента.* Так, элемент кислород образует два простых вещества: газ кислород  $O_2$  и газ озон  $O_3$ ; элемент фосфор — три простых вещества: белый фосфор, красный и черный.

Существование аллотропических видоизменений обусловливается различным числом и сочетанием одинаковых атомов элемента. Простых веществ около 400.

*Сложными* называются вещества, молекулы которых состоят из атомов различных элементов. Например: вода  $H_2O$ , серная кислота  $H_2SO_4$  и т. д. Сложных неорганических веществ насчитывается около 30 000.

### **3. Атомный и молекулярный вес. Грамм-атом и грамм-молекула**

За единицу атомного веса с 1961 г. принята углеродная единица (у. е.), равная  $1/12$  массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ . (об изотопах см. главу IV — «Радиоактивность»).

*Вес атома, выраженный в углеродных единицах, называется атомным весом.*

Атомный вес показывает, во сколько раз вес атома данного элемента тяжелее  $1/12$  веса атома изотопа углерода  $^{12}C$ . Например, атомный вес кислорода 16 у. е. Это означает, что атом кислорода в 16 раз тяжелее  $1/12$  массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ .

Значения атомных весов в углеродных единицах приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Молекулярный вес, так же, как и атомный, выражается в углеродных единицах (у. е.).

*Молекулярным весом вещества называется вес его молекулы, выраженный в углеродных единицах.* Например, молекулярный вес воды ( $H_2O$ ) равен 18 у. е.

Химическими мерами веса являются грамм-атом и грамм-молекула.

*Число граммов элемента, равное его атомному весу, называется грамм-атомом (г-а).* Например, грамм-атом углерода равен 12 г, а железа 56 г.

Грамм-атом любого элемента содержит равное число атомов, а именно,  $6,02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро.

*Число граммов вещества, равное его молекулярному весу, называется грамм-молекулой или молем.* Например, моль  $H_2O$  равен 18 г, моль  $MgO$  равен 40 г.

Грамм-молекула любого вещества содержит равное число молекул, а именно,  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

Чтобы весовое количество простого или сложного вещества выразить в грамм-атомах или в грамм-молекулах, нужно указанное весовое количество разделить на вес 1 грамм-атома или грамм-молекулы. Например, в 1,6 г кислорода содержится:  $\frac{1,6}{16} = 0,1$  грамм-атома; в 320 г серы  $\frac{320}{32} = 10$  грамм-атомов.

В 9 г воды содержится  $\frac{9}{18} = 0,5$  моля  $\text{H}_2\text{O}$ , а в 16 г  $\text{MgO}$ :  
 $\frac{16}{40} = 0,4$  моля  $\text{MgO}$ .

Чтобы количество вещества, выраженное в грамм-атомах или молях, выразить в граммах, нужно число грамм-атомов или молей вещества умножить на его атомный или молекулярный вес.

Например, 0,3 грамм-атома кислорода весят  $0,3 \cdot 16 = 4,8$  г, а 4,5 моля кислорода весят  $4,5 \cdot 32 = 144$  г.

**Пример 1.** В чем больше атомов: в 1 г водорода или в 1 г кислорода?

*Решение.* Установим, сколько грамм-атомов в 1 г водорода и в 1 г кислорода. Для этого весовое количество элемента разделим на грамм-атомный вес данного элемента:

для водорода  $x = \frac{1}{1} = 1$  грамм-атом ( $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов);

для кислорода  $y = \frac{1}{16}$  грамм-атома  $\left( \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{16} \right.$  атомов  $\left. \right)$

Итак, в 1 г водорода в 16 раз больше атомов, чем в 1 г кислорода. Из этого примера можно сделать вывод: если взяты одинаковые весовые количества различных элементов, то чем меньше атомный вес элемента, тем больше атомов пойдет на один и тот же вес, и чем тяжелее атомы, тем их меньше пойдет на один и тот же вес.

**Пример 2.** В чем больше молекул: в 9 г воды или в 20 г оксида меди (II)?

*Решение.* Узнаем, какую часть грамм-молекулы составляют указанные количества веществ. Разделим весовые количества веществ на грамм-молекулярный вес.

Для воды  $x = \frac{9}{18} = 0,5$  моля ( $0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул);

для  $\text{CuO}$   $y = \frac{20}{80} = 0,25$  моля ( $0,25 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул)

Следовательно, в 20 г оксида меди (II) молекул меньше, так как 20 г  $\text{CuO}$  составляют  $\frac{1}{4}$  грамм-молекулы, а 9 г воды —  $\frac{1}{2}$  грамм-молекулы.

Следует различать понятия: масса атома, атомный вес, грамм-атом, масса молекулы, молекулярный вес и грамм-молекула (моль) вещества.

Так, для водорода:

Масса атома  $= \frac{1,008}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов}} = 16,63 \cdot 10^{-25}$  г.

Атомный вес = 1,008 у. е.

1 грамм-атом = 1,008 г.

Для воды:

Масса молекулы  $= \frac{18,016 \text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 29,934 \cdot 10^{-24}$  г.

Молекулярный вес = 18,016 у. е.

1 грамм-молекула (моль) = 18,016 г.

#### 4. Химические знаки и формулы

В 1813 г. шведский химик Берцелиус предложил обозначать атомы элементов посредством начальных букв их латинских названий. Например, Sulfur (сера) — S, Oxxygenium (кислород) — O, Argentum (серебро) — Ag.

Обозначение атомов элементов с помощью букв называется *химическим знаком* или *символом элемента*.

Химический знак дает качественную и количественную характеристику элемента. Так, он обозначает один атом, его название — сера, весовое количество равное атомному весу — 32.

Обозначение состава вещества с помощью химических знаков называется *химической формулой*.

Химическая формула дает качественную и количественную характеристику вещества. Так,  $\text{H}_2\text{O}$  обозначает одну молекулу, ее название — вода, весовое количество, равное молекулярному весу — 18, качественный и количественный состав вещества, т. е. какие элементы и в каком соотношении входят в молекулу.

Цифры перед химическим знаком или формулой обозначают число атомов или молекул. Например,  $2\text{H}$  — два атома водорода,  $5\text{H}_2\text{O}$  — пять молекул воды.

Цифры, стоящие внизу справа у химических символов или групп атомов в формулах (индексы) обозначают число атомов, входящих в молекулу. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : в молекулу серной кислоты входят 2 атома водорода, 1 атом серы и 4 атома кислорода.

#### 5. Расчеты по химическим формулам

Химическая формула выражает качественный и количественный состав вещества, и это дает возможность производить ряд расчетов. Например, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , исходя из формулы, мы можем установить:

а) качественный состав вещества, т. е. какие элементы входят в вещество: элементы железа и кислород;

б) атомный состав вещества, т. е. число атомов элементов, входящих в вещество: 2 атома железа и 3 атома кислорода;

в) молекулярный вес вещества — умножают атомный вес каждого элемента на соответствующие индексы и полученные произведения суммируют:

$$\text{Fe}_2 = 56 \cdot 2 = 112$$

$$\text{O}_3 = 16 \cdot 3 = 48$$

$$\text{M. в. Fe}_2\text{O}_3 = 56 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 160 \text{ у. е.}$$

г) количественный состав вещества: в каких весовых отношениях соединены элементы:

$$\text{Fe}_2 : \text{O}_3 = 112 : 48 = 7 : 3;$$

д) процентное содержание элементов в веществе: число весовых частей элемента, содержащихся в 100 вес. ч. вещества

$$\begin{array}{ll} 160 \text{ в. ч. } \text{Fe}_2\text{O}_3 - 100\% & 160 \text{ в. ч. } \text{Fe}_2\text{O}_3 - 100\% \\ 112 \text{ » } \text{Fe} - x & 48 \text{ » } \text{O} - y \\ x = \frac{112 \cdot 100}{160} = 70\%; & y = \frac{48 \cdot 100}{160} = 30\% \end{array}$$

Часто для определения процентного содержания элементов в веществе указывают весовые количества соединенных элементов.

**Пример.** 7 г железа присоединяют 4 г серы, образуя 11 г соли. Определить процентное содержание железа и серы в веществе.

*Решение:*

11 г соли — 100%

7 г Fe — x

$$x = \frac{7 \cdot 100}{11} = 63,63\% \text{ Fe;}$$

$$100\% - 63,63 = 36,37\% \text{ S.}$$

## 6. Установление формулы вещества по его весовому составу

Ранее по формуле мы вычисляли процентное содержание элементов в веществе, а теперь по процентному содержанию выведем формулы веществ (табл. 1).

Таблица 1

Примеры установления формул вещества по процентному содержанию элементов

№ п/п	Элемент	Содержание, %	Атомный вес	Атомный фактор <sup>1</sup>	Атомный множитель <sup>2</sup>	Простейшая формула	Название вещества
1	S	40	32	$\frac{40}{32} = 1,25$	1	SO <sub>3</sub>	Серный ангидрид (триоксид серы)
	O	60	16	$\frac{60}{16} = 3,75$	3		
2	Na	32,39	23	$\frac{32,39}{23} = 1,41$	2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сульфат натрия
	S	22,54	32	$\frac{22,54}{32} = 0,705$	1		
	O	45,07	16	$\frac{45,07}{16} = 2,81$	4		

<sup>1</sup> Атомный фактор находят делением процентного содержания на атомный вес. Он выражает число атомов элемента, содержащихся в 100 весовых частях вещества.

<sup>2</sup> Атомный множитель находят делением атомных факторов на наименьший из них. Он показывает соотношение числа атомов в молекуле вещества.

Химическая формула, выведенная по процентному составу и атомному весу, называется *простейшей* или *эмпирической*. Простейшие формулы показывают соотношение между числами атомов в молекуле.

Формулы, составленные с учетом молекулярного веса и указывающие действительное число атомов в молекуле, называются *молекулярными* или *истинными формулами*. Истинные формулы показывают не соотношение, а число атомов в молекуле.

**Пример 1.** Найти молекулярную формулу глицерина, если его молекулярный вес  $M=92$ , а процентное содержание входящих в его состав элементов:  $C=39,14\%$ ,  $H=8,7\%$ ,  $O=52,16\%$ .

*Решение.* Вычислим, сколько углеродных единиц приходится на  $39,14\%$  углерода и сколько это составляет атомов углерода:

92 у. е. глицерина составляют 100%  
 $x \gg C \gg 39,14\%$

$$x = \frac{92 \cdot 39,14}{100} = 36 \text{ у. е.,}$$

что составляет  $\frac{36}{12} = 3$  атома С.

Вычислим, сколько углеродных единиц приходится на  $8,7\%$  водорода и сколько это составит атомов водорода:

92 у. е. глицерина составляют 100%  
 $y \gg H \gg 8,7\%$

$$x = \frac{92 \cdot 8,7}{100} = 8 \text{ у. е.,}$$

что составляет  $\frac{8}{1} = 8$  атомов Н.

Наконец, определим, сколько углеродных единиц приходится на  $52,16\%$  кислорода и сколько это составит атомов кислорода:

92 у. е. глицерина составляют 100%  
 $x \gg O \gg 52,16\%$

$$x = \frac{92 \cdot 52,16}{100} = 48 \text{ у. е.,}$$

что составляет  $\frac{48}{16} = 3$  атома О.

Формула глицерина  $C_3H_8O_3$ .

**Пример 2.** При получении оксида меди (II) на  $6,4$  г меди пошло  $1,6$  г кислорода. Выразить состав вещества отношением целых чисел и в процентах. Найти простейшую формулу и эквивалент меди.

*Решение.* 1) Выразим состав вещества отношением целых чисел:

$$Cu:O = 6,4:1,6 = 64:16 = 4:1.$$

При решении остальных вопросов исходим из соотношения целых чисел.



2) Находим процентное содержание меди и кислорода:

$$4 + 1 = 5.$$

5 в. ч. вещества — 100%

$$4 \gg \text{Cu} \quad \text{---} \quad x$$

$$x = \frac{4 \cdot 20}{1} = 80\% \text{ Cu},$$

$$100 - 80 = 20\% \text{ O}.$$

3. Находим простейшую формулу вещества

Элемент	Содержание, %	Атомный вес	Атомный фактор	Атомный множитель	Простейшая формула
Cu	4	64	$\frac{4}{64} = \frac{1}{16}$	1	CuO
O	1	16	$\frac{1}{16} = \frac{1}{16}$	1	

4. Находим эквивалент меди, если эквивалент кислорода равен 8:

$$4 \text{ г Cu} \text{ --- } 1 \text{ г O}$$

$$x \text{ г Cu} \text{ --- } 8 \text{ г O}$$

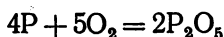
$$x = \frac{4 \cdot 8}{1} = 32 \text{ г}; \quad \text{Э}_{\text{Cu}} = 32.$$

## 7. Химические уравнения

Запись химических реакций посредством химических формул, соединенных знаком плюс и знаком равенства, называется *уравнением химической реакции*.

Составление уравнений химических реакций и расчеты по ним основываются на законе сохранения массы веществ М. В. Ломоносова.

В левой части химического уравнения приводят формулы веществ, взятых для реакции, а в правой — формулы продуктов реакции. В правильно составленном уравнении число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым. Например, сгорание фосфора сопровождается образованием фосфорного ангидрида по уравнению:



## 8. Расчеты по уравнениям реакций

Проводя расчеты по уравнениям реакций, необходимо придерживаться следующего хода решения.

1. Написать уравнение реакции и, если требуется, расставить коэффициенты.

2. Подчеркнуть в уравнении реакции формулы тех веществ, которые нас интересуют по условию задачи.

3. Составить пропорцию:

а) в первой строчке подсчитать и написать то, что есть в уравнении реакции;

б) во второй строчке подставить то, что известно из условия задачи.

**Пример 1.** Сколько надо разложить оксида ртути  $\text{HgO}$  для получения 8 г кислорода?

*Решение.*

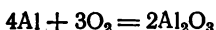


$$434 \text{ г HgO} - 32 \text{ г O}_2$$

$$x \quad \quad - 8 \text{ г O}_2$$

$$x = \frac{434 \cdot 8}{32} = 108,5 \text{ г HgO}.$$

**Пример 2.** Сколько потребуется граммов кислорода для сжигания 2,7 г алюминия?



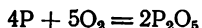
$$108 \text{ г Al} - 96 \text{ г O}_2$$

$$2,7 \text{ г Al} - x \text{ г O}_2$$

$$x = \frac{2,7 \cdot 96}{108} = 2,4 \text{ г O}_2.$$

**Пример 3.** Сколько потребуется граммов кислорода для сжигания 40 г фосфора, содержащего 20% примесей?

*Решение.*



1) Так как взятое вещество является техническим веществом и содержит примеси, то сначала надо узнать, сколько в нем содержится чистого фосфора

$$100 \text{ г} - 80 \text{ г P}$$

$$40 \text{ г} - x \text{ г P}$$

$$x = \frac{40 \cdot 80}{100} = 32 \text{ г чистого фосфора}.$$

Это можно заменить выражением:

$$\frac{80}{100} = 0,8; \quad 40 \cdot 0,8 = 32 \text{ г чистого фосфора}.$$

2) Сколько потребуется граммов кислорода для сжигания 32 г чистого фосфора?

$$124 \text{ г P} - 160 \text{ г O}_2$$

$$32 \text{ г P} - x \text{ г O}_2$$

$$x = \frac{160 \cdot 32}{124} = 41,2 \text{ г O}_2.$$

**Примечание.** Чтобы перейти от технического вещества (т. е. вещества, содержащего примеси) к чистому веществу, необходимо умножить ве-

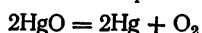
совое количество технического вещества на долю содержания в нем чистого вещества. При этом надо исходить из следующих соотношений:

$$90\% = \frac{90}{100} = 0,9;$$

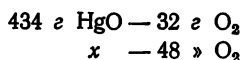
$$10\% = \frac{10}{100} = 0,1;$$

$$4\% = \frac{4}{100} = 0,04$$

**Пример 4.** Сколько потребуется граммов 90% оксида ртути (II)  $\text{HgO}$ , чтобы после ее разложения получить 48 г кислорода?

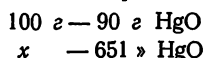


*Решение.* 1) Сколько потребуется чистой  $\text{HgO}$  для получения 48 г кислорода?



$$x = \frac{434 \cdot 48}{32} = 651 \text{ г чистой } \text{HgO}.$$

2) Сколько потребуется технического 90% оксида ртути (II) для получения 48 г кислорода?



$$x = \frac{100 \cdot 651}{90} = 723,3 \text{ г или } \frac{651}{0,9} = 723,3 \text{ г технического } \text{HgO}.$$

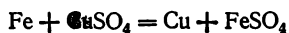
**Примечание.** Чтобы перейти от чистого вещества к техническому (веществу, содержащему примеси), необходимо разделить весовое количество чистого вещества на долю содержания его в техническом продукте. При этом следует исходить из соотношений:

$$80\% = 0,8;$$

$$20\% = 0,2;$$

$$5\% = 0,05.$$

**Пример 5.** Железную пластинку весом 100 г опустили в раствор медного купороса. Когда пластинку вынули и высушили, она весила 101,3 г. Сколько граммов меди выделилось из раствора



*Решение.* 1) На сколько увеличился вес пластинки?

$$101,3 - 100 = 1,3 \text{ г}.$$

2) На сколько больше весит грамм-атом меди, чем грамм-атом железа?

$$64 - 56 = 8 \text{ г}.$$

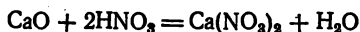
3) Сколько граммов меди выделилось из раствора? Если выделится 1 грамм-атом меди — 64 г — пластинка увеличится в весе на 8 г, но так как вес пластинки увеличился на 1,3 г, то

$$x = \frac{64 \cdot 1,3}{8} = 10,4 \text{ г}.$$

Особое место занимают задачи, в которых взят избыток одного вещества. При решении задачи нужно исходить из того вещества, которое прореагирует полностью, т. е. из вещества, которое находится в недостатке.

**Пример 6.** 14 г оксида кальция взаимодействуют с раствором, содержащим 35 г азотной кислоты. Сколько при этом получится соли?

*Решение.* Реакция протекает по уравнению:



Решение. 1) Сколько граммов азотной кислоты вступит в реакцию с 14 г CaO?

$$\text{М. в. CaO} = 56;$$

$$\text{М. в. HNO}_3 = 63.$$

$$56 \text{ г CaO} — 126 \text{ г HNO}_3$$

$$14 \text{ » CaO} — x \text{ » HNO}_3$$

$$x = \frac{14 \cdot 126}{56} = 31,5 \text{ г HNO}_3$$

Следовательно, в избытке содержится  $\text{HNO}_3$  и исходить надо из CaO.

2) Сколько получится соли, если в реакцию с азотной кислотой вступило 14 г CaO?

$$\text{М. в. Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164.$$

$$56 \text{ г CaO} — 164 \text{ г Ca}(\text{NO}_3)_2$$

$$14 \text{ » CaO} — x \text{ » Ca}(\text{NO}_3)_2$$

$$x = \frac{14 \cdot 164}{56} = 41 \text{ г Ca}(\text{NO}_3)_2.$$

### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Выразить атомный состав, молекулярный вес, количественный состав и процентное содержание элементов в соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

2. Установить простейшую формулу вещества, содержащего Н=2,05%, S=32,65%, О=65,3%.

3. 1,55 г фосфора, присоединяя 2 г кислорода, образуют 3,55 г оксида. Выразить состав вещества отношением целых чисел и в процентах. Найти простейшую формулу вещества и эквивалент фосфора?

4. Какая из солей — бертолетова соль  $\text{KClO}_3$  или перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  богаче кислородом?

5. Вычислите, сколько грамм-молекул содержится в 100 г триоксида серы  $\text{SO}_3$ ?

6. Вычислите простейшую формулу сложного вещества, если в нем на 9 весовых частей алюминия приходится 8 весовых частей кислорода. Атомные веса элементов найдите в таблице Периодической системы Д. И. Менделеева.

7. Сколько надо разложить бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ , чтобы получить 16 г кислорода?

8. Сколько получится осадка хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , если к раствору, содержащему 1 г соляной кислоты, добавили раствор, содержащий 1 г нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ ?

9. Какое различие между атомом и грамм-атомом?

10. В чем различие между простым и сложным веществом?

## 9. Закон Авогадро

Вещества в газообразном состоянии имеют ряд общих свойств. Все они одинаково изменяют свой объем обратно пропорционально изменению давления и прямо пропорционально изменению температуры. Изменение же объема твердых веществ при изменении температуры и давления незначительно и различно. Объем любого тела складывается из объема составляющих его молекул и межмолекулярного пространства, разделяющего молекулы. Так как молекула несжимаема, то, следовательно, объем газа изменяется за счет изменения межмолекулярных пространств. На долю молекул в газе приходится от  $1/2000$  до  $1/4000$  части занимаемого объема, весь остальной объем приходится на межмолекулярное пространство.

Так как все газы одинаково относятся к изменению давления и температуры, различные газы при одинаковых физических условиях имеют равные межмолекулярные промежутки. Исходя из этих соображений, итальянский ученый Авогадро в 1811 г. сформулировал закон:

*в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится одинаковое количество молекул.*

В газах при обычной температуре и давлении объем, занимаемый молекулами, ничтожно мал по сравнению с межмолекулярным пространством, поэтому практически он не оказывает влияния на общий объем газа. При высоких же давлениях и низких температурах межмолекулярное пространство сильно уменьшается, и на общий объем газа начинает оказывать большое влияние объем самих молекул. Поэтому закон Авогадро, как и все другие газовые законы, справедлив для всех газов при средних температурах и давлениях, но не может быть применим к газам, находящимся при высоких давлениях и низких температурах.

По этой же причине закон Авогадро неприменим к твердым и жидким веществам: межмолекулярное пространство в них много меньше, чем в газах, и поэтому в общем объеме каждого из этих веществ значительная часть приходится на объем самих молекул.

Одно из важнейших следствий из закона Авогадро заключается в том, что *грамм-молекулы всех веществ в газообразном или парообразном состоянии при нормальных физических условиях<sup>1</sup> занимают одинаковые объемы, а именно: 22,4 л.*

Так как грамм-молекулы всех газов содержат равное число молекул ( $6,23 \cdot 10^{23}$ ), то при одинаковых физических условиях у них равные межмолекулярные промежутки, поэтому они занимают равные объемы.

---

<sup>1</sup> Нормальные физические условия: температура  $0^\circ\text{C}$  (или по абсолютной шкале,  $273^\circ\text{K}$ ), давление —  $760$  мм рт. ст.

Объем одного моля ( $V_0$ ) при нормальных условиях называется нормальным объемом моля. Вес грамм-молекулы  $M$ , нормальный объем  $V_0$  и нормальная плотность  $d_0$  веществ в газообразном состоянии связаны следующей зависимостью:

$$M = V_0 d_0.$$

Исходя из этой зависимости, можно рассчитать величину  $V_0$ . Например, у кислорода  $M = 32$  г,  $d_0 = 1,429$  г/л, следовательно

$$V_0 = \frac{M}{d_0} = \frac{32}{1,429} = 22,4 \text{ л/моль}.$$

Точно так же, зная вес грамм-молекулы вещества, мы можем определить его плотность.

Так, масса 1 л азота при нормальных условиях равна:

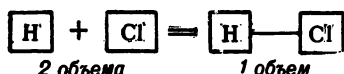
$$d_0 = \frac{M}{V_0} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ г}.$$

Так как при нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, то 1 кмоль (килограмм-молекула) занимает объем 22,4 м<sup>3</sup>.

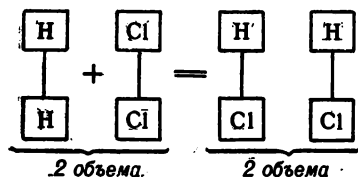
Из закона Авогадро вытекают также следующие два положения:

1. Молекулы простых газов (кроме инертных) состоят из двух атомов. Коэффициенты в равенствах газовых реакций, написанных в молекулярных формах, имеют двоякое значение: они указывают число молекул и такое же число объемов, участвующих в реакции.

Если принять допущение Берцелиуса, что молекула состоит только из одного атома, то из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора (т. е. из двух объемов) должна получиться одна молекула (один объем) хлористого водорода.



В действительности же получается 2 объема (2 молекулы) хлористого водорода, а это может быть только в том случае, если молекула простого газа состоит из двух атомов:



2. Плотность газов и паров по водороду равна половине их молекулярного веса  $D_{\text{H}} = \frac{M}{2}$ , где 2 — приближенный молекуляр-

ный вес водорода (точное его значение 2,016 у. е.) Относительной плотностью газа по водороду называется отношение массы определенного объема газа к массе такого же объема водорода, взятых при одинаковых условиях (температура и давление). Практически относительную плотность газов по водороду находят так: взвешивают какой-либо определенный объем газа, находят путем расчета массу 1 л этого газа при нормальных условиях (0°C и давление 760 мм рт. ст.) и найденную массу делят на массу 1 л водорода при этих же условиях, т. е. на 0,09 г.

**Пример 1.** Найти относительную плотность азота по водороду, если масса 1 л азота равна 1,25 г.

*Решение:*

$$D_{\text{H}} = \frac{1,25}{0,09} = 14.$$

Допустим, в двух колбах находятся газы: в одной — неизвестный газ А, в другой — водород. Объемы, занимаемые газами, равны и условия, при которых они находятся, одинаковы. Следовательно, число молекул газов в колбах одинаковое и в каждой равно  $N$ , но масса газов различна, потому что различна масса их молекул. Если допустить, что масса молекулы газа А равна  $M$ , а масса молекулы водорода —  $M_1$ , то масса газа А будет равна  $MN$ , а масса водорода  $M_1N$ . Относительная плотность газа А по водороду может быть выражена величиной  $\frac{MN}{M_1N}$ .

т. е. отношением молекулярных весов газов:  $\frac{M}{M_1}$ . Молекула водорода состоит из двух атомов, следовательно молекулярный вес водорода равен 2 (приближенное значение). Сравнивая весовые отношения одинаковых объемов любого газа и водорода и считая молекулярный вес водорода равным 2, формулу можно записать так:

$$D_{\text{H}} = \frac{M \cdot N}{M_1 \cdot N} = \frac{M}{2},$$

где  $D_{\text{H}}$  — плотность газов по водороду.

Преобразовав эту формулу, получим

$$M = 2D_{\text{H}},$$

т. е. молекулярный вес газообразного вещества равен его удвоенной плотности по отношению к водороду.

Формулой  $M = 2D_{\text{H}}$  можно пользоваться для вычисления молекулярного веса любого газа и веществ, легко переводимых в газообразное состояние. Для этого достаточно только определить плотность этих веществ в газообразном состоянии по водороду.

**Пример 2.** 500 мл хлора при нормальных условиях весят 1,607 г; 500 мл водорода при тех же условиях весят 0,045 г. Определить молекулярный вес хлора.

*Решение.*

1) Определим плотность хлора по водороду:

$$D_H = \frac{1,607}{0,045} \approx 35,71.$$

2) Определим молекулярный вес хлора:

$$M = 2D_H = 2 \cdot 35,71 = 71,42 \text{ у. е.}$$

Часто в практике молекулярный вес газа вычисляют, исходя из его плотности по воздуху.

Так как воздух в 14,5 раза тяжелее водорода, то плотность по воздуху в 14,5 раза меньше, чем плотность по водороду:

$$D_{\text{возд}} = \frac{D_H}{14,5}, \text{ откуда } D_H = 14,5 D_{\text{возд}}$$

Подставляя это значение  $D_H$  в формулу  $M = 2D_H$ , получаем:

$$M = 29 D_{\text{возд}}, \text{ или } D_{\text{возд}} = \frac{M}{29},$$

где 29 — средний молекулярный вес воздуха, определяемый из плотности по водороду.

Если  $D_{\text{возд}} < 1$ , то газ легче воздуха, если  $D_{\text{возд}} > 1$ , то газ тяжелее воздуха.

**Пример 3.** Определить плотность по воздуху следующих веществ:  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

*Решение.* Исходя из формулы

$$D_{\text{возд}} = \frac{M}{29},$$

находим плотность по воздуху  $\text{CO}_2$ :

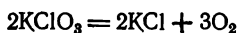
$$D_{\text{возд}} = \frac{44}{29} = 1,5$$

и плотность по воздуху  $\text{CH}_4$ :

$$D_{\text{возд}} = \frac{16}{29} = 0,55.$$

**Пример 4.** Сколько граммов хлората калия  $\text{KClO}_3$  надо разложить, чтобы при нормальных условиях получить 5,6 л кислорода?

*Решение.*



245 г  $\text{KClO}_3$  выделяет 67,2 л  $\text{O}_2$

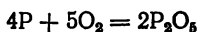
x »  $\text{KClO}_3$  » 5,6 л  $\text{O}_2$

$$x = \frac{245 \cdot 5,6}{67,2} = 20,41 \text{ г } \text{KClO}_3.$$

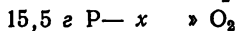
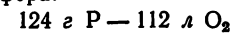
**Пример 5.** Сколько потребуется литров воздуха, содержащего 20% кислорода, для сжигания 15,5 г фосфора?



*Решение.* 1) Запишем уравнение реакции сгорания фосфора:

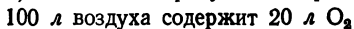


2) Сколько потребуется литров чистого кислорода для сжигания 15,5 г фосфора?



$$x = \frac{112 \cdot 15,5}{124} = 14 \text{ л O}_2.$$

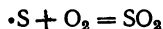
3) Сколько потребуется литров воздуха, содержащего 20% кислорода?



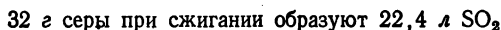
$$x = \frac{100 \cdot 14}{20} = 70 \text{ л воздуха.}$$

**Пример 6.** Сожгли 8 г комовой серы и получили при нормальных условиях 5,04 л двуокиси серы SO<sub>2</sub>. Сколько процентов чистой серы в образце?

*Решение.* 1) Запишем уравнение реакции сгорания серы:



2) Сколько граммов чистой серы в образце, если выделилось 5,04 л двуокиси серы?



$$x = \frac{32 \cdot 5,04}{22,4} = 7,2 \text{ г.}$$

3) Сколько процентов чистой серы в образце?



$$x = \frac{7,2 \cdot 100}{8} = 90\%.$$

**Пример 7.** Стекланный сосуд, наполненный двуокисью углерода, весит 222 г. Этот же сосуд, наполненный аргоном, весит 220 г. Определить вес пустого стекланный сосуда?

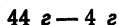
*Решение.* 1) На сколько увеличился вес сосуда после наполнения его аргоном?

$$222 - 220 = 2 \text{ г.}$$

2) На сколько тяжелее моль CO<sub>2</sub>, чем моль Ar?

$$44 - 40 = 4 \text{ г.}$$

3) Сколько весит CO<sub>2</sub> в сосуде?



$$x = \frac{44 \cdot 2}{4} = 22 \text{ г.}$$

4) Сколько весит пустой стекланный сосуд?

$$222 - 22 = 200 \text{ г.}$$

### ГЛАВА III

## СТРОЕНИЕ АТОМА. ВАЛЕНТНОСТЬ

### 1. Основные положения электронной теории строения атома

Атомы имеют сложное строение. Атом состоит из положительно заряженного ядра, находящегося в центре атома, и оболочки, состоящей из отрицательно заряженных частиц — электронов.

**Строение ядра.** Как было впервые доказано советскими физиками Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапоном и немецким ученым Гейзенбергом (1932), ядро атома состоит из протонов ( $p$ ) и нейтронов ( $n$ ).

*Протон* — ядро атома водорода, он имеет заряд, равный  $+1$ , и массу, равную единице атомного веса. Число протонов в ядре атома равно порядковому номеру элемента  $Z$ .

*Нейтрон* — электронейтральная частица с массой, почти равной массе протона.

Состав ядра атома определяется двумя количественными характеристиками: массовым числом (проставляемым у символа элемента вверху слева) и порядковым номером элемента в периодической системе (проставляемым у символа элемента внизу слева).

Массовое число (атомный вес) —  $A$  равно сумме числа протонов и нейтронов в ядре, а порядковый номер элемента  $Z$  соответствует числу протонов в ядре атома. Например, обозначение  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$  указывает, что в ядре атома железа содержится 56 протонов и нейтронов, а число протонов равно 26.

Так как атомный вес (массовое число) определяется числом протонов и нейтронов в ядре:  $A = Z + N$ , то число нейтронов в ядре равно разности между массовым числом и зарядом ядра. Например, число нейтронов в ядре железа равно:

$$A - Z = N,$$

$$56 - 26 = 30.$$

Протон, нейтрон и электрон имеют размеры одного и того же порядка —  $10^{-13}$  см, а размер атома в целом порядка  $10^{-8}$  см.

*Электрон* — элементарная частица, обладающая отрицательным зарядом, заряд его равен  $-1$ , масса в 1837 раз легче массы протона.

Порядковый номер элемента  $Z$  по таблице Д. И. Менделеева соответствует числу протонов в ядре и общему числу электронов в атоме, так как атом — электронейтральная система; в атоме на каждый протон (заряд  $+1$ ) приходится один электрон

(заряд  $-1$ ). Следовательно, число протонов и электронов в электронейтральном атоме равно.

Электрон, как и всякая материальная частица, обладает двойственной, корпускулярно-волновой природой. Электрону присущи свойства как частицы (наличие заряда и массы покоя), так и волновые свойства (дифракция электронов).

Рассмотрим электронную структуру атома водорода с точки зрения квантовой механики. Он имеет один электрон, движущийся с большой скоростью около ядра по неопределенной траектории. Местонахождение электрона можно изобразить схематически в виде облака точек, плотность которого неодинакова. Из изображения электронного облака (рис. 1) видно, что плотность облака, выражающая вероятность нахождения электрона в каждой точке области вокруг ядра, быстро уменьшается при удалении от ядра, но теоретически никогда не обращается в нуль. Следовательно, можно выделить такую область пространства, чтобы вероятность нахождения в ней электрона была велика — 90—95 или 99%. Эта область обозначается как область вероятности нахождения электрона. Ее называют *электронным облаком* или *орбиталью*.

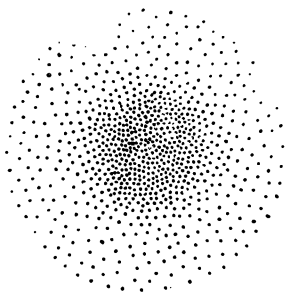


Рис. 1. Изображение вероятности нахождения 1  $s$ -электрона атома водорода с помощью электронного облака.

## 2. Квантовые числа электронов в атоме

Атом представляет собой систему микрочастиц, поведение которой описывается законами квантовой механики. Энергетическое состояние электрона описывается при помощи четырех квантовых чисел.

1. **Главное квантовое число  $n$**  характеризует общую энергию электрона или его энергетический уровень. Энергетический уровень иначе обозначают также термином *слой*. Главное квантовое число  $n$  указывает на удаленность электронного слоя от ядра. Оно может принимать значение любого целого положительного числа.

Электронные слои (энергетические уровни) обозначаются прописными буквами в соответствии с значением  $n$ :

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение слоя	$K$	$L$	$M$	$N$	$O$	$P$	$Q$

Значение  $n=1$  соответствует  $K$ -уровню с самой низкой энергией. На этом энергетическом уровне электроны связаны с ядром наиболее прочно и находятся на наименьшем среднем расстоянии от ядра. Чем больше значение  $n$ , тем дальше электрон удален от ядра и тем больше энергия электрона.

2. Орбитальное, или побочное, квантовое число  $l$ . Энергетические уровни делятся на подуровни (или электронные оболочки). Побочное квантовое число  $l$  определяет форму электронного облака.

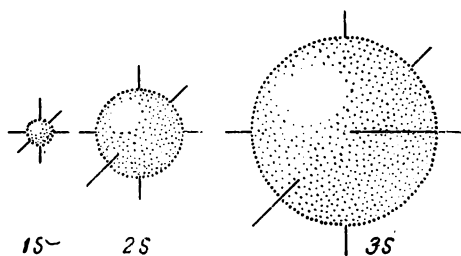


Рис. 2. Граничные поверхности  $s$ -облаков.

Орбитальное квантовое число  $l$  при данном главном квантовом числе  $n$  может принимать все значения целых чисел от 0 до  $(n-1)$ . Обычно подуровни принято обозначать латинскими буквами:  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  и т. д., в порядке их удаления от ядра. В первой оболочке, ближайшей к ядру, для которой главное квантовое число  $n=1$ , побочное

квантовое число принимает только одно значение  $l=0$ . Электроны, находящиеся в этой оболочке, называются  $s$ -электронами и обозначаются  $1s$ . Электронное облако при разных значениях  $n$

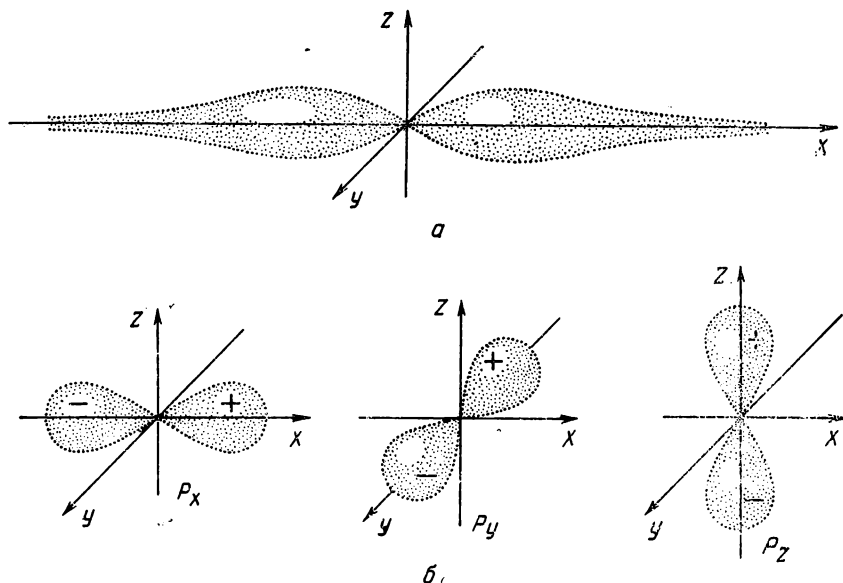


Рис. 3.  $p$ -Облако.

$a$  — граничная поверхность;  $b$  — возможные направления в пространстве.

и значении  $l=0$ , т. е. любое  $s$ -облако имеет сферическую форму и обладает шаровой симметрией (рис. 2).

Какую же роль в характеристике электронного облака играет главное квантовое число  $n$ ? На рис. 2 показаны граничные по-

верхности  $1s$ -,  $2s$ - и  $3s$ -облаков с примерным соблюдением масштаба. Размеры облаков с ростом  $n$  значительно увеличиваются, а форма их остается неизменной. Итак, облака с разными значениями  $n$  при  $l=0$  различаются размерами, но обладают одинаковой формой. Следовательно, главное квантовое число определяет размеры электронного облака.

Во втором энергетическом уровне (при  $n=2$ )  $l$  может иметь два значения:  $l=0$  и  $l=1$ . Соответственно, электроны второго слоя разделяются на две оболочки:  $s$  и  $p$ . Электроны, расположенные на этих оболочках, называются  $2s$  и  $2p$ -электронами. Оказывается, что при любых значениях квантового числа  $n$ , если  $l=1$ , любое  $p$ -облако ( $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$  и т. д.) имеет форму, которая приведена на рис. 3, а.

Электронная плотность  $p$ -облака концентрируется вдоль одной из осей симметрии  $p$ -облака (на рис. 3, а вдоль оси  $x$ ), т. е. на концах «гантелей». На плоскости, перпендикулярной к оси, вдоль которой вытянулось  $p$ -облако, электронная плотность равна нулю — это так называемая *узловая плоскость*. Обычно форма граничной поверхности  $p$ -облака изображается в виде объемной восьмерки — гантели (рис. 3, б), хотя такая форма и не совсем точно описывает реальное  $p$ -облако.

В третьей от ядра электронной оболочке ( $n=3$ )  $l$  соответствуют числовые значения 0, 1, 2 и буквенные  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подуровни, на которых могут находиться  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -электроны. При  $l=2$ , т. е. в случае  $d$ -облаков, граничная поверхность  $d$ -облаков имеет, в зависимости от значения третьего квантового числа  $m$ , одну из возможных форм, приведенных на рис. 4.

Для наглядности выпишем буквенные и числовые обозначения энергетических уровней и подуровней в каждом уровне (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Обозначение энергетических уровней и соответствующих им подуровней

Энергетические уровни (электронные слои)	Буквенные обозначения	K		L		M		N		
	Числовые обозначения	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Подуровни (электронные оболочки)	Буквенные обозначения	$s$	$s$	$p$	$s$	$p$	$d$	$s$	$p$	$d$
	Числовые обозначения	0	0	1	0	1	2	0	1	2

Следовательно, возможное число подуровней для каждого энергетического уровня равно номеру этого уровня, но не превышает четырех. Больше четырех подуровней быть не может, так как значения  $l=0, 1, 2, 3$  описывают электроны атомов всех 104 элементов.

3. Магнитное квантовое число  $m_l$ . Каждый подуровень делится на ячейки. Ячейка характеризуется магнитным квантовым числом  $m_l$ , которое может принимать значение целых чисел от  $-l$  до  $+l$ . Следовательно, в каждой электронной оболочке (подуровне) может содержаться несколько электронных облаков од-

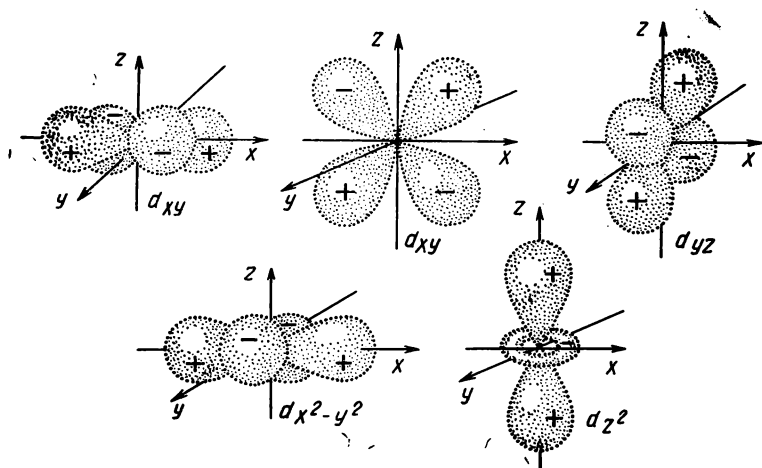


Рис. 4. Возможные расположения в пространстве  $d$ -облака.

ной и той же формы, но различно расположенных в пространстве. Число подобных ориентаций и определяется магнитным квантовым числом:

при  $l=0$  ....  $m_l=0$ ;  
 при  $l=1$  ....  $m_1=-1$ ;  $m_2=0$ ;  $m_3=+1$ ;  
 при  $l=2$  ....  $m_1=-2$ ;  $m_2=-1$ ;  $m_3=0$ ;  $m_4=+1$ ;  $m_5=+2$ .  
 при  $l=3$  ....  $m_1=-3$ ;  $m_2=-2$ ;  $m_3=-1$ ;  $m_4=0$ ;  $m_5=+1$ ;  
 $m_6=+2$ ;  $m_7=+3$

Таким образом, число ячеек в оболочке равно  $(2l+1)$ . В соответствии с этим в  $s$ -оболочке 1 ячейка; в  $p$ -оболочке 3 ячейки; в  $d$ -оболочке 5 ячеек и в  $f$ -оболочке — 7 ячеек.

У любого  $s$ -электронного облака, для которого  $m$  имеет лишь одно значение ( $m=0$ ), существует единственно возможная ориентация в пространстве, что отвечает шаровой симметрии электронной плотности (см. рис. 2).

Любая  $p$ -орбиталь может быть ориентирована вдоль трех осей в декартовой системе координат в соответствии с тремя значениями  $m$  при  $l=1$  ( $m=0$  и  $\pm 1$ ), как показано на рис. 3, б.  $p$ -Электронное облако, направленное вдоль оси  $x$ , часто обозначают  $p_x$ . Символами  $p_y$  и  $p_z$  обозначают соответственно  $p$ -электронные облака, вытянутые вдоль осей  $y$  и  $z$ .

У  $d$ -электронного облака пять возможных ориентаций в пространстве, соответствующих  $m=0$ ,  $\pm 1$  и  $\pm 2$  (см. рис. 4).

Электронные облака могут быть ориентированы семью различными способами в пространстве, причем формы электронных облаков при  $l > 2$  еще более разнообразны.

4. **Спиновое квантовое число  $m_s$** <sup>1</sup> обусловлено вращением (спином) электрона вокруг собственной оси. При этом вращение может происходить как по ходу часовой стрелки, так и против (рис. 5). Соответственно, и спиновое квантовое число может принимать только два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ , в зависимости от того, параллельно или антипараллельно магнитному полю, обусловленному движением электрона вокруг ядра, ориентируется магнитное поле спина электрона.

Спин электрона графически изображается стрелками: либо  $\uparrow$ , либо  $\downarrow$ . Два электрона (пара, дублет) с противоположно направленными спинами называют *антипараллельными* и обозначают:  $\uparrow\downarrow$ . Два электрона с одинаково направленными спинами называются *параллельными* и их обозначают стрелками, направленными в одну сторону:  $\downarrow\downarrow$ .

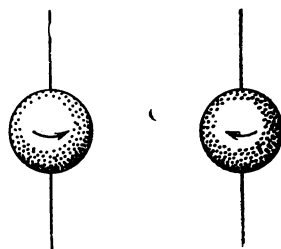


Рис. 5. Вращение электрона вокруг оси, проходящей через его центр.

Два электрона с антипараллельными спинами взаимно притягиваются, так как их силовые линии взаимно насыщаются.

Такие электроны с одинаковыми значениями квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , но с противоположно направленными спинами ( $\uparrow\downarrow$ ) называются спаренными или неподделенной парой электронов.

Электроны с параллельными, ненасыщенными, спинами называются неспаренными, они взаимно отталкиваются.

Атомы связываются в молекулу только в том случае, когда электронное облако одного атома может проникнуть в электронное облако другого, или, иначе говоря, когда одно электронное облако может «перекрывать» другое.

### 3. Принцип Паули

Распределение электронов в атомах элементов определяется тремя основными положениями: принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Гунда.

Изучая многочисленные спектры атомов, швейцарский физик Паули в 1925 г. пришел к выводу, который получил название *принципа*, или *запрета Паули*: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел, т. е. два любых электрона в атоме должны отличаться по крайней мере значениями одного квантового числа.

<sup>1</sup> Иногда его обозначают  $s^*$ .

Два электрона могут находиться на различных энергетических уровнях либо в одном энергетическом уровне на разных подуровнях; если они находятся на одном подуровне, то в различных энергетических ячейках, а если в одной ячейке, то имеют противоположные спины.

Энергетические состояния электронов, характеризующихся одинаковыми значениями трех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  принято обозначать *энергетической ячейкой*  $\boxed{\uparrow\downarrow}$ .

Согласно принципу Паули, в энергетической ячейке может быть один электрон  $\boxed{\uparrow}$  или два с противоположными спинами  $\boxed{\uparrow\downarrow}$ .

Нахождение в одной энергетической ячейке третьего электрона означало бы, что у двух из них все четыре квантовых числа одинаковы.

Максимальное число электронов на подуровне, согласно принципу Паули, равно  $2(2l+1)$ .

Подуровень	Максимальное число электронов $2(2l+1)$
$s \dots$	$2(2 \cdot 0 + 1) = 2$
$p \dots$	$2(2 \cdot 1 + 1) = 6$
$d \dots$	$2(2 \cdot 2 + 1) = 10$
$f \dots$	$2(2 \cdot 3 + 1) = 14$

Число энергетических ячеек на энергетическом уровне равно квадрату главного квантового числа  $n^2$ , а максимальное число электронов на энергетическом уровне  $2n^2$ .

Значение $n$	Число энергетических ячеек на уровне, $n^2$	Максимальное число электронов на уровне, $2n^2$
$n = 1$	1	2
$n = 2$	4	8
$n = 3$	9	18
$n = 4$	16	32

#### 4. Принцип наименьшей энергии

Последовательность размещения электронов в атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т. е. электрон должен обладать наименьшей энергией. Поэтому электрону не обязательно занимать вышележащий энергетический уровень, если в нижележащем уровне есть места, располагаясь на которых, электрон будет обладать меньшей энергией.

Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел, то сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений кван-



товых чисел  $n$  и  $l$  является меньшей — *правило В. М. Клечковского*.

Например, запас энергии на подуровне  $4s$  меньше, чем на  $3d^*$

$$\begin{array}{cc} 4s & 3d \\ n+l=4+0=4; & n+l=3+2=5. \end{array}$$

Запас энергии на подуровне  $5s$  меньше, чем на  $4d$ :

$$\begin{array}{cc} 5s & 4d \\ n+l=5+0=5; & n+l=4+2=6. \end{array}$$

На подуровне  $5p$  меньше, чем на  $4f$ :

$$\begin{array}{cc} 5p & 4f \\ n+l=5+1=6; & n+l=4+3=7. \end{array}$$

Если для двух подуровней суммы значений  $n$  и  $l$  равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением  $n$ .

Например, на подуровнях  $3d$ ,  $4p$ ,  $5s$  суммы значений  $n$  и  $l$  равны пяти:

$$3d: \quad n+l=3+2=5;$$

$$4p: \quad n+l=4+1=5;$$

$$5s: \quad n+l=5+0=5.$$

В этом случае сначала заполняются подуровни с меньшими значениями главного квантового числа  $n$ , т. е. в такой последовательности:  $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$ .

Когда энергия близких подуровней очень мало отличается по величине, встречаются некоторые исключения из этого правила. Так, подуровень  $5d$  заполняется одним электроном  $5d^1$  раньше, чем подуровень  $4f$ ; подуровень  $6d^{1-2}$  раньше, чем подуровень  $5f$ . В согласии с общими принципами, каждый электрон в атоме стремится занять свободную энергетическую ячейку с наиболее низкой энергией. Таким образом, при переходе от одного элемента к другому электроны будут постепенно заполнять оболочки и слои в порядке возрастания их энергии.

Энергия электронов в многоэлектронных атомах возрастает в такой последовательности:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d, 4f, 5d, 6p, \dots$

Заполнение энергетических уровней и подуровней идет в следующей последовательности.

I период . . . . .	$1s^{1-2}$
II период . . . . .	$2s^{1-2} 2p^{1-6}$
III период . . . . .	$3s^{1-2} 3p^{1-6}$
IV период . . . . .	$4s^{1-2} 3d^{1-10} 4p^{1-6}$
V период . . . . .	$5s^{1-2} 4d^{1-10} 5p^{1-6}$
VI период . . . . .	$6s^{1-2} 5d^{1-14} 4f^{1-14} 5d^{2-10} 6p^{1-6}$
VII период . . . . .	$7s^{1-2} 6d^{1-14} 5f^{1-14} 6d^{2-10} 7p^{1-6}$

Можно нарисовать диаграмму энергетических уровней и подуровней, нанося в произвольном масштабе значения энергий, относящиеся к различным уровням, на вертикальную ось

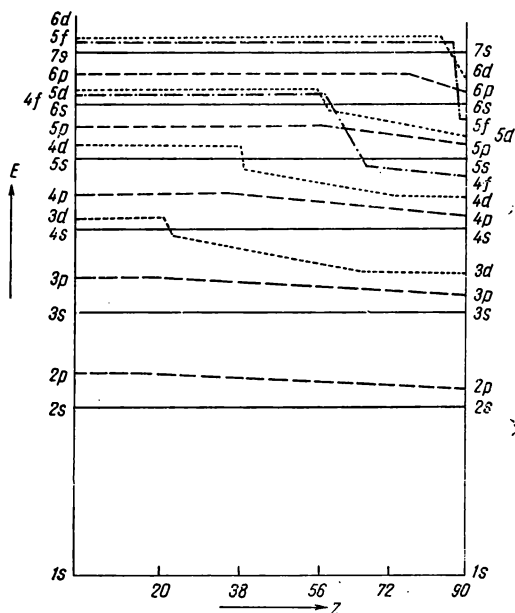


Рис. 6. Последовательность заполнения электронных подуровней.

(рис. 6). Расстояние между двумя энергетическими уровнями уменьшается по мере удаления соответствующих оболочек от ядра. Для одного и того же уровня соответствующие подуровням величины энергий возрастают в следующем порядке:  $s, p, d, f$ . Кроме того, начиная с третьего уровня, наблюдается перекрывание между первыми подуровнями, соответствующими данному квантовому числу, и последними подуровнями, соответствующими предыдущему главному квантовому числу. Так, энергия  $4s$ -подуровня ниже энергии  $3d$ -подуровней.

## 5. Правило Гунда

Электроны в пределах данного подуровня располагаются сначала каждый в отдельной ячейке в виде неспаренных электронов. Иными словами, при данном значении электроны в атоме располагаются так, что суммарное спиновое число их ( $\sum m_s$ ) максимально.

Например, если в трех  $p$ -ячейках надо разместить три электрона, то каждый из них будет располагаться в отдельной ячейке таким образом:

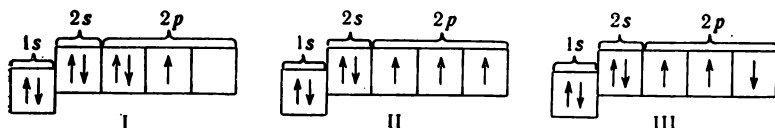


а не так:



Суммарный спин электронов складывается из спинов электронов, занимающих ячейки по одному, т. е. из спинов неспаренных электронов. Электроны, находящиеся в одной ячейке, — спаренные электроны — обладают противоположными знаками спинов, поэтому их общий спин равен нулю. Таким образом, наибольшему суммарному спину атома отвечает наибольшее число неспаренных электронов в нем с одинаковыми знаками спиновых чисел. В соответствии с этим электроны заселяют ячейки в пределах данного подуровня сначала по одному, причем так, что спины их оказываются с одинаковыми знаками (стрелки направлены в одну сторону).

Семь электронов в атоме азота N могут разместиться в атоме тремя различными способами, в соответствии с приведенными ниже схемами I, II, III, а именно: седьмой электрон в атоме может 1) разделить  $p$ -ячейку с пятым электроном; 2) занять «в одиночку» последнюю  $p$ -ячейку так, чтобы спины электронов в соседних  $p$ -ячейках были одинаковыми; 3) занять последнюю  $p$ -ячейку так, чтобы спины соседних электронов различались:



В действительности для атома азота верна электронная структура, соответствующая схеме II.

## 6. Электронные формулы и схемы атомов

Картина распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме называется его *электронной конфигурацией*. Соблюдая принцип Паули и принцип наименьшей энергии, т. е. последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней, можно составить электронные формулы атомов элементов. В этих формулах цифра перед буквой обозначает номер слоя (энергетического уровня), буква — подуровень, верхний индекс — число электронов в данном подуровне. Кроме электронных формул, электронную структуру атомов можно изобразить графически. Число ячеек в подуровне обозначают соответствующим числом клеток. Так,  $s$ -подуровень обозначают одной клеткой,  $p$ -подуровень — тремя,  $d$ -подуровень — пятью и т. д. Электроны с определенным спином изображают в виде стрелок, направленных соответствующим образом, причем в энергетической ячейке не может находиться больше двух электронов.

Для написания электронных формул и графического изображения электронной структуры атомов надо запомнить следующие правила.

1. Электрон всегда располагается на том подуровне, который характеризуется наименьшей энергией. Самому низкому уровню энергии соответствует 1 *s*-подуровень; 2 *s*-подуровень соответствует следующему, более высокому уровню энергии. Далее следуют три подуровня с равной энергией — 2 *p*-подуровни.

2. В подуровнях, где есть несколько энергетических ячеек, вначале все ячейки заполняются одиночными электронами с одинаковыми спинами, а затем электронами с противоположными спинами (по правилу Гунда).

3. Распределение электронов на оболочках осуществляется в соответствии с принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Поэтому в энергетической ячейке может находиться один электрон или два электрона с противоположными спинами.

4. Когда электроны атома обладают самым низким запасом энергии, состояние атома называют нормальным.

На каждой последующей оболочке электроны находятся на более высоком уровне энергии, чем на предыдущей. Если атому извне сообщить энергию, то электрон с подуровня с низшим запасом энергии может переместиться (перескочить) на подуровень с более высоким запасом энергии в пределах одного и того же энергетического уровня. Запас энергии увеличится, но связь электрона с ядром уменьшится. Такое состояние атома называют *возбужденным*.

Рассмотрим схемы электронного строения 1-го, 2-го и 3-го периодов системы элементов Д. И. Менделеева, изображая структурные формулы электронных оболочек первых четырех периодов с помощью энергетических ячеек.

## Первый период

1. Водород,  $H$ . Порядковый номер водорода 1. Следовательно, число протонов в ядре  $Z=1$ . Так как атом электронейтрален, то он содержит 1 электрон. Итак, атом водорода состоит из ядра, содержащего один протон, вокруг которого вращается один электрон, находящийся на *s*-подуровне первого энергетического уровня (*K*-слоя). Его электронная формула  $1s^1$ , а электронная структура выражается схемой



2. Гелий,  $He$ . Порядковый номер 2. Заряд ядра  $Z=2$ . В ядре 2 протона, вокруг ядра на *K*-слое вращается 2 электрона. *s*-Оболочка, состоящая из двух электронов, является завершенной,

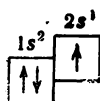
с устойчивым энергетическим уровнем. Его электронная формула  $1s^2$ , а электронная структура



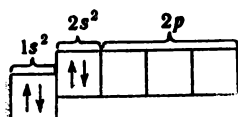
т. е. два электрона атома гелия заполняют  $s$ -подуровень  $K$ -уровня. Электроны имеют одинаковый наименьший уровень энергии, но разные, противоположно направленные спины.

## Второй период

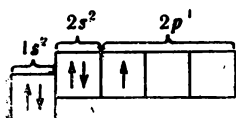
3. Литий  ${}_3\text{Li}$ . Порядковый номер 3, заряд ядра  $Z = 3$ . Атом содержит три протона и три электрона. На первом слое ( $K$ -слое) не может быть больше двух электронов, и третий электрон атома лития начинает заполнять  $L$ -слой. Электронная формула лития  $1s^2 2s^1$ . Следовательно, из трех электронов атома лития два находятся на  $s$ -подуровне  $K$ -уровня и имеют разные спины, третий электрон — на  $s$ -подуровне  $L$ -уровня.



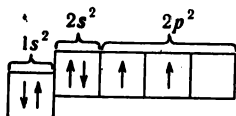
4. Бериллий  ${}_4\text{Be}$  ( $Z=4$ ) имеет 4 протона и 4 электрона; по два на  $K$ - и  $L$ -уровнях. Электронная формула бериллия  $1s^2 2s^2$ . Каждые 2 электрона расположены на  $s$ -подуровнях и имеют разные спины



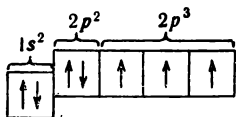
5. Бор  ${}_5\text{B}$  ( $Z=5$ ). Протонов 5; электронов 5. На  $L$ -уровне расположено 3 электрона. Электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Из пяти электронов четыре находятся на  $s$ -подуровнях первого и второго энергетических уровней, в каждой паре электроны имеют разные спины. Пятый располагается на  $p$ -подуровне второго ( $L$ ) уровня



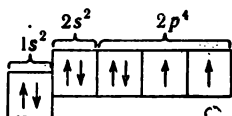
6. Углерод  ${}_6\text{C}$  ( $Z=6$ ). Из 6 электронов атома четыре находятся на  $s$ -подуровнях первого и второго энергетических уровней; пятый и шестой — на  $p$ -подуровне  $L$ -уровня. Электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Электронная структура



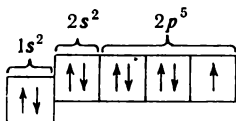
7. Азот  ${}_7\text{N}$  ( $Z=7$ ). На  $K$ -уровне расположены 2 и на  $L$ -уровне — 5 электронов:  $1s^2 2s^2 2p^3$ . По строению атом азота отличается от атома углерода лишь тем, что на  $p$ -подуровне  $L$ -уровня имеет три непарных электрона.



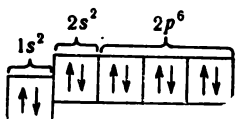
8. Кислород  ${}_8\text{O}$  ( $Z=8$ ). На  $K$ -уровне находится 2, на  $L$ -уровне — 6 электронов. 8 электронов атома кислорода располагаются на  $s$ -подуровнях  $K$ - и  $L$ -уровней и на  $p$ -подуровне  $L$ -уровня, аналогично азоту и углероду:  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Поскольку все энергетические ячейки  $p$ -подуровня имеют по одному электрону уже в атоме азота, то, начиная с атома кислорода, ячейки этого подуровня заполняются вторым электроном с противоположным спином



9. Фтор  ${}_9\text{F}$  ( $Z=9$ ). На  $K$ -уровне расположено 2, на  $L$ -уровне — 7 электронов:  $1s^2 2s^2 2p^5$



10. Неон  ${}_{10}\text{Ne}$  ( $Z=10$ ). На  $K$ -уровне находятся 2, на  $L$ -уровне — 8 электронов. 10 электронов атома неона заполняют энергетические ячейки  $s$ -подуровня  $K$ -уровня и  $s$ - и  $p$ -подуровни  $L$ -уровня:  $1s^2 2s^2 2p^6$ . В энергетических ячейках максимальное число электронов — по два электрона.



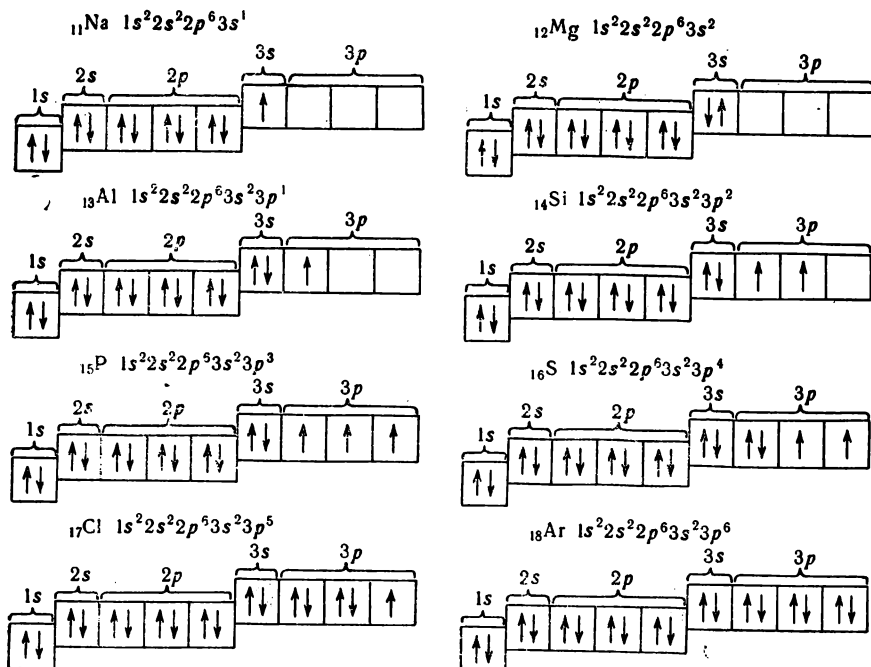
Часто для упрощения электронные схемы атомов изображают не графически, а записывают следующим образом: возле химического символа элемента, внизу слева, пишут заряд ядра его атома, а в скобках последовательно число электронов на энергетических уровнях, отделяя цифры друг от друга запятой. Например, распределение электронов по уровням у атома неона записывается так:  $_{10}\text{Ne} (2, 8)$ . Из ранее приведенных схем видно, что у элементов второго периода, кроме *K*-уровня, имеется *L*-уровень, на котором при переходе от лития к неону количество электронов возрастает до 8. Элемент Ne завершает второй период системы элементов Д. И. Менделеева.

### Третий период

Третий период начинается с натрия и заканчивается аргоном  $_{18}\text{Ar} (Z=18)$ . Электронные слои *K* и *L* у этих элементов построены так же, как у Ne. Формирование следующего слоя (*M*-слоя) происходит так же, как у атомов второго периода с возрастанием количества электронов от 1 до 8.

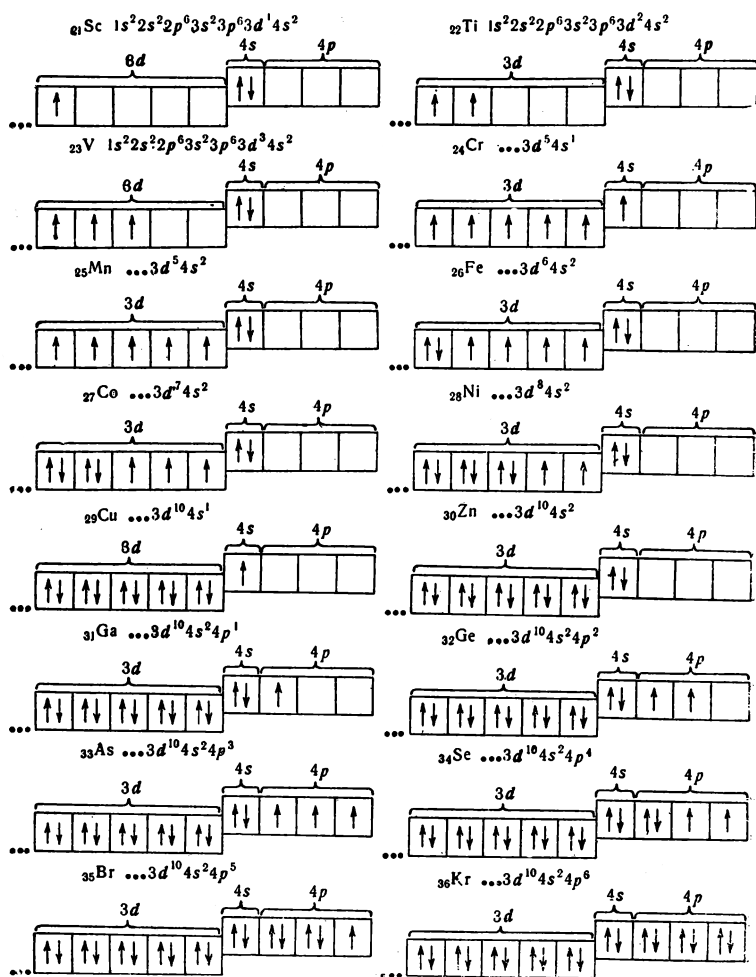
У атома аргона Ar, которым заканчивается третий период, все три слоя завершены. Внешний электронный слой атома аргона, как и у атома Ne, состоит из 8 электронов.

Ниже приведены электронные структуры атомов III периода от Na до Ar:



Начиная со скандия Sc, атомы электронов четного ряда большого периода начинают застраивать  $d$ -подуровень внутреннего  $M$ -уровня до 18 электронов, в то время как внешний,  $N$ -уровень, состоит из 1—2 электронов. В нечетном ряду большого периода, начиная с меди Cu, атомы имеют заверченный  $M$ -уровень из 18 электронов и начинают достраивать внешний  $N$ -уровень до 8 электронов ( $p$ -подуровень), аналогично атомам 2-го и 3-го периодов.

Последовательность в заполнении  $3d$ -подуровня несколько нарушается у двух из десяти приведенных атомов: у атома хрома Cr и у атома меди Cu. У каждого из этих двух атомов происходит так называемый «провал», или перескок электрона. Один электрон с внешнего  $4s$ -подуровня как бы «проваливается»



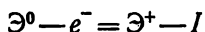


ся» на предвнешний 3 *d*-подуровень. В результате на внешнем электронном слое у атомов Сг и Си остается один 4*s*-электрон, а в 3*d*-подуровне оказывается электронов больше, чем у предыдущего в ряду атома, не на один, как у большинства атомов данного ряда, а на два. «Провал» электрона объясняется особой устойчивостью атома с наполовину заполненным *d*-подуровнем (по одному электрону в каждой *d*-ячейке) и с полнотью занятым *d*-подуровнем (по два электрона в каждой ячейке).

На стр. 44 приводится электронная структура атомов 4-го периода от Sc до Кг.

## 7. Энергия ионизации

Важной для химических свойств элемента является способность их атомов превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы. В положительно заряженный ион атом превращается, теряя один или несколько электронов. Этот процесс можно выразить уравнением



где  $\text{Э}^0$  — атом элемента;  $e^-$  — электрон;  $\text{Э}^+$  — положительно заряженный ион;  $I$  — энергия ионизации.

Электроны, вращаясь вокруг ядра, связаны с ним энергией, величина которой зависит от энергетического уровня электрона. Чем выше этот уровень, тем меньше энергия связи. Чтобы оторвать электрон от ядра, нужно сообщить атому энергию, превышающую энергию связи. Таким образом, превращение атома в положительно заряженный ион является эндотермическим процессом. *Количество энергии, затрачиваемое при превращении атома в положительно заряженный ион, называется энергией ионизации или ионизационным потенциалом.*

Энергия ионизации может быть выражена в электроно-вольтах на один атом; в килокалориях на один грамм-атом, в килоджоулях на один грамм-атом ( $1 \text{ эв} = 23,068 \text{ ккал} = 96,516 \text{ кдж}$ ).

Для характеристики свойств элемента обычно принимают во внимание энергию отрыва от атома первого наружного электрона, т. е. энергию образования иона  $\text{Э}^+$ .

*Чем меньше энергия ионизации, тем атом элемента легче теряет электрон и тем металлический элемент; чем больше энергия ионизации, тем слабее металличность, тем сильнее у элемента проявляются неметаллические свойства.*

Из табл. 3 видно, что чем больше электронов во внешней оболочке атома, тем прочнее их связь с ядром и тем, как правило, более затруднено превращение атомов в положительно заряженные ионы. Так как одно из наиболее характерных свойств металлов есть превращение их атомов в положительно заряжен-

Таблица 3

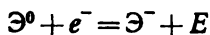
Энергия ионизации (для первого электрона), ккал/г-атом

Элементы второго периода			Элементы третьего периода		
элемент	конфигурация внешнего уровня	энергия ионизации	элемент	конфигурация внешнего уровня	энергия ионизации
Li	. . . 2s <sup>1</sup>	5,37	Na	. . . 3s <sup>1</sup>	5,118
Be	. . . 2s <sup>2</sup>	9	Mg	. . . 3s <sup>2</sup>	7,678
B	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	9,283	Al	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	5,988
C	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	11,273	Si	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	8,154
N	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	14,432	P	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	10,547
O	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	13,707	S	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	10,36
F	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	17,562	Cl	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	13,096
Ne	. . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	21,428	Ar	. . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	15,79

ные ионы, то энергия ионизации может служить мерой металличности элемента. Вывод: *чем меньше ионизационный потенциал, тем ярче выражены металлические свойства элемента.*

### 8. Энергия сродства к электрону

Свойство атома любого элемента принимать электроны и превращаться при этом в отрицательно заряженный ион оценивается количеством выделяющейся энергии и называется *энергией сродства к электрону E*; ее также выражают в эв/атом; в ккал/г-атом или кдж/г-атом



Превращение атомов в отрицательно заряженные ионы — одно из наиболее характерных свойств неметаллов. Поэтому величина сродства к электрону может служить мерой неметаллических свойств элемента. Чем больше эта энергия, тем элемент неметаллический и, наоборот, чем энергия меньше, тем элемент металлический. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены, т. е. неметаллы VII группы. Они легко присоединяют электрон и образуют «октетную» конфигурацию (см. табл. 3). Сродство к электрону у металлов незначительно. Отсюда можно

Таблица 4

Энергия сродства к первому присоединенному электрону, ккал/г-атом

Элемент	Энергия сродства к электрону, E	Элемент	Энергия сродства к электрону, E
F	3,626	O	2,331
C	3,823	S	1,036
Br	3,543	N	0,695
I	3,233	H	0,746

сделать вывод: *увеличение сродства к электрону — это показатель неметаллических свойств элемента.*

В табл. 4 приведены величины сродства к первому присоединенному электрону для некоторых элементов.

## 9. Электроотрицательность

Часто для характеристики свойств элементов используют величину, которая называется электроотрицательностью, ее сокращенно обозначают ЭО. Впервые современное определение этому понятию дал американский ученый Лайнус Полинг в 1932 г. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности элементов. Согласно Полингу, электроотрицательность есть способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Мерой ЭО предложили считать энергию, равную арифметической полусумме энергий ионизации ( $I$ ) и сродства к электрону ( $E$ ) и обозначать ее буквой  $\mathcal{E}$ , т. е.

$$\mathcal{E} = \frac{I + E}{2}.$$

Суммируя значения вычисленных энергий ионизации и энергии сродства к электрону, получим: для цезия  $\mathcal{E}_{\text{Cs}} = 90$  ккал/г-атом, для лития  $\mathcal{E}_{\text{Li}} = 128$  ккал/г-атом. Это абсолютное значение электроотрицательности. Чаще пользуются относительными значениями электроотрицательности, принимая электроотрицательность лития (128) за единицу (см. табл. 5). Тогда для фтора она равна  $\frac{510}{128} = 4$ . Для цезия относительная ЭО равна  $\frac{90}{128} = 0,7$  и т. д.

Таблица 5

Относительная электроотрицательность некоторых элементов

Н 2,1		Увеличение сродства к электрону				
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,10	S 2,60	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97		Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90

↑ Увеличение сродства к электрону

Следует указать ЭО некоторых металлов, которые изучаются нами в курсе химии.

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
Cr	1,56	Cu	1,75
Mn	1,60	Ag	1,42
Fe	1,64	Hg	1,44
Co	1,70	Zn	1,66
Ni	1,75		

Из табл. 5 видно, что наименее электроотрицательны металлы Cs—0,86; K—0,91; наиболее электроотрицательны неметаллы: F—4,1; O—3,50; Cl—2,83.

Как следует из вышеизложенного, электроотрицательность возрастает с увеличением неметаллических свойств в периодах слева направо и уменьшается с увеличением металлических свойств в главных подгруппах с увеличением порядковых номеров сверху вниз.

*Чем выше величина электроотрицательности, тем больше способность атома присоединять к себе электроны, тем более неметаллический характер проявляет элемент. Величина электроотрицательности тем больше, чем больше заряд ядра атома и меньше радиус его атома.*

Величина электроотрицательности обуславливает разный характер химической связи атомов. Так, если разность ЭО равна 1,9, то связь между атомами ионная, если разность ЭО равна 0—связь чисто ковалентная, в промежуточных случаях—полярная.

Таблицу электроотрицательности используют для приблизительного определения прочности химической связи. Например, у галогеноводородов разность ЭО падает от HF к HI:

HNaI	.....	HF	HCl	HBr	HI
Разность ЭО	...	2	0,73	0,64	0,11

Значит, прочность соединений HNaI падает от HF к HI.

Заключение о прочности солей типа  $\text{MeHalO}_3$  можно сделать, сравнивая электроотрицательность HNaI кислорода и галогена (связь с металлом у всех солей ионные):

$\text{MeHalO}_3$	.....	$\text{KClO}_3$	$\text{KBrO}_3$	$\text{KIO}_3$
Разность ЭО	...	0,67	0,76	1,29

Из приведенных данных следует, что прочность соли убывает от  $\text{KIO}_3$  к  $\text{KClO}_3$ . Вообще, чем дальше друг от друга элементы по шкале ЭО, тем прочнее образующаяся между ними связь.

## 10. Виды химической связи

Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи.

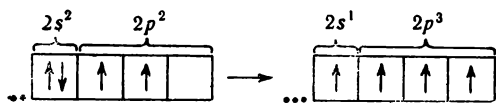
У атомов на внешнем энергетическом уровне может быть от 1 до 8 электронов. Если на внешнем уровне содержится

максимальное число электронов, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Такие уровни имеют атомы инертных газов: гелий — на внешнем уровне 2 электрона, остальные — на внешних уровнях по 8 электронов. Атомы других элементов имеют незавершенные энергетические уровни.

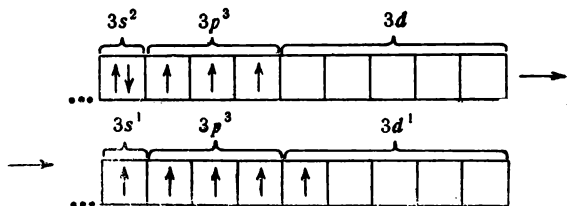
Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами, поэтому различают несколько видов химической связи: ионная, ковалентная, донорно-акцепторная. Кроме этих типов связи существуют другие, не относящиеся непосредственно к рассмотренным электронным оболочкам: водородная и металлическая связь. Рассмотрим каждый из указанных типов связи отдельно.

Квантово-химические расчеты показали, что общая электронная пара атомов может образоваться лишь в том случае, когда у обоих атомов на наружных энергетических уровнях имеются неспаренные электроны с противоположно направленными спинами. Для образования одной валентной связи каждый атом предоставляет один неспаренный электрон. Следовательно, валентными электронами являются только неспаренные электроны, и валентность элемента определяется количеством неспаренных электронов в его атоме. Увеличение количества неспаренных электронов происходит при поглощении атомом энергии, т. е. при переходе его в *возбужденное состояние*. Возбужденное состояние атома характеризуется разъединением спаренных электронов в подуровнях и переходом любого из них с одного подуровня на другой в пределах энергетического уровня. Разъединение спаренных электронов в орбиталях подуровня увеличивает валентность атома. Рассмотрим это на нескольких примерах.

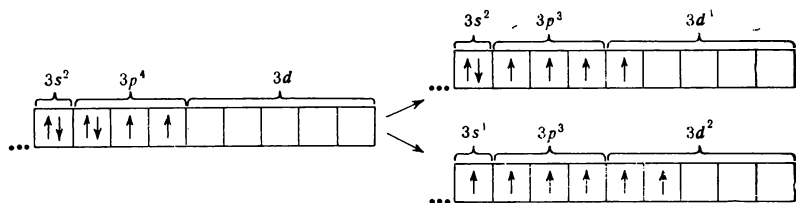
Атом углерода в нормальном состоянии двухвалентен, а в возбужденном, вследствие перехода одного  $2s$ -электрона на  $2p$ -подуровень, валентность повышается до четырех:



Атом фосфора в нормальном состоянии трехвалентен, так как имеет три неспаренных электрона ( $3p^3$ ), в возбужденном состоянии он пятивалентен, потому что один электрон с  $s$ -подуровня переходит на  $d$ -подуровень:



Атом серы в нормальном состоянии двухвалентен, в возбужденном может быть четырехвалентным при переходе одного электрона с  $p$ -подуровня на  $d$ -подуровень, и шестивалентным вследствие перехода еще одного электрона уже с  $3s$ -подуровня на  $d$ -подуровень.



Вообще валентные электроны менее прочно связаны с ядром. Для отрыва этих электронов от атома требуются сравнительно небольшие затраты энергии. Поэтому именно они участвуют в образовании химической (валентной) связи между атомами при образовании молекул простых и сложных веществ. Электроны, выполняющие подобные функции, и являются валентными.

## 11. Ионная, или электровалентная, связь

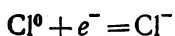
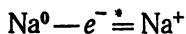
Электронные формулы атомов натрия и хлора соответственно: Na,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  и Cl,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

Как видно из электронных формул, это атомы с незавершенными энергетическими уровнями. У атома натрия большой радиус атома (1,86 Å) и очень малый ионизационный потенциал и электроотрицательность (1,01), поэтому он завершает энергетический уровень, отдает свой неспаренный  $3s^1$ -электрон сильно электроотрицательному атому хлора (2,83). При переходе атома натрия в положительно заряженный ион  $Na^+$  радиус его сильно уменьшается от 1,86 Å до 0,98 Å у иона.

Уменьшение объема положительно заряженного иона и преобладание положительных зарядов в ядре иона на число потерянных электронов приводит к увеличению мощности электромагнитного поля ядра. В связи с этим образовавшиеся положительно заряженные ионы способны притягивать и прочно удерживать отрицательно заряженные ионы.

Отрицательно заряженные ионы образуются во время химической реакции из атомов с малыми радиусами, обладающих максимальным сродством к электрону и электроотрицательностью. К таким атомам относятся галогены F, Cl, Br и I. У атомов этих элементов незавершенный энергетический уровень содержит по семь электронов. Принимая электрон, галоген завершает энергетический уровень, увеличивает свой радиус по сравнению с атомом, образует более мощное отрицательное заряженное электромагнитное поле.

Схематически процесс перехода электронов от атома натрия к атому хлора можно записать так:



При этом получают противоположно заряженные ионы. Ион натрия  $\text{Na}^+$  притягивает ион хлора  $\text{Cl}^-$ , образуя вещество  $\text{NaCl}$ .

*Соединения, образовавшиеся путем притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.*

*Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью.*

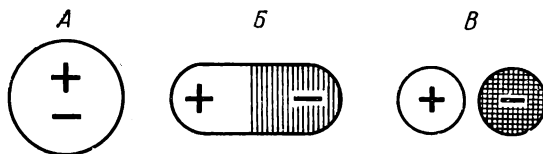


Рис. 7. Типы простейших молекул.

А — неполярная молекула; Б — полярная молекула;  
В — ионное соединение.

Ионная связь характерна для основных окислов (оксидов металлов), оснований и солей. Ионных соединений сравнительно немного. Для них характерны высокие температуры плавления и кипения, в расплавленном состоянии они обладают электропроводностью, в воде легко диссоциируют на ионы. Например, температуры плавления  $\text{CaO}$  2572 °C,  $\text{KOH}$  360,4 °C,  $\text{CaCl}_2$  774 °C.

Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В этом случае, как указано в примере, один ион  $\text{Na}^+$  соединен с одним ионом  $\text{Cl}^-$ . В твердом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных в углах кристаллической решетки положительных и отрицательных ионов (см. рис. 22). Молекулы в этом случае отсутствуют. Мы в дальнейшем будем применять термин «молекула» и к ионным соединениям, поскольку они правильно отражают весовой состав вещества.

Типы простейших молекул (схема) схематически изображены на рис. 7.

## 12. Атомная, или ковалентная, связь

Механизм образования молекул из одинаковых или близких по химическим свойствам атомов с малой разностью электроотрицательности несколько отличается от ионной связи. В этом случае завершение внешних уровней идет путем образования общих электронных пар, которые одновременно притягиваются положительными ядрами соединяющихся атомов.

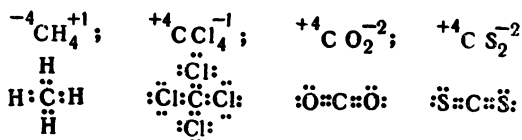
Для изображения ковалентной связи в химических формулах пользуются следующим способом. Вокруг химического символа атома ставят столько точек, сколько у него электронов на внешнем энергетическом уровне. Электроны, являющиеся общими для двух атомов, отмечаются точками, поставленными между химическими символами, причем сколько неспаренных электронов в атоме, столько общих пар точек ставят между их химическими знаками. Покажем это на примере образования молекулы хлора, помня, что у хлора в атоме один неспаренный электрон. Для наглядности изобразим внешние электроны у атома хлора в виде точек. Каждый атом хлора передает свой неспаренный электрон в общее пользование, в результате два электрона будут вращаться вокруг обоих ядер атомов. Связь атомов осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары. Схематически это можно изобразить так:



Как видно из схемы, каждый атом хлора имеет 3 неспаренные пары и 1 неспаренный электрон. Неспаренные электроны связываются в общую пару электронов, называемую также *поделенной парой*. Неподеленные пары электронов в образовании ковалентной связи не участвуют (кроме координативной связи).

Таким образом, каждый атом хлора имеет заверченный энергетический уровень из 8 электронов, причем 2 из них (электронная пара) в равной мере принадлежит обоим атомам.

Приведем изображение нескольких схем веществ с ковалентной связью:



Методика изображения схемы для вещества с ковалентной связью следующая: сначала между химическими символами ставят столько пар общих точек, сколько непарных электронов у элемента, затем дописывают вокруг химического символа столько точек, сколько не хватает до номера группы, в которых стоят элементы. Например, в схеме  $\text{CO}_2$ , так как у кислорода 2 непарных электрона, то между химическими знаками С и О пишут по 2 точки для каждого кислородного атома, а затем дописывают еще по 4 точки вокруг каждого химического знака О, так как



кислород стоит в VI группе и содержит 6 электронов в незавершенном уровне.

*Соединения, молекулы которых образованы с помощью электронных пар, принадлежащих обоим атомам, называются гомеоплярными или атомными.*

*Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется атомной, или ковалентной. Слово «ковалентная» дословно обозначает «объединенная», «совместное участие».*

Ковалентная связь характерна для молекул простых газов, кислотных оксидов, кислот, большинства органических веществ.

При возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков атомов. В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное электронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью, что увеличивает силу притяжения между ядрами и молекулярным облаком. Различают две разновидности ковалентной связи: полярную и неполярную.

### 13. Степень перекрывания облаков валентных электронов

Согласно законам квантовой механики, в прочности химической связи большую роль играет принцип максимального перекрывания электронных облаков.

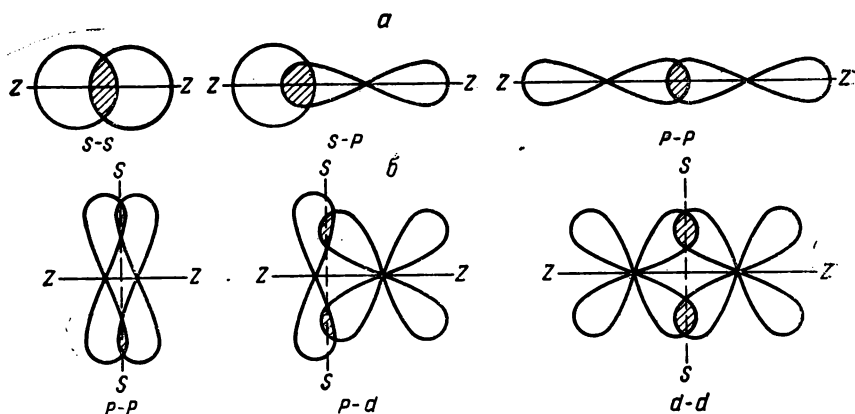


Рис. 8. Ковалентные связи, образующиеся в результате перекрывания электронных облаков

*а — различные формы  $\sigma$ -связи; б — различные формы  $\pi$ -связи; Z—Z — осевая линия, соединяющая центры химически (ковалентно) связанных атомов; s—s — направление, перпендикулярное осевой линии.*

При образовании химической связи между атомами орбитали их валентных электронов могут перекрываться неодинаково. Основные типы возникающей при этом химической связи обозначаются через  $\sigma$  и  $\pi$ . Для  $s$ - и  $p$ -орбиталей это схематически представлено на рис. 8.

а)  $\sigma$ -связи (сигма-связи) — это ковалентные одинарные связи, получающиеся в результате взаимного перекрывания электронных облаков в направлении вдоль осевой линии, соединяющей центры атомов (рис. 8);

б)  $\pi$ -связи (пи-связи) — это ковалентные связи, образующиеся путем взаимного перекрывания электронных облаков в направлении, перпендикулярном осевой линии между атомами (рис. 8). Степень перекрывания электронных облаков в случае  $\sigma$ -связи значительно превосходит перекрывание при  $\pi$ -связи. Поэтому  $\sigma$ -связь обычно оказывается более прочной, чем  $\pi$ -связи.

Наиболее прочная связь возникает при участии  $p$ -электронов взаимодействующих атомов (примерно в 3 раза прочнее  $\pi$ -связи), если перекрывание орбиталей происходит в направлении оси симметрии гантелей ( $p$ — $p$ -связь), потому что наибольшая электронная плотность сосредоточена на концах гантелей электронных облаков.

#### 14. Неполярная связь

Если общие пары электронов в равной мере принадлежат двум соединяющим атомам, то химическая связь называется *неполярной*. Этот вид связи возникает между атомами, у которых одинаковые или почти одинаковые потенциалы ионизации и сродство к электрону, т. е. почти одинаковая электроотрицательность. Такой тип связи имеют молекулы простых веществ водорода  $H_2$ , фтора  $F_2$ , хлора  $Cl_2$ , кислорода  $O_2$ , азота  $N_2$ .

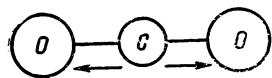


Рис. 9. Схема неполярной молекулы диоксида углерода  $CO_2$ .

Многоатомная молекула с полярными связями может быть в целом неполярной вследствие особенностей взаимного расположения атомов, пространственной симметрии. Например, при образовании молекулы двуокиси углерода между атомами углерода и каждым из двух атомов кислорода возникает полярная связь. Однако связи эти размещены по одной линии и направлены в противоположные стороны. Следовательно, полярные связи взаимно нейтрализуются и молекула  $CO_2$  неполярна (рис. 9). Подобным же образом построены молекулы дисульфида углерода  $CS_2$ , некоторые другие неполярные молекулы:  $CH_4$ ,  $C_6H_6$  и др.

Как же эта связь возникает?

Для примера рассмотрим образование молекулы водорода  $H_2$ . Известно, что у атома водорода на внешней электронной оболочке  $s$ -подуровня имеется один электрон  $1s$ , для которого характерно облако сферической формы определенной плотности. Для образования связи каждый атом представляет по электрону для построения электронной пары, принадлежащей обоим

атомам. Чтобы облака этих электронов стянулись, у них должна быть противоположная ориентация спинов. Стягиваясь, электронные облака перекрываются (рис. 10, а). Образуется максимально уплотненное двухэлектронное облако связи. Электроны, двигаясь между ядрами двух атомов, нейтрализуют отталкивающее действие положительных зарядов ядер и связывают их в единую молекулу. Центр тяжести облака спаренных электронов в молекуле водорода располагается симметрично между

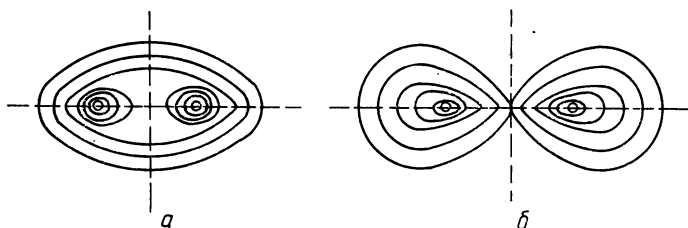


Рис. 10. Распределение электронной плотности при соединении атомов водорода.  
а — противоположная ориентация спинов; б — параллельная ориентация спинов.

центрами тяжести положительных зарядов обоих ядер. Таким образом, спаренные электроны по одному от каждого атома водорода движутся на одинаковом расстоянии от их ядер. Если же ориентация спинов у двух атомов водорода параллельна, то электронные облака не перекрываются, химической связи нет и молекула не образуется (рис. 10).

Вещества с неполярной связью, а также неполярные молекулы отличаются низкими температурами кипения и плавления, устойчивостью к нагреванию и малой растворимостью в воде. Например:

$T_{\text{кип}} \text{ H}_2 = -253^\circ \text{C}$

$T_{\text{пл}} = -257^\circ \text{C}$

Теплота образования  $\Delta H =$   
 $= -105 \text{ ккал/моль}$

В 100 л воды растворяется 2 л водорода

$T_{\text{кип}} \text{ Cl}_2 = -34^\circ \text{C}$

$T_{\text{пл}} = -101^\circ \text{C}$

Теплота образования  $\Delta H =$   
 $= -58 \text{ ккал/моль}$

В 1 л воды растворяется 2 л хлора

## 15. Направленность химической связи и структура молекулы

Ковалентные связи характеризуются направленностью в пространстве. Как нам известно, *s*-электроны образуют сферическое облако, радиусы которого одинаковы во всех направлениях. Следовательно, *s*-электроны могут образовать связь, одинаковую в любом направлении.

Электроны *p*- и *d*-типа имеют форму гантелей и четырехлопастную.

**Молекулы типа АА и АВ.** К этому типу относятся молекулы, образованные двумя одинаковыми или различными атомами, между которыми возникает одинарная связь ( $\sigma$ -связь). Последняя может образоваться за счет взаимодействия двух  $s$ -электронов, по одному от каждого атома ( $s-s$ ), двух  $p$ -электронов ( $p^1-p^1$ ) или двух электронов смешанного типа ( $s^1-p^1$ ). Такие связи возникают между атомами элементов, имеющих один

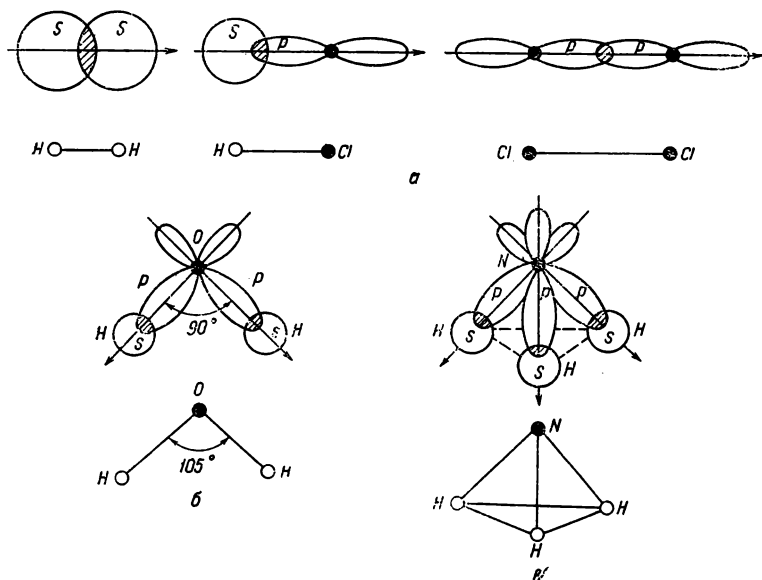
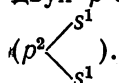


Рис. 11. Форма молекул.  
а — линейная; б — угловая; в — пирамидальная.

$s$ - или  $p$ -электрон (водород, щелочные металлы, галогены). Как видно из рис. 11, а, все молекулы этого типа имеют линейную форму, например  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $Na_2$ ,  $K_2$ ,  $HCl$  и др.

**Молекулы типа  $A_2B$ .** Они образуются за счет взаимодействия двух  $p$ -электронов атома В и  $s$ -электронов двух атомов А



Два непарных  $p$ -электрона характерны для элемен-

тов главной подгруппы VI группы (VI A), т. е. для кислорода и его аналогов. Как видно из рис. 11, б, электронные облака  $p$ -электронов располагаются относительно друг друга под углом  $90^\circ$  по координатным осям  $X$  и  $Y$ . Например, в молекуле  $H_2O$  перекрывание облаков  $s$ -электронов с облаками  $p$ -электронов происходит таким образом, что химические связи должны быть направлены под углом  $90^\circ$ . Такие молекулы называются **угловыми**. Вследствие взаимного отталкивания атомов водорода

(так как оба атома водорода расположены по одну сторону атома кислорода) угол между связями (в молекуле воды) достигает  $105^\circ$ . Этот эффект называется *расширением валентного угла*.

**Молекулы типа  $A_3B$ .** Они образуются взаимодействием трех непарных  $p$ -электронов атома  $B$  и  $s$ -электронов трех атомов  $A$ . Три непарных электрона характерны для атомов элементов главной подгруппы V группы (V A) азота и его аналогов.

Три  $p$ -электронных облака располагаются по координатным осям пространства и перекрываются с облаками  $s$ -электронов. Например, в молекуле аммиака (рис. 11, в) связи располагаются вдоль трех осей  $p$ -облаков. Молекулы имеют *пирамидальную форму*: в вершине пирамиды находится атом азота, а в углах ее треугольного основания — атомы водорода.

Таблица 6  
Экспериментальные данные по валентным углам  
гидридов V и VI групп

V группа		VI группа	
гидрид	валентный угол	гидрид	валентный угол
$NH_3$ $PH_3$	$107^\circ$ $94^\circ$	$H_2O$ $H_2S$	$105^\circ$ $92^\circ$

Увеличение валентного угла в  $H_2O$  и  $NH_3$  по сравнению с  $90^\circ$  (см. табл. 6) объясняется отталкиванием друг от друга атомов водорода. Такое отталкивание в молекулах  $H_2S$  и  $PH_3$  слабее, поэтому валентные углы близки к  $90^\circ$ .

Из рассмотренного материала можно сделать важный вывод: *двухвалентный атом неметалла с двумя валентными  $p$ -орбиталями образует изогнутую (угловую) молекулу, а трехвалентный с тремя валентными  $p$ -орбиталями — молекулу пирамидальной формы.*

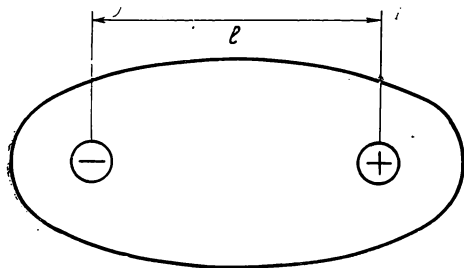
## 16. Полярная химическая связь

Если соединение происходит между атомами, у которых электроотрицательность разная (от 0 до 1,9), то возникает *полярный тип* связи. Например, связь между водородом и хлором, электроотрицательность которых соответственно 2,1 и 2,83, будет полярной. Центр тяжести отрицательно заряженного уплотненного облака в полярном типе связи смещается к атому с большей электроотрицательностью, в данном примере — к атому хлора.

Смещение электронного облака связи называется *поляризацией*. Молекулы, у которых центры тяжести положительных и

отрицательных зарядов не совпадают, называются *полярными*. Полярные молекулы называются *диполями*. Диполями называют молекулярные системы, в которых два электрических заряда, равные по величине, но противоположные по знаку, расположены на некотором расстоянии друг от друга. Схематически полярную молекулу — диполь можно изобразить так, как это показано на рис. 12.

Расстояние  $l$  между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется длиной диполя. Длина диполя характеризует степень полярности молекул. Направление



смещения электронной пары (электронного облака связи) полярных молекул указывают стрелкой, например, в соединении водорода с хлором  $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ , азота с водородом в аммиаке  $\text{NH}_3$ :

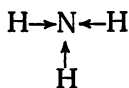


Рис. 12. Схема простейшего молекулярного диполя.

Примерами полярных веществ служат молекулы летучих неорганических соединений ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и др.), кислотные оксиды ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ) и кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.).

Полярные вещества имеют невысокие температуры плавления и кипения, как правило, от отрицательной температуры до  $+400^\circ\text{C}$ , и отлично растворимы в воде. Например:

$$T_{\text{кип}} \text{ HCl} = +110^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{пл}} = -25^\circ\text{C}$$

В 1 л воды растворяется 450 л хлористого водорода

$$T_{\text{кип}} \text{ NH}_3 = -33,4^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{пл}} = -77,7^\circ\text{C}$$

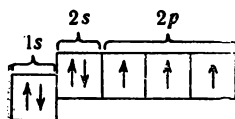
В 1 л воды при  $20^\circ\text{C}$  растворяется 700 л аммиака

## 17. Координативная связь

Это особый вид ковалентной связи, сущность которой рассмотрим на примере образования иона аммония.

Атом азота имеет 3 непарных электрона. На  $p$ -подуровнях электроны размещаются так, чтобы число непарных электронов было максимальным:

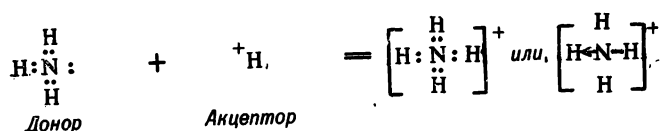
$$_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$$



Кроме трех непарных электронов, азот имеет на том же энергетическом уровне неподеленную пару электронов, заполняющую 2s-подуровень. Эта электронная пара сохраняется и в аммиаке:



Неподеленная пара электронов азота вовлекается в образование химической связи, если к молекуле аммиака приближается протон, т. е. атом водорода, лишенный своего единственного электрона и проявляющих тенденцию заполнять свободный 1s-подуровень электронами. Происходящий процесс можно представить следующей схемой:



Он ведет к образованию иона аммония  $\text{NH}_4^+$ . Химическая связь, осуществленная электронной парой, перешедшей от одного атома в общее пользование двух атомов, называется *донорно-акцепторной* или *координативной*. Атом или ион, который отдает неподеленную пару электронов в общее пользование, называется *донором* или *нуклеофильным атомом*, а атом, который получает эту электронную пару в общее пользование, называется *акцептором* или *электрофильным атомом*. Итак, в образовавшемся ионе аммония четыре связи: три атома водорода, присоединенные к атому азота ковалентной связью, а четвертый — донорно-акцепторной. Тем не менее все четыре связи равноценны.

Образование координативной связи отвечает энергетически выгодному переходу электронов неподеленной пары донора на общий уровень, более низкий как для донора, так и для акцептора.

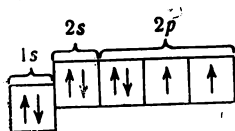
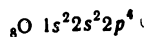
Отдавая электроны, донор не теряет их, как это происходит в случае ионной связи, когда образуется положительный ион, — он только приобретает некоторый положительный заряд. Акцептор, обогащаясь электронами, приобретает некоторый отрицательный заряд. Связь такого типа изображается либо стрелкой, идущей от донора к акцептору, либо с помощью знаков  $+$  и  $-$ , соответствующих зарядам, принимаемым атомами донора и акцептора.

Схематическое изображение возникновения донорно-акцепторной связи:

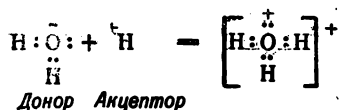


Приведем еще один важный для химии случай координативной связи образования положительно заряженного иона гидроксония.

Атом кислорода имеет на втором энергетическом уровне два непарных электрона и две электронные пары, которые в соединениях кислорода могут оставаться неподеленными:



Одна из них может быть предоставлена для образования координативной связи. Таким путем, например, молекула воды присоединяет ион водорода, образуя ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , присутствующий во всех водных растворах кислот

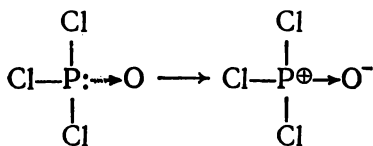


Кислород, следовательно, может образовывать три ковалентные связи, однако в огромном большинстве своих соединений он выступает как двухвалентный элемент.

Координативные связи возникают не только при взаимодействии нейтральных молекул друг с другом, но и при взаимодействии ионов с молекулами, а также ионов с ионами.

Доноры соответствуют отрицательным ионам или нейтральным молекулам, которые имеют на внешней оболочке одну или несколько пар электронов, не включенных в ковалентную связь. Эти молекулы в большинстве случаев содержат атомы азота, кислорода, серы или фосфора.

Акцептор может быть положительным ионом, атомом или нейтральной молекулой. Например, атом кислорода, имеющий 6 электронов на внешней оболочке, электрофилен, он играет роль акцептора:

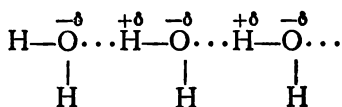


Многие химические соединения с координативной связью являются комплексными соединениями.



## 18. Водородная связь

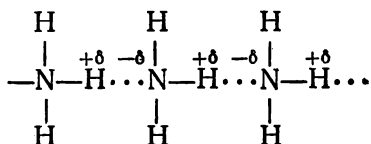
Водород, химически связанный с атомом одной молекулы, может соединяться с атомом этого же элемента из другой молекулы. Такая связь называется *водородной*. В молекуле воды, например, связь Н—О ведет себя как маленький диполь с зарядом  $+\delta$  на водороде и  $-\delta$  на кислороде. При этом атом водорода одной молекулы притягивается атомом кислорода соседней молекулы. Так возникает водородная связь (она схематически изображается точками). Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением, которому благоприятствуют малые размеры атома водорода, что позволяет ему сблизиться с электроотрицательным атомом. Например, вода в жидком состоянии содержит такие цепи:



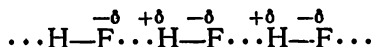
Водородная связь образуется во всех случаях, когда атом водорода связан с атомами очень электроотрицательных элементов: с кислородом, фтором, азотом, серой.

Водородная связь менее прочна по сравнению с обычной химической связью. Энергия водородной связи достигает 5—8 ккал/моль, в то время как энергия ковалентных связей оценивается десятками и сотнями килокалорий на моль, в среднем 30—100 ккал/моль.

Возникновение водородной связи является причиной ассоциации, уплотнения молекул в жидком состоянии. Так, жидкий аммиак содержит цепи:



Фтористоводородная кислота содержит цепи:



Если взять несколько сходных веществ, например,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ , то, казалось бы, с ростом молекулярного веса следовало бы ожидать увеличения температуры плавления и кипения. Однако в действительности  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$  кипят при  $-60,3^\circ\text{C}$  и  $-85^\circ\text{C}$ , а  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  — соответственно при  $100^\circ$  и  $20^\circ\text{C}$ . Это объясняется тем, что  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  способны образовывать водородные связи и необходимо затратить дополнительную энергию на то, чтобы разорвать их.

Вещества, способные образовывать водородные связи с мо-

лекулами растворителя, хорошо в нем растворяются. Этим, в частности, объясняется высокая растворимость хлористого водорода  $\text{HCl}$  и аммиака  $\text{NH}_3$  в воде. Вообще в процессах растворения водородная связь играет большую роль.

В настоящее время считают, что в образовании водородной связи существенную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие, при котором решающее значение имеют неподеленные пары электронов. Однако устойчивая донорно-акцепторная связь не образуется, так как атом водорода не отрывается от связанного ковалентными силами другого атома.

## 19. Металлическая связь

Большинство металлов обладает рядом свойств, имеющих общий характер и отличающихся от свойств других простых или сложных соединений. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность, ковкость. Эти особенности объясняются существованием в металлах особого вида связи — *металлической*.

В соответствии с положением в периодической системе, атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов и много незаполненных орбит. Кроме того, валентные электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и поэтому обладают большой свободой перемещения в кристаллической решетке металла. Следовательно, общая картина металлического состояния может быть представлена в следующем виде. Узлы кристаллической решетки металла заняты как отдельными атомами, так и ионами, между которыми сравнительно свободно перемещаются электроны, называемые иногда электронным газом. Поскольку валентные электроны распределены в кристалле металла почти равномерно, невозможно говорить о какой-либо направленности металлических связей. В этом состоит их важное отличие от ковалентных связей, которые имеют строгую направленность в пространстве. Металлическая связь отличается от ковалентной также и своей прочностью: ее энергия в 3—4 раза меньше энергии ковалентной связи. Существование подвижных электронов в кристалле металлов объясняет их многие характерные особенности (электропроводность, теплопроводность).

Таким образом, металлическую связь можно определить как разновидность ненаправленной ковалентной химической связи, когда атомы имеют мало валентных электронов, много свободных орбит, а валентные электроны слабо удерживаются ядром.

## 20. Степень окисления и валентность

Для характеристики состояния атома в молекуле в химии введено условное представление о степени окисления атомов.

*Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Иначе ее называют окислительным числом или электрохимической валентностью и обозначают арабскими цифрами со знаком + или — перед цифрой.*

*Степень окисления атома может иметь положительное, нулевое и отрицательное значение. Величина положительного окислительного числа определяется числом электронов, оттянутых от данного атома и отмечается знаком плюс. Отрицательное окислительное число приписывается атому, притянувшему к себе электроны: при этом величина окислительного числа равна количеству притянутых электронов и отмечается знаком минус. При вычислении степени окисления  $n$  следует пользоваться определенным правилом. Так, для фтора как наиболее электроотрицательного элемента во всех его соединениях степень окисления  $n_F = -1$ , для кислорода  $n_O = -2$ , кроме  $OF_2$  и перекисных соединений (в соединении  $OF_2$   $n_O = +2$ , в перекисях, например  $Na_2O_2$ ,  $Na-O-O-Na$   $n_O = -1$ ).*

*Для водорода характерна степень окисления  $n_H = +1$ , но встречается и  $n_H = -1$  (в гидридах металлов, например  $NaH$ ,  $CaH_2$  и др.).*

*В молекулах простых веществ ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и др.), а также у атомов элементов ( $H$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $Cl$ ,  $Na$ ,  $Fe$  и др.) степень окисления равна нулю.*

*Для одноатомных ионов, например  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $n_{Na} = +1$ ,  $n_{Ca} = +2$ ,  $n_{Al} = +3$ . Во всех соединениях щелочные металлы имеют степень окисления  $+1$ , а щелочноземельные ( $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Ba$ )  $+2$ .*

*С помощью приведенных сведений можно определить степень окисления атомов в сложных соединениях. При этом следует учитывать правило, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю.*

*В качестве примера определим степень окисления азота в азотной кислоте  $HNO_3$  и серы в серной кислоте  $H_2SO_4$ .*

*Рассуждаем так. Степень окисления водорода  $n_H = +1$ , кислорода  $n_O = -2$ . Отсюда, обозначив искомую степень окисления азота как  $x$ , для азотной кислоты можно написать уравнение:*

$$\begin{aligned} +1 + x + (-2) \cdot 3 &= 0; \\ +1 + x - 6 &= 0; \\ x &= 6 - 1; \\ x &= +5. \end{aligned}$$

*Аналогичное уравнение для серной кислоты дает нам результат  $+6$ :*

$$\begin{aligned} (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 &= 0; \\ +2 + x - 8 &= 0; \\ x &= 8 - 2; \\ x &= +6. \end{aligned}$$

Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного элемента. Так, в молекулах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  степень окисления равна нулю, в то время как кратность связи в них соответственно равна единице ( $\text{Cl}-\text{Cl}$ ), двум ( $\text{O}=\text{O}$ ) и трем ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ).

Следует подчеркнуть, что степень окисления — формальное понятие и не характеризует реальное состояние атома в соединении, так как ковалентные соединения рассматриваются как состоящие из ионов, хотя в этих соединениях ионов нет. И тем не менее это понятие весьма удобно при классификации различных веществ, описании их свойств, при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций.

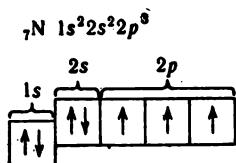
Покажем это на примере. Определив степень окисления фосфора в кислотах:  $\text{HPO}_3$  (+5),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (+5),  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (+5) и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (+3), можно сделать вывод, что первые три являются сходными между собой соединениями, ибо в них степень окисления фосфора одинакова и равна +5, и по своим свойствам отличаются от фосфористой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , в которой степень окисления фосфора равна +3.

Степенью окисления пользуются при подборе коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, о чем подробно описано в гл. VIII.

## Валентность

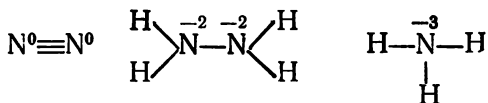
Под валентностью атома в молекуле понимают число связей, которыми данный атом соединен с другими. Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных электронов. Поэтому валентность свободного атома элемента в простейших случаях определяется числом непарных электронов в нем, идущих на образование общих электронных пар. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а поэтому валентность не имеет знака. Следовательно, валентность, определяемая как число связей, не может быть ни отрицательной, ни нулевой. Рассмотрим эти положения на примерах некоторых соединений азота:  $\text{N}_2$  (азот),  $\text{N}_2\text{H}_4$  (гидразин),  $\text{NH}_3$  (аммиак).

Схему распределения электронов по атомным орбиталям (квантовым ячейкам) азота можно представить так, как показано ниже:



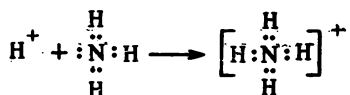
Отсюда легко сделать вывод, что, поскольку атом азота имеет три неспаренных электрона, его валентность в названных соединениях равна трем.

Обозначая одну электронную пару ковалентной связи черточкой, получают структурные формулы. Химическая связь между двумя атомами, осуществляемая одной парой электронов, называется одинарной, двумя — двойной, тремя — тройной. Структурные формулы рассматриваемых соединений можно представить так:



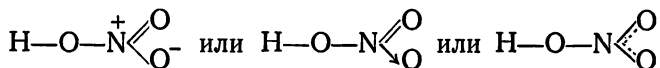
Во всех этих соединениях азот трехвалентен. Однако степень окисления азота различна и соответственно равна 0, —2 и —3.

Ковалентная связь может также образоваться по донорно-акцепторному механизму, примером чего является образование иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня):

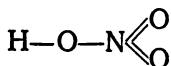


Отсюда следует, что валентность атома азота в ионе аммония равна четырем (четыре связи), а степень окисления  $n_{\text{N}} = -3$ . При присоединении протона в молекуле  $\text{NH}_3$  валентность азота увеличилась с 3 до 4, но степень окисления не изменилась. Поэтому восстановительные свойства азота в  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  будут примерно одинаковы.

Валентность азота в молекуле азотной кислоты также равна четырем. В настоящее время структурную формулу азотной кислоты изображают так:



При этом имеется в виду, что оба кислородных атома, связанные только с азотом, равноценны, они находятся на одинаковом расстоянии от атома азота и несут каждый по половинному заряду электрона, т. е. четвертая связь разделена поровну между атомами кислорода. Признано неверным изображать формулу азотной кислоты с пентавалентным азотом:



Здесь пяти ковалентным связям должны соответствовать десять электронов, что нереально, атом азота на втором (внеш-

нем) уровне может иметь не более восьми электронов. Однако степень окисления азота в азотной кислоте  $n_N = +5$ .

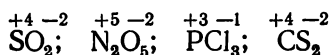
Из вышеизложенного материала следует, что степень окисления—это условное понятие, удобное при решении ряда вопросов.

Под валентностью атома в молекуле понимают число связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, при этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а поэтому валентность не имеет знака. Строение атома очень сложно и в полной мере не изучается в средней школе. Если мы условно примем валентность со знаком плюс и минус, то тем самым сольем воедино понятия валентность и степень окисления. Поэтому в учебнике при дальнейшем изложении мы предпочтительно будем пользоваться понятием «степень окисления».

### Степень окисления элементов в различных соединениях

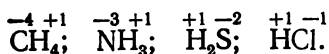
**1. Вещества с ионной связью.** Металлы имеют большие радиусы атомов и малую электроотрицательность и отдают электроны, проявляя при этом только положительную степень окисления, которая численно равна количеству отданных электронов. Неметаллы имеют малые радиусы атомов и большую электроотрицательность. Поэтому они присоединяют электроны, недостающие для завершения энергетического уровня. При этом отрицательная степень окисления их равна числу принятых электронов. Например:  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ .

**2. Ковалентные соединения.** Степень окисления в ковалентных соединениях определяется числом общих пар электронов атомов, образующих вещество. При этом условились считать, что более электроотрицательный элемент проявляет отрицательную степень окисления, а менее электроотрицательный элемент проявляет положительную степень окисления. Причем, степени окисления равны числу связей (общих электронных пар), но противоположны по знаку. Например:



**3. Степень окисления элементов в соединениях с водородом.** Водород среди других элементов занимает особое положение, что связано со структурой его атома.

При взаимодействии с атомами неметаллов атом водорода отдает свой единственный электрон и проявляет положительную степень окисления. Например:



Энергия связи единственного электрона водорода (в электронвольтах) значительно выше, чем у атомов активных металлов: для лития она равна 5,37; для натрия — 5,09; для калия —

4,32; а для водорода — 13,6. Следовательно, атом водорода удерживает свой валентный электрон значительно прочнее атомов металлов. Поэтому, реагируя с активными металлами, обладающими низким потенциалом ионизации, атом водорода перетягивает к себе второй электрон на *K*-слой, насыщая его. При этом образуется отрицательно однозарядный ион  $H^{-1}$  с электронной конфигурацией  $1s^2$  (при заряде ядра  $+1$ ), имеющий отрицательную степень окисления. Водород, соединяясь с Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, образует солеобразные твердые вещества, которые называются *гидридами*, например:  $Li^{+1}H^{-1}$ ;  $Na^{+1}H^{-1}$ ;  $Ca^{+2}H_2^{-1}$ .

**4. Переменная положительная степень окисления.** Хром образует следующий ряд кислородных соединений с положительными степенями окисления:  $Cr^{+2}O$ ,  $Cr_2^{+3}O_3$ ,  $Cr^{+6}O_3$ .

Мы видим, что хром в состоянии проявлять переменную степень окисления. При этом высшая степень окисления хрома равна  $+6$ , остальные ( $+2$ ,  $+3$ ) являются низшими степенями окисления.

Высшая положительная степень окисления элемента определяется максимальным числом электронов, которое может отдать электронейтральный атом при его полном окислении. Это число, как правило, равно номеру группы в периодической системе Д. И. Менделеева, в которой расположен элемент. Так, хром в периодической системе Д. И. Менделеева размещен в VI группе, а его высшая положительная степень окисления равна шести. Высшая положительная степень окисления хлора, расположенного в VII группе, равна семи.

Высшая положительная степень окисления элемента численно равна номеру той группы, в которой расположен данный элемент по таблице Менделеева.

**5. Правило «восьмерки» для неметаллов.** Это правило, сформулированное Н. А. Морозовым, заключается в следующем: *сумма высшей положительной и отрицательной степени окисления для неметаллов равна восьми.*

Рассмотрим это на примере нескольких элементов: C, N, S, Cl, расположенных соответственно в IV, V, VI и VII группах периодической таблицы элементов. На внешнем энергетическом уровне у каждого из этих элементов находится определенное количество электронов, равное номеру группы (*s*- и *p*-электроны). На рис. 13 эти электроны обозначены черными кружками. Для завершения электронного слоя до 8 электронов каждый из названных атомов может принять строго определенное число электронов, равное разности  $8-N$ , где  $N$  — номер группы. Электроны, которые атом может принять, на рис. 13 обозначены светлыми кружками.

Высшая положительная степень окисления неметаллов численно равна количеству электронов, имеющихся на внешнем электронном слое (т. е. количеству черных кружков), а отрицательная — числу электронов, которое атом неметалла может

принять, т. е. числу светлых кружков. Общее число электронов в каждом случае должно быть равно восьми.

Например, высшая положительная степень окисления серы равна +6, а отрицательная —2. Сумма чисел, выражающих степень окисления, равна  $6+2=8$  (складываются числа без учета знака степени окисления). Пользуясь правилом Н. А. Морозова, можно по известной высшей положительной степени окисления неметалла найти и отрицательную степень окисления. Так

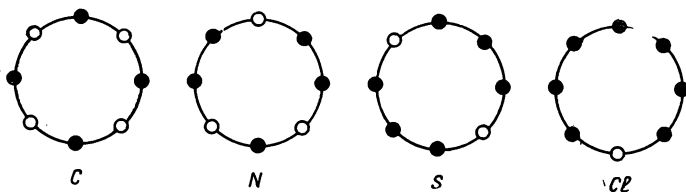


Рис. 13. Схемы строения внешнего электронного слоя атомов C, N, S и Cl.

как высшая положительная степень окисления равна номеру группы, в которой расположен элемент по таблице Д. И. Менделеева, то можно сформулировать следующее правило:

*отрицательная степень окисления неметалла численно равна  $8-N$ , где  $N$  — номер группы по таблице Д. И. Менделеева, в которой расположен данный неметалл.*

Например, углерод находится в IV группе. Его высшая положительная степень окисления равна +4, отрицательная степень окисления равна  $8-4=4$ . Фосфор находится в V группе, его положительная степень окисления +5, отрицательная —3, сера находится в VI группе, ее степени окисления +6 и —2 и т. д.

Правило Н. А. Морозова на металлы не распространяется, так как они не образуют ионов с отрицательными степенями окисления.

Проследим, как понятие степени окисления применяется к кислороду, хлору и сере в соединениях с элементами третьего периода, с которыми мы чаще всего встречаемся.

**6. Степень окисления элементов по отношению к кислороду.** Ниже приведены радиусы атомов (Å) и электроотрицательность элементов третьего периода таблицы Д. И. Менделеева.

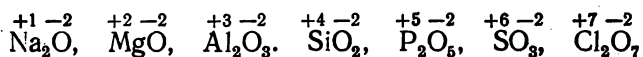
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Радиусы атомов, Å	1,86	1,6	1,43	1,17	1,1	1,04	0,99
Э. О.	1,01	1,23	1,47	1,74	2,1	2,6	2,83

У кислорода очень маленький радиус атома, равный 0,66Å, и большая электроотрицательность, равная 3,5. У других элементов радиусы атомов больше и меньше электроотрицательность. Поэтому их электроны слабо связаны с ядром, эти



элементы легче отдают электроны и, кроме фтора, проявляют по отношению к кислороду положительную степень окисления.

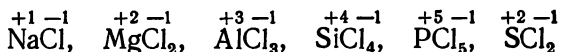
Для завершения внешнего энергетического уровня кислороду не хватает двух электронов. Выпишем формулы оксидов элементов третьего периода:



Отдавая электроны, атомы заряжаются положительно и проявляют положительную степень окисления.

**7. Степень окисления элементов по отношению к хлору.** Все элементы, стоящие в таблице Менделеева левее хлора, имеют большие радиусы атомов и меньший потенциал ионизации, поэтому они легче теряют электроны и проявляют положительную степень окисления по отношению к хлору.

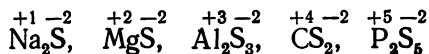
Для завершения энергетического уровня хлор принимает один электрон ( $8-7=1$ ) и проявляет отрицательную степень окисления, равную единице.



В соединении  $\text{SCl}_2$  редкий случай, когда сера проявляет степень окисления  $+2$ .

Принимая электроны, атомы заряжаются отрицательно и проявляют отрицательную степень окисления, подобно хлору.

**8. Степень окисления элементов по отношению к сере.** Элементы, стоящие в периодической системе Д. И. Менделеева левее серы, имеют большие радиусы атомов и меньшую электроотрицательность, поэтому легче теряют электроны и проявляют положительную степень окисления по отношению к сере. Для завершения энергетического уровня сера принимает два электрона ( $8-6=2$ ) и проявляет отрицательную степень окисления, равную двум.



## 21. Графическое изображение формул веществ

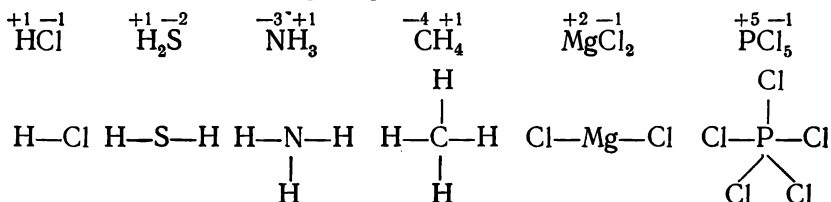
Для наглядности валентности элементов изображаются черточками. Число черточек, которые отходят от химического символа элемента, равно его валентности, например:  $\text{H}-$ ,  $\text{O}=\text{}$ ,  $\text{Al}\equiv\text{}$ ,  $=\text{C}=\text{}$ , и т. д.

Так как в молекуле свободные валентности отсутствуют, следует при составлении формулы следить, чтобы число валентностей (черточек) одного элемента соответствовало числу ва-

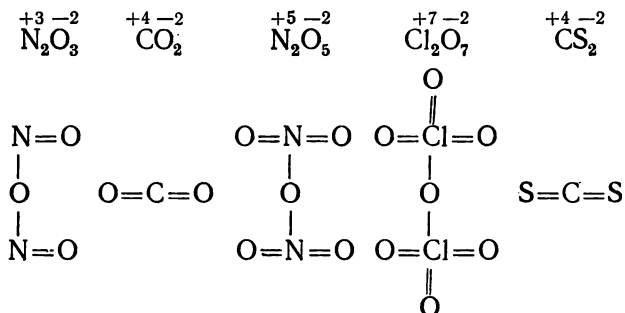
лентностей (черточек) другого элемента (затем черточки соединяющихся атомов сливаются в общие черточки).

Валентности разных атомов в веществах взаимно насыщены (отсутствуют свободные черточки).

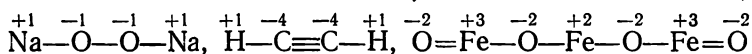
При составлении графических формул следует к атомам с большей степенью окисления присоединять атомы с меньшей степенью окисления, например:



Если присоединенный элемент имеет степень окисления 2, то пишут две черточки рядом, например:



По химической формуле не всегда можно определить степень окисления элементов. Это относится, например, к соединениям  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Пользуясь графическими формулами, определяют истинную степень окисления элементов, например:



Часто неправильно принимают графическое изображение формул за структурные формулы, показывающие взаимное расположение атомов в веществе.

Нельзя писать структурную формулу  $\text{NaCl}$  как  $\text{Na}-\text{Cl}$ . В кристалле поваренной соли молекулы отсутствуют. В узлах кристаллической решетки соли расположены ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , причем каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора и наоборот. В этом случае формула  $\text{Na}-\text{Cl}$  не отражает действительного расположения ионов в молекуле, а поэтому она не является структурной формулой. То же можно сказать и о всех соединениях, которые имеют ионные кристаллические решетки

(оксиды металлов, основания, соли). Так, формула  $O=Al-O-Al=O$  также не является структурной; так как  $Al_2O_3$  — ионное соединение, в его кристаллической решетке тоже отсутствуют молекулы. Эта формула является лишь графическим изображением, показывающим, что атомы алюминия не связаны между собой, они связаны с атомами кислорода. Не соединены между собой и атомы кислорода, они соединены с атомами алюминия. Формула указывает на степень окисления элементов, но не указывает порядка соединения атомов друг с другом в веществе (это отражает структурная формула, она очень сложная).

Структурными формулами можно выражать строение соединений, имеющих ковалентную связь. К ним относятся большинство органических соединений, многие кислоты и некоторые оксиды неметаллов.

## 22. Типы кристаллических решеток

Экспериментальными исследованиями установлена зависимость физических свойств от расположения частиц в кристалле, т. е. от типа кристаллической решетки, и от природы сил притяжения между ними.

В зависимости от природы частиц, образующих кристаллическую решетку, различают следующие виды решеток:

- 1) ионные решетки, состоящие из противоположно заряженных ионов;
- 2) атомные решетки, состоящие из атомов, соединенных ковалентными связями;
- 3) молекулярные решетки, состоящие из молекул, связанных вандерваальсовыми силами;
- 4) металлические решетки, состоящие из атомов, положительных ионов и полусвободных электронов.

**1. Ионные кристаллические решетки.** Для веществ с ионной связью характерна ионная кристаллическая решетка, в узлах которой находятся разноименно заряженные ионы, геометрически правильно расположенные относительно друг друга и связанные силами электростатического притяжения. В результате этого кулоновские силы, действующие между ионами, обеспечивают прочность кристаллической решетки и на отрыв ионов требуется довольно большая затрата энергии. В зависимости от размера и заряда иона вокруг него может группироваться разное число ионов другого знака. Это число носит название *координационного числа*. Благодаря склонности к ассоциации соединения с ионной связью дают кристаллические решетки с высокими координационными числами.

Ниже приведены величины ионных радиусов для щелочных металлов и галогенов:

Ион . . . . .	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Cs^+$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
Ионный радиус $r$ , Å	0,78	0,96	1,33	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20

В случае хлорида натрия шесть ионов  $\text{Na}^+$  расположены в вершинах правильного октаэдра, в центре которого находится ион  $\text{Cl}^-$  (рис. 14).

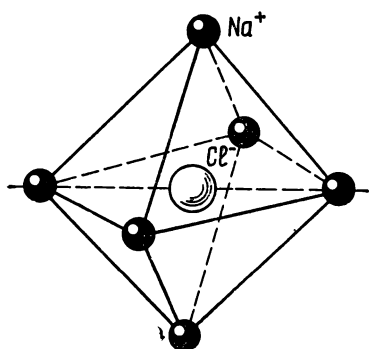


Рис. 14. Расположение шести ионов  $\text{Na}^+$  вокруг каждого иона  $\text{Cl}^-$  в кристалле хлорида натрия.

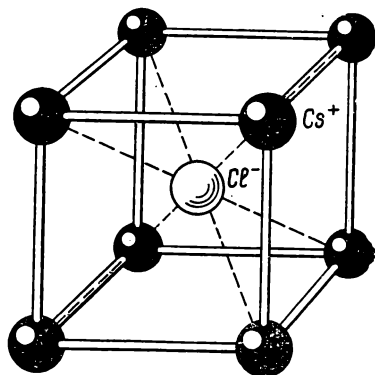


Рис. 15. Расположение восьми ионов  $\text{Cs}^+$  вокруг каждого иона  $\text{Cl}^-$  в кристалле хлорида цезия.

У хлорида цезия каждый ион  $\text{Cs}^+$  окружен восемью ионами  $\text{Cl}^-$  (рис. 15).

Способ образования ионных решеток показывает, что пространство между ионами ограничено: они обладают компактной

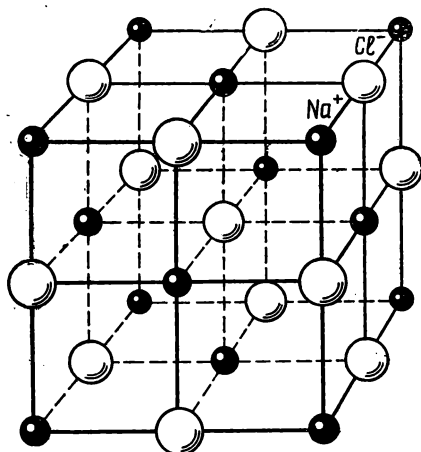


Рис. 16. Кристаллическая решетка хлорида натрия.

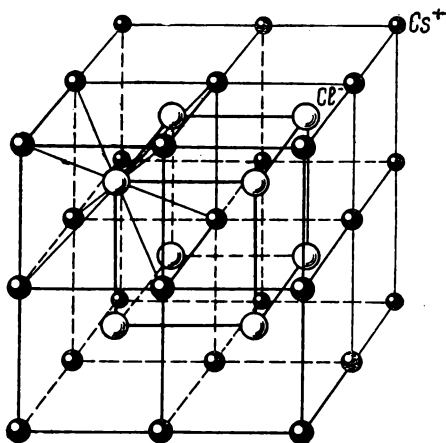


Рис. 17. Кристаллическая решетка хлорида цезия.

структурой. Кристаллическая решетка хлорида натрия построена как бы взаимопроникновением гранцентрированных кубических систем, одна из которых содержит только ионы  $\text{Na}^+$ , а другая ионы  $\text{Cl}^-$  (рис. 16).

Кристаллическая решетка хлорида цезия построена как бы взаимопроникновением двух простых кубических систем, одна из которых содержит только положительные ионы  $\text{Cs}^+$ , а другая — отрицательные ионы  $\text{Cl}^-$  (рис. 17).

К ионным веществам относятся соли, основания и оксиды металлов. Ионные соединения нелетучи, имеют сравнительно высокую твердость, тугоплавки. Соединения с ионной решеткой растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул (например, в воде).

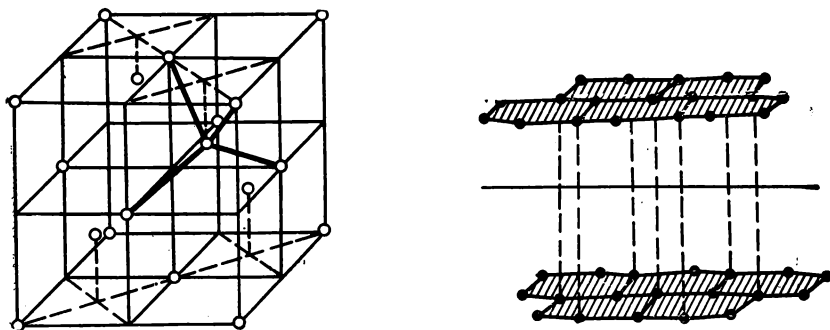


Рис. 18. Атомные кристаллические решетки.  
а — алмаз; б — графит.

Кристалл ионного соединения можно рассматривать как единую гигантскую частицу. Выделить индивидуальную молекулу, например молекулу  $\text{NaCl}$ , можно лишь в парообразном состоянии. Формула ионного соединения указывает только на простейшее соотношение в ней числа положительных и отрицательных ионов. Переход от твердого состояния к газообразному для этих веществ происходит в результате разрушения связей между ионами в кристаллах и образования одиночных молекул.

**2. Атомные решетки.** В кристаллических решетках атомного типа каждый узел пространственной решетки представлен нейтральным атомом. Все атомы размещены на одинаковом расстоянии друг от друга. Число близлежащих атомов, окружающих каждый атом, равно максимальной валентности данного элемента. Атомную структуру имеют алмаз, графит, твердый кремний  $[\text{Si}]_n$ , твердый бор  $[\text{B}]_n$ , карборунд  $\text{SiC}$ , германий и др. На рис. 18 изображены атомные кристаллические решетки алмаза и графита. Как видно из рис. 18, а, атомы углерода в алмазе располагаются по узлам двух кубических решеток, вставленных одна в другую. Каждый атом углерода непосредственно соединен с четырьмя другими на довольно близком одинаковом расстоянии. Расстояние между центрами соседних атомов углерода  $1,54 \text{ \AA}$ , что обуславливает большую плотность и наибольшую твердость кристалла алмаза, отсутствие свобод-

ных электронов. Поэтому алмаз практически не проводит электрический ток.

В кристаллической решетке графита (рис. 18, б) атомы углерода расположены в узлах правильных шестиугольников. Как и в алмазе, каждый атом углерода соединен с четырьмя другими. Однако расстояния от атома углерода до трех соседних приблизительно одинаковы и малы ( $1,42 \text{ \AA}$ ), а до четвертого, лежащего на следующем горизонтальном слое, значительно больше ( $3,35 \text{ \AA}$ ). Поэтому в пределах слоя связи между атомами очень прочные, а между слоями слабые. Этим объясняется малая твердость графита и легкая расщепляемость его на тонкие слои — «чешуйки». Сжимаемость графита в 30 раз больше сжимаемости алмаза. Высокая температура плавления графита ( $3700^\circ\text{C}$ ) обуславливается прочностью связей атомов в слое. Между слоями в графите свободно передвигаются электроны, поэтому он имеет высокую электро- и теплопроводность.

Как правило, простые и сложные вещества с атомной кристаллической решеткой обладают высокой температурой плавления и кипения, большой твердостью и малой летучестью. Так, температура плавления кремния  $1320^\circ\text{C}$ , бора —  $2075^\circ\text{C}$ , алмаза —  $3900^\circ\text{C}$ . Сложные вещества с ковалентной полярной связью, например оксид цинка  $\text{ZnO}$ , сульфид цинка  $\text{ZnS}$ , имеют атомную кристаллическую решетку, в узлах которой расположены атомы, связанные между собой ковалентной полярной связью.

Переход этих веществ в жидкое и газообразное состояние происходит при довольно высоких температурах, так как для этого необходимо разорвать прочные ковалентные связи между атомами в кристалле.

Переход от твердого состояния к газообразному в этих случаях представляет собой превращение гигантских структур в простые малоатомные молекулы или одиночные атомы.

**3. Молекулярные решетки.** В узлах кристаллических решеток молекулярного типа находятся молекулы, которые связаны друг с другом очень слабыми межмолекулярными (вандерваальсовыми) силами. Поэтому вещества с такой структурой характеризуются небольшой твердостью, низкими температурами плавления и кипения, летучестью и легкой воспламеняемостью.

Растворимость соединений, образующих молекулярные решетки, зависит от природы молекул, из которых они построены, и, в частности, от полярности этих молекул. Если решетка построена из полярных молекул, то она растворяется в полярных растворителях. Размер полярной группы по отношению к остальной молекуле определяет большую или меньшую растворимость в полярных растворителях. Например, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  растворяется в воде в любых соотношениях, тогда как растворимость стеариновой кислоты  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  составляет  $0,03 \text{ г}$  на  $100 \text{ г}$  воды при  $25^\circ\text{C}$ .

Молекулярные решетки характерны для ряда простых веществ, образованных неметаллическими элементами. Причем в узлах кристаллической решетки могут находиться одноатомные молекулы (инертные газы), двухатомные (галогены, твердый водород, твердый кислород), четырехатомные (белый фосфор) и т. д. Из сложных веществ образуют молекулярные кристаллические решетки диоксид углерода  $\text{CO}_2$ , так называемый сухой лед, твердые галогеноводороды (хлористый водород) и др.

На рис. 19 показана кристаллическая решетка твердого иода. Эта схема условно отображает наличие в узлах кристаллической решетки иода двухатомных молекул. Геометрически правильной

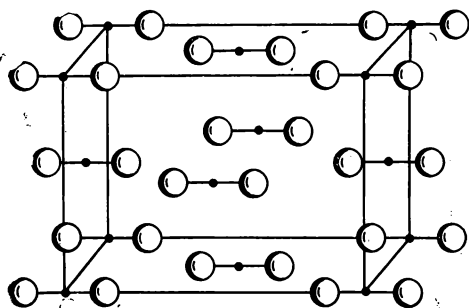


Рис. 19. Кристаллическая решетка иода.

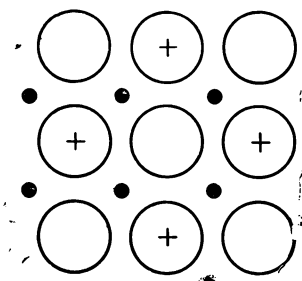


Рис. 20. Металлический тип кристаллической решетки.

повторяемостью этих молекул во всех направлениях пространства определяется строение кристаллов иода. Ребра куба, соединяющие узлы (вершины куба), условно отображают направление межмолекулярных сил. Повышение температуры приводит к разрушению этих решеток и переходу веществ в жидкое состояние. При дальнейшем нагревании вещество переходит в газообразное состояние.

**4. Металлические решетки.** В узлах металлических решеток расположены положительные ионы и нейтральные атомы, между которыми свободно передвигаются внешние валентные электроны (рис. 20). Эти свободные электроны образуют вокруг ионов как бы «электронный газ». Положительно заряженные ионы прочно связаны с электронной сферой силами электростатического притяжения. Такое строение кристаллической решетки обуславливает высокую электро- и теплопроводность металлов, прочность, упругость, непрозрачность, металлический блеск и другие свойства.

Исследования кристаллов углубили знания о молекуле. Как видно из перечисленных выше типов кристаллических решеток, не все твердые вещества состоят из молекул. Одни из них состоят из ионов, другие из атомов.

На рис. 21 сопоставлены плоскостные схемы кристаллических решеток различных типов.

Для простых веществ характерна молекулярная, металлическая и атомная решетки (рис. 21, а, б, в). Для сложных веществ — атомная, молекулярная и ионная (рис. 21 в, г, д).

В узлах молекулярной решетки находятся неполярные молекулы или одиночные атомы; связь между ними осуществляется за счет слабых межмолекулярных сил взаимодействия.

Узлы металлической решетки заполняют атомы, ионы, в промежутках между ними расположены электроны.

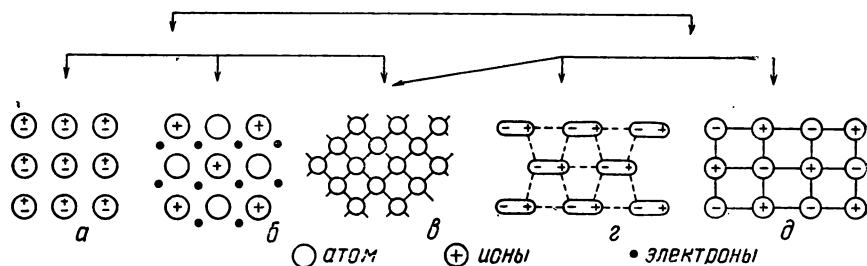


Рис. 21. Типы кристаллических решеток.

а — молекулярная; б — металлическая; в — атомная; г — молекулярная; д — ионная.

В узлах атомной решетки расположены атомы, удерживаемые ковалентными связями.

В узлах молекулярной решетки находятся полярные молекулы, соединенные слабыми межмолекулярными силами взаимодействия.

Узлы ионной решетки заполняют ионы, удерживаемые прочными силами электростатического взаимодействия.



**РАДИОАКТИВНОСТЬ**

Радиоактивность обнаружил французский ученый Беккерель (1896). Соли урана, помещенные на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, заставили пластинку почернеть. Это происходило и в том случае, когда соль урана не была предварительно освещена. Еще на ряде опытов Беккерель убедился в том, что свойство испускать невидимые лучи принадлежит урану и не зависит от внешних условий. Мария Склодовская-Кюри, изучая это явление, показала, что способностью самопроизвольно излучать невидимые лучи обладают также соединения тория.

Явление самопроизвольного распада ядер природных тяжелых элементов, сопровождающееся выделением лучей высокой проникающей способности и излучением энергии, называется *естественной радиоактивностью* (от лат. «радиус» — луч и «актиус» — деятельный).

Мария Склодовская-Кюри установила, что урановая смоляная руда более радиоактивна, чем уран. Это навело ее на мысль, что в руде урана содержатся, кроме урана, еще и другие неизвестные радиоактивные элементы. И, действительно, в результате упорной, кропотливой работы в 1898 г. Склодовской-Кюри и Пьеру Кюри удалось открыть два новых радиоактивных элемента<sup>1</sup>. Один из них был назван полонием в честь родины М. Склодовской — Польши, другой — радием; радиоактивность радия в миллион раз больше радиоактивности урана. Для того чтобы выделить несколько сотых грамма радия, Мария и Пьер Кюри переработали несколько тонн остатков руды, из которой добывался уран.

Явление радиоактивности обнаруживается по действию радиоактивных излучений, при этом наблюдаются следующие явления: фотографическая пластинка чернеет; воздух ионизируется; фосфоресцирующий экран светится в темноте. 1 г радия за 1 час выделяет 140 кал тепла.

**1. Природа радиоактивного распада**

В настоящее время известны четыре ряда радиоактивных элементов, родоначальниками которых являются уран, торий, актиний и нептуний. Конечный продукт превращений в радиоактивных рядах представляет собой устойчивый элемент; в ра-

---

<sup>1</sup> Впоследствии в урановой руде был открыт третий радиоактивный элемент — актиний.

диоактивном ряду нептуния — это висмут, а в остальных трех — свинец. Свинец не пропускает продукты радиоактивного распада. Если свинцовую коробочку с радиоактивными веществами



*М. Склодовская-Кюри  
(1867—1934)*

поместить в электрическое поле и к отверстию коробочки поднести фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, то при проявлении на пластинке обнаруживаются три пятна, что убеждает нас в неоднородности радиоактивного луча. В электрическом поле радиоактивный луч распадается на три вида лучей (частиц): альфа ( $\alpha$ ), бета ( $\beta$ ) и гамма ( $\gamma$ ).

$\alpha$ -Частица — ядро атома гелия с двойным положительным зарядом, выбрасывается из ядра с начальной скоростью 17 000 км/сек, пробегает от 2 до 10 см, ионизирует воздух, принимает два электрона и переходит в гелий;  $\alpha$ -лучи проникают через алюминиевую пластинку толщиной до 0,1 мм.

$\beta$ -Лучи — поток электронов, движущийся со скоростью, близкой к скорости света — 300 000 км/сек. Они проникают через алюминиевую пластинку толщиной до 3 мм.

$\gamma$ -Лучи по своим свойствам подобны рентгеновым лучам; они обладают большой проникающей способностью; их действие еще можно обнаружить после прохождения сквозь слой стали толщиной 30 см. На рис. 22 изображено поведение радиоактивного излучения в электрическом поле.

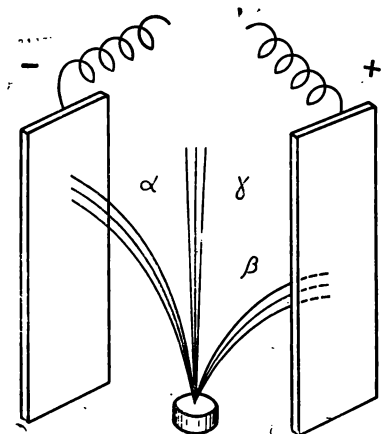


Рис. 22. Радиоактивное излучение в электрическом поле (схема).

## 2. Причина радиоактивности

Большой положительный заряд ядра вызывает его неустойчивость и является причиной радиоактивности. Так, при увеличении числа протонов в ядре в 2 раза число отталкиваний между ними увеличивается в 4 раза.

Число столкновений между протонами в ядре вычисляют по формуле  $\frac{n(n-1)}{2}$ , где  $n$  — порядковый номер элемента.

Например, вычислим число столкновений между протонами в ядре у палладия с зарядом ядра 46 и урана — 92.

Для палладия оно равно  $\frac{46 \cdot 45}{2} = 1035$ , а для урана  $\frac{92 \cdot 91}{2} = 4186$ .

### 3. Долговечность радиоактивного вещества

Промежуток времени, в течение которого разлагается половина взятого количества радиоактивного элемента, называется *периодом полураспада*. Эта величина колеблется в очень широких пределах — от миллиардов лет до долей секунды. Так, для радия период полураспада равен 1620 лет.

Период полураспада радона — 3,83 суток и т. д.

### 4. Изотопы

Атомы элементов, имеющие одинаковые заряды ядер, а следовательно, одинаковые химические свойства, но различный атомный вес и занимающие одну и ту же клетку в периодической системе, называются *изотопами* (занимающими одно место).

Теория Д. Д. Иваненко объяснила тайну изотопов: в ядра всех атомов изотопов входит одинаковое число протонов, поэтому они занимают одну клетку, но разное число нейтронов, поэтому у них разные атомные веса.

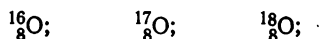
Так, у урана известно три изотопа:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ :

$Z$	. . .	92	92	92
$A$	. . .	238	235	234
$N$	. . .	146	143	142

(здесь  $Z$  — заряд ядра;  $A$  — атомный вес;  $N$  — число нейтронов).

Общее число известных изотопов нерадиоактивных элементов достигает 250, а вместе с радиоактивными изотопами — около 800.

Например, у кислорода известно три изотопа:



У водорода — три изотопа:



У кадмия и теллура по 8 изотопов, а у олова их 10. В состав обыкновенной воды входит как легкий водород  $^1_1\text{H}$  (протий), так и тяжелый  $^2_1\text{D}$  (дейтерий). Вода, содержащая тяжелый водород, называется тяжелой водой. В 1 кг воды содержится 0,16 г тяжелой воды. Так как тяжелая вода при пропускании

электрического тока разлагается труднее, ее выделяют из обыкновенной воды путем длительного электролиза.

Тяжелая вода существенно отличается по своим свойствам от обычной воды (табл. 7).

Таблица 7

Некоторые константы обыкновенной и тяжелой воды

Свойства	Обыкновенная вода	Тяжелая вода
Молекулярный вес	18	20
Точка замерзания, °C	0	3,8
Точка кипения, °C	100	101,4
Плотность при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	0,9982	1,1056
Температура максимальной плотности, °C	4	11,6

В тяжелой воде соли растворяются значительно хуже, чем в обычной. Химические реакции с тяжелой водой протекают гораздо медленнее, чем с обыкновенной. В небольших концентрациях тяжелая вода стимулирует жизнь организмов, а в больших — оказывает подавляющее действие на жизнедеятельность ферментов и организмов, в результате чего растения и животные гибнут. Тяжелая вода используется для замедления нейтронов при получении атомной энергии.

Атомные веса большинства элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева представлены дробными числами. Так, атомный вес хлора 35,5 является средним весом смеси изотопов с весом 35 и 37. Количественное соотношение между изотопами каждого элемента постоянное. Например, хлор, полученный из разных соединений, всегда состоит из 75% изотопа с атомным весом 35 и 25% изотопа с атомным весом 37. Зная процентное соотношение изотопов в смеси, легко рассчитать средний атомный вес, который и отмечается в периодической системе элементов. Например, для хлора средний атомный вес может быть вычислен так:

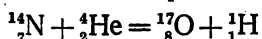
$$\frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35,5.$$

Таким образом, атомные веса элементов в периодической системе — это средние атомные веса, вычисленные на основании атомных весов изотопов этих элементов. Элементы, имеющие изотопы, т. е. разновидности атомов, называются *плеядами*.

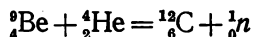
Мы видим, что атомы одного и того же элемента различаются по величине атомных весов, и, следовательно, химические свойства элементов определяются не их атомным весом, а зарядом ядра атома. Поэтому современная формулировка периодического закона гласит: *свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов*.

## 5. Превращение элементов и искусственная радиоактивность

Изучение радиоактивного распада показало, что происходящие при этом процессы превращения одних элементов в другие — не химические реакции, а внутриядерные превращения. Разгадка тайны радиоактивности дала возможность английскому физiku Резерфорду в 1919 г. впервые осуществить искусственные превращения одного элемента в другой. При бомбардировке азота ядрами гелия получался кислород и водород:



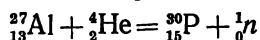
В результате бомбардировки атомов бериллия  $\alpha$ -частицами ( ${}^4_2\text{He}$ ) был выделен нейтрон:



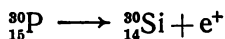
Нейтроны являются составной частью всех атомных ядер и исключительно удобны для бомбардировки атомных ядер в современной физике.

Впоследствии для облучения атомов вместо ядер гелия стали применять нейтроны. Будучи нейтральными частицами, нейтроны гораздо легче проникают в атомные ядра, поглощаются ими и тем самым вызывают образование новых ядер.

Чтобы получить источник нейтронов, достаточно смешать бромид радия с порошком бериллия. В 1933 г. Ирена Кюри (дочь Марии Склодовской-Кюри) и Фредерик Жолио-Кюри открыли искусственную радиоактивность. Подвергая бомбардировке ядрами гелия ( $\alpha$ -частицами) атомы элементов бора, магния, алюминия и др., они обнаружили, что в результате бомбардировки атомы этих элементов начинают испускать позитроны (положительно заряженные электроны), причем лучеиспускание продолжается некоторое время после того, как облучение их прекратится. Это явление можно объяснить тем, что в результате бомбардировки атомов гелионами  ${}^4\text{He}$ , т. е.  $\alpha$ -частицами, образуются новые атомы, которые являются радиоактивными и обладают определенной долговечностью. Например:



Период полураспада радиоактивного фосфора равен 3,15 мин, при этом получаются кремний и позитрон — частица с массой, равной массе электрона, и зарядом, по величине равным заряду электрона, но противоположным ему по знаку, т. е. с зарядом  $+1$ :



Так были впервые получены радиоактивные изотопы нерадиоактивных элементов. Супруги Жолио-Кюри искусственно получили неизвестные в природе изотопы различных радиоактивных элементов.

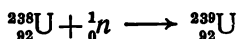
Новые близнецы природных атомов отличаются от них либо недостатком, либо избытком нейтронов.

Обычный природный фосфор  $^{31}_{15}\text{P}$  содержит в ядре 15 протонов и 16 нейтронов, искусственно полученный фосфор  $^{30}_{15}\text{P}$  содержит в ядре 15 протонов и 15 нейтронов.

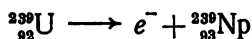
*Ядра с недостатком или избытком нейтронов по сравнению с обычными, встречающимися в природе атомными ядрами, неустойчивы. Они радиоактивны, самопроизвольно распадаются, образуя другие, устойчивые ядра.*

В 1940 г. были получены важные результаты при воздействии нейтронов на ядра тяжелых атомов, особенно урана. Были открыты четыре новых заурановых, т. е. трансурановых, элемента: нептуний  $^{93}_{93}\text{Np}$ , плутоний  $^{94}_{94}\text{Pu}$ , америций  $^{95}_{95}\text{Am}$ , кюрий  $^{96}_{96}\text{Cm}$ .

При бомбардировке  $^{238}_{92}\text{U}$  нейтронами получается изотоп  $^{239}_{92}\text{U}$ : с периодом полураспада 23 мин.

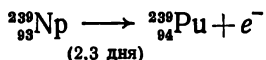


Как и другие атомные ядра с лишним нейтроном,  $^{239}_{92}\text{U}$  неустойчив; он выбрасывает из ядра  $\beta$ -частицы ( $e^-$ ), причем нейтрон внутри ядра переходит в протон. Заряд ядра повышается на единицу и получается неизвестный в природе элемент с атомным весом 239 и зарядом ядра 93, т. е. нептуний Np:

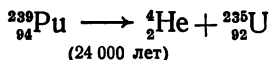


Оказалось, что в ядре нептуния соотношение между протонами и нейтронами неустойчиво.

Ядро нептуния без всякой дополнительной бомбардировки извергает из себя электрон, причем один из нейтронов переходит в протон за счет внутриядерной энергии. В результате образуется ядро еще одного нового элемента с зарядом ядра 94 и атомным весом 239, т. е. плутоний Pu:



$^{239}_{94}\text{Pu}$ , выбрасывая  $\alpha$ -частицу, переходит в изотоп урана  $^{235}_{92}\text{U}$ :



Таким образом, разгадывая тайны ядра, люди создают новые элементы, которых нет в природе.

Все эти элементы вместе с ураном, торием и протактинием образуют группу, аналогичную группе редких земель. Эта группа носит название «актиниды», так как первый ее член актиний. Все трансурановые элементы довольно неустойчивы и быстро распадаются, давая ряд радиоактивных превращений. Неустойчивостью ядер трансурановых элементов объясняется отсутствие их в природе.

В 1939 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри окончательно установили, что под воздействием замедленных нейтронов атомные ядра урана делятся, образуя осколки — ядра радиоактивных изотопов различных элементов, стоящих в середине периодической системы Д. И. Менделеева.

Атомы  $^{235}\text{U}$  под действием нейтронов делятся на два крупных осколка с зарядом атомов 56 — Ва и 36 — Кг или 57 — Ла и 35 — Вг; сумма зарядов каждой пары равна заряду ура-

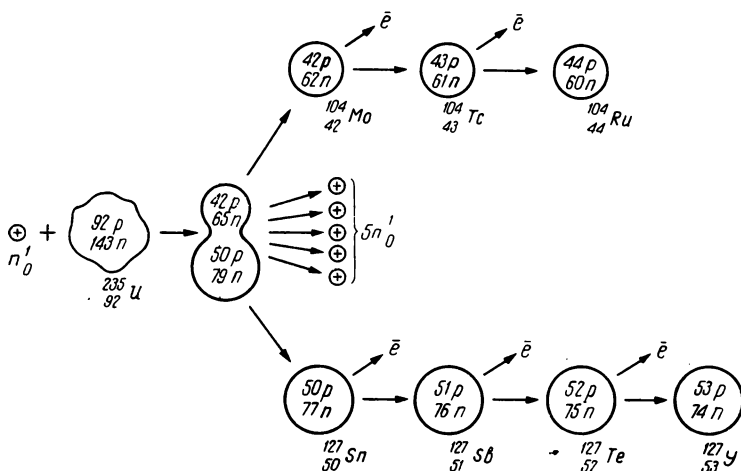


Рис. 23. Схема расщепления ядра атома урана  $^{235}\text{U}$  (p — протон; n — нейтрон).

на — 92; при этом освобождается несколько нейтронов. Деление  $\text{U}^{235}$  сопровождается выделением энергии, в миллионы раз превосходящей энергию самого лучшего топлива (рис. 23).

## 6. Применение меченых атомов

Меченые атомы явились могучим средством исследований в области науки, народного хозяйства и медицины. Так, например, в металлургической промышленности с помощью меченых атомов контролируется процесс выплавки чугуна, варки стали, сварки металлов, осуществляется контроль за толщиной проката, износом режущих инструментов и трущихся деталей машин и пр.

В биологии животных с помощью меченых атомов исследуются процессы обмена веществ в организме, обмена минеральной части в костной ткани, усвояемости пищи и др. С помощью радиоактивных изотопов кальция и фосфора было доказано, что в костях животных и человека, независимо от возраста, происходит непрерывный обмен минеральных веществ.

Большое место в практической медицине занимает радиоактивный фосфор  $^{32}\text{P}$ , который имеет период полураспада 14,3 дня. В живом организме фосфор участвует в различных обменных процессах. В частности, происходит интенсивный обмен фосфора между эритроцитами и жидкой частью крови. Если добавить к крови радиоактивный фосфор, то через некоторое время его можно обнаружить внутри эритроцитов. Количество радиоактивного фосфора, кото-

рое накапливается в эритроцитах, зависит от состояния организма. У здоровых людей в эритроциты включается около 18—20% радиоактивного фосфора. При заболевании процент включения радиоактивного фосфора в эритроцитах уменьшается. Так, например, при туберкулезе легких радиоактивного фосфора включается не более 13%, а при сердечных заболеваниях — не более 10%.

В последнее время радиоактивный фосфор в виде нерастворимой соли фосфата хрома начали применять для лечения некоторых злокачественных опухолей: рака мочевого пузыря, прямой кишки, грудной клетки. При этом радиофосфат хрома вводят непосредственно в опухоль, на которую воздействуют  $\beta$ -лучи фосфора, вызывая ее поражение. Обычно лечение радиофосфатом хрома проводится в сочетании с внешним облучением опухоли рентгеновыми лучами или  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ , а также в сочетании с хирургическим лечением.

Радиоактивный кобальт  $^{60}\text{Co}$  имеет период полураспада 5,3 года. Мощные  $\gamma$ -лучи  $^{60}\text{Co}$  используют для лечения злокачественных опухолей. До открытия искусственных радиоактивных изотопов опухоли облучали рентгеновыми лучами или  $\gamma$ -лучами препарата радия — естественного радиоактивного вещества. После получения  $^{60}\text{Co}$  радий стали применять все меньше и меньше, заменяя его  $^{60}\text{Co}$ , который имеет ряд преимуществ. Радиоактивный кобальт в настоящее время можно получать практически в любом количестве; он значительно дешевле радия;  $\gamma$ -лучи кобальта почти однородны и оказывают более щадящее действие на организм, чем лучи препарата радия.

Радиоактивный кобальт применяют для лечения злокачественных опухолей, расположенных как на поверхности тела, так и внутри организма. Для лечения опухолей, расположенных поверхностно (например, рак кожи), кобальт применяют в виде трубочек, которые прикладывают к опухоли, или в виде иглоочек, которые вкалывают в нее. Трубочки и иглоочки, содержащие  $^{60}\text{Co}$ , держат в таком положении до тех пор, пока не наступит разрушение опухоли. При этом не должна сильно страдать здоровая ткань, окружающая опухоль.

Если опухоль расположена в глубине тела (рак желудка или легкого), применяют специальные гамма-установки, содержащие радиоактивный кобальт. Такая установка создает узкий, очень мощный пучок  $\gamma$ -лучей, который направляют на то место, где располагается опухоль. Облучение не вызывает никакой боли, больные не чувствуют его.

Широко применяется в медицине радиоактивный йод  $^{131}\text{I}$ , имеющий период полураспада 8 дней. В организме человека  $^{131}\text{I}$ , подобно обычному нерадиоактивному йоду, накапливается главным образом в щитовидной железе. При этом он продолжает распадаться, испуская  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи;  $\beta$ -лучи задерживаются щитовидной железой и кожей, а  $\gamma$ -лучи свободно проходят через ткани организма и могут быть обнаружены и измерены вне его.

Радиоактивный йод применяется также при хирургическом удалении щитовидной железы, чтобы установить, полностью ли удалена железа. Если часть щитовидной железы осталась, то в ней накопится некоторое количество  $^{131}\text{I}$ , принятого больным, и  $\gamma$ -счетчик обнаружит его излучение.

Радиоактивный йод применяется не только для диагностических, но и для лечебных целей. Им лечат базедову болезнь.

Таковы основные области применения некоторых радиоактивных изотопов в медицине. С каждым годом увеличивается как количество радиоактивных изотопов, так и число методов их использования для лечебных и диагностических целей.



## ГЛАВА V

### КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Оксиды

Все неорганические соединения условно рассматриваются как состоящие из электроположительной и электроотрицательной частей. Ковалентные соединения рассматриваются с той же точки зрения. Соединения кислорода с электроположительными элементами называются *оксидами* (или окислами), например  $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$ ;  $\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ .

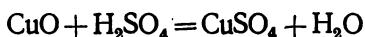
По физическим свойствам в обычных условиях оксиды могут быть твердыми ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), жидкими ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ) и газообразными ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) веществами. В большинстве случаев оксиды металлов — твердые тугоплавкие вещества, а неметаллов — газы и реже летучие жидкости или твердые вещества.

Оксиды подразделяются на следующие типы: а) основные; б) кислотные; в) амфотерные; г) индифферентные, или безразличные.

#### Основные оксиды

Основными оксидами называются такие, которым соответствуют основания. Например, оксидам  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  соответствуют основания  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . К основным оксидам относятся оксиды металлов.

Основные оксиды реагируют только с кислотами с образованием соли и воды:



Если элемент образует только один окисел, его называют просто оксидом данного элемента. Например,  $\text{CaO}$  — оксид кальция,  $\text{MgO}$  — оксид магния. Оксиды кальция и магния имеют еще и практические названия:  $\text{CaO}$  — негашеная известь,  $\text{MgO}$  — жженая магнезия. Если электроположительная часть проявляет переменную степень окисления, то в названиях соединений пользуются либо обозначениями степени окисления римскими цифрами в скобках, либо прибегают к помощи греческих числительных (1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта).

Ниже приведены примеры оксидов с переменными степенями окисления:

$\text{Cu}_2\text{O}$  — оксид меди (I), гемииоксид (полуоксид) меди (закись меди)

$\text{CuO}$  — оксид меди (II), монооксид меди (окись меди)

$\text{FeO}$  — оксид железа (II), монооксид железа (закись железа)

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  — оксид железа (III), сесквиоксид (полтораоксид) железа (окись железа)

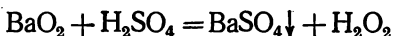
$\text{Hg}_2\text{O}$  — оксид ртути (I), геммоксид (полуоксид) ртути (закись ртути)

$\text{HgO}$  — оксид ртути (II), монооксид ртути (окись ртути)

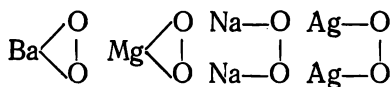
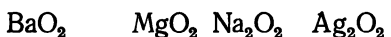
Следует запомнить, что оксиды одного и того же элемента, но в разной степени окисления, различаются по цвету, так,  $\text{Cu}_2\text{O}$  — красного, а  $\text{CuO}$  — черного цвета;  $\text{FeO}$  — черного, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — красно-бурого цвета;  $\text{Hg}_2\text{O}$  — черного, а  $\text{HgO}$  — желтого цвета.

Оксиды с общей формулой  $\text{R}_2\text{O}_3$  называются сесквиоксидами, или *полтораоксидными*, например  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Оксиды с общей формулой  $\text{RO}_2$  называются *диоксидами*.

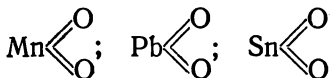
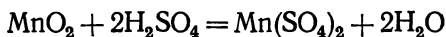
Если диоксид содержит перекисную цепочку ( $-\text{O}-\text{O}-$ ), то, реагируя с кислотой, он дает соль и пероксид водорода:



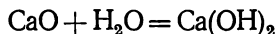
Такой диоксид называется пероксидом. Ниже приведены примеры пероксидов.



Если диоксид не содержит перекисной цепочки, то он с кислотой не образует перекиси водорода, а дает соль и воду и называется диоксидом:

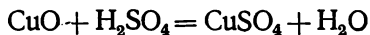


**Химические свойства основных оксидов.** 1. Основные оксиды взаимодействуют с водой с образованием щелочей:

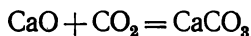


Непосредственно с водой соединяется очень небольшое число основных оксидов (оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$ , оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$ , оксид кальция  $\text{CaO}$ , оксид бария  $\text{BaO}$  и некоторые другие оксиды активных металлов). При этом образуются щелочи. Со щелочами основные оксиды не реагируют.

2. Если оксид металла образует с кислотой растворимую в воде соль, то он растворяется в кислоте, образуя соль и воду:



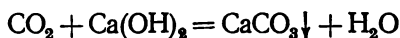
3. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли:



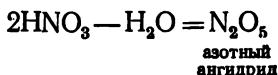
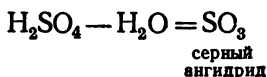
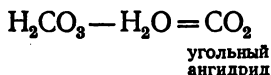
## Кислотные оксиды

Кислотными оксидами называют такие оксиды, которым соответствуют кислоты. Например, оксиду  $\text{SO}_3$  соответствует серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оксиду  $\text{N}_2\text{O}_5$  — азотная кислота  $\text{HNO}_3$ . Кислотные оксиды образуют главным образом электроотрицательные элементы (неметаллы) 4, 5, 6 и 7 групп.

Кислотные оксиды реагируют только со щелочами с образованием соли и воды:



В связи с тем что многие кислотные оксиды можно получить из кислородсодержащих кислот путем отнятия от них воды, кислотные оксиды называют ангидридами (безводными кислотными оксидами):

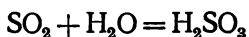


Не все кислотные оксиды являются ангидридами кислот. Так,  $\text{NO}_2$  является кислотным оксидом, но не является ангидридом какой-либо азотсодержащей кислородной кислоты.

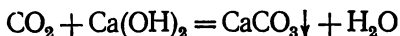
Приведем примеры кислотных оксидов:

$\text{SO}_3$ — оксид серы (VI), триоксид серы, серный ангидрид	$\text{SO}_2$ — оксид серы (IV), диоксид серы, сернистый ангидрид
$\text{N}_2\text{O}_5$ — оксид азота (V), азотный ангидрид, гемипентаоксид (полупятиоксид) азота	$\text{N}_2\text{O}_3$ — оксид азота (III), азотистый ангидрид, сесквиоксид (полутораоксид) азота
$\text{P}_2\text{O}_5$ — оксид фосфора (V), фосфорный ангидрид	$\text{P}_2\text{O}_3$ — оксид фосфора (III), фосфористый ангидрид
$\text{As}_2\text{O}_5$ — оксид мышьяка (V), мышьяковый ангидрид, гемипентаоксид мышьяка	$\text{As}_2\text{O}_3$ — оксид мышьяка (III), мышьяковистый ангидрид

**Химические свойства кислотных оксидов.** 1. Многие кислотные оксиды взаимодействуют с водой с образованием кислоты:



2. Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием соли и воды:



3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами с образованием соли:

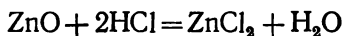


### Амфотерные оксиды (промежуточные)

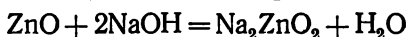
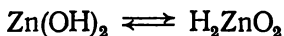
Амфотерные оксиды образуются элементами, проявляющими двойственный характер, с неярко выраженными металлическими и неметаллическими свойствами. К амфотерным оксидам относятся:  $\text{ZnO}$ ;  $\text{PbO}$ ;  $\text{SnO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{As}_2\text{O}_3$  и др.

Амфотерные оксиды, в отличие от основных и кислотных, реагируют со щелочами и кислотами и образуют соль и воду, а их гидраты проявляют свойства как кислот, так и оснований.

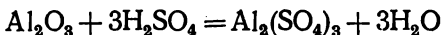
Оксид цинка  $\text{ZnO}$ , реагируя с кислотой, ведет себя как основной оксид:



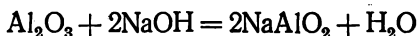
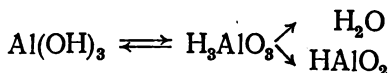
Реагируя со щелочью,  $\text{ZnO}$  ведет себя как кислотный оксид, образуя соль цинковой кислоты и воду:



Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , реагируя с кислотой, ведет себя как основной оксид:



Реагируя со щелочью,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ведет себя как кислотный оксид — получается соль метаалюминиевой кислоты  $\text{HAlO}_2$  и вода:



Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  называется *глиноземом*.

Основные, кислотные и амфотерные оксиды при взаимодействии с кислотами или щелочами образуют соли, поэтому их называют *солеобразующими*.

### Индифферентные оксиды

Индифферентными, или безразличными, оксидами называют такие, которые не проявляют ни кислотных, ни основных свойств, т. е. не образуют солей. К ним относятся  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ .

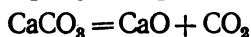
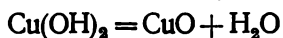
### Способы получения оксидов

Оксиды можно получать следующими способами:

1. Непосредственным соединением с кислородом:



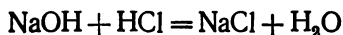
2. Косвенным путем: разложением оснований, кислот и солей:



В последнем случае получают одновременно основной и кислотный оксиды.

## 2. Основания

Основаниями (гидроксидами) называются сложные вещества, содержащие положительно заряженные ионы металла и одну или несколько гидроксильных групп:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Гидроксильная группа всегда отрицательно одновалентна ( $\text{OH}^-$ ). Количество гидроксидов определяет *кислотность основания*, т. е. способность основания нейтрализовать одну молекулу одноосновной кислоты. Нейтрализация протекает по уравнению:



Основания, содержащие в молекуле один гидроксил, называются *однокислотными*, например  $\text{NaOH}$ ; два гидроксиды — *двухкислотными*:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; три гидроксиды — *трехкислотными*:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Основаниями называются гидроксиды металлов. Следовательно, название основания образуется из слова *гидроксид* и названия соответствующего металла.

Например:  $\text{KOH}$  — гидроксид калия,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — гидроксид кальция,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — гидроксид магния. Если металл имеет переменную степень окисления и образует несколько гидроксидов, тогда к слову «гидроксид» прибавляют греческое название числительного, соответствующего количеству гидроксидов. Например:  $\text{CuOH}$  — моногидроксид меди;  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — дигидроксид меди;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — дигидроксид железа;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — тригидроксид железа. Следует запомнить, что гидроксиды, образованные одним и тем же металлом, но в разных степенях окисления, различаются по свойствам и, в частности, по цвету, так  $\text{CuOH}$  — кирпично-красного цвета, а  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — голубого цвета;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — на воздухе зеленоватого цвета, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — красно-бурого цвета.

По физическим свойствам основания — твердые кристаллические вещества, за исключением гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , называемого также нашатырным спиртом.

Растворимые в воде гидроксиды металлов называются *едкими щелочами*. К ним относятся:  $\text{LiOH}$  — едкий литий;  $\text{NaOH}$  — едкий натр (каустическая сода);  $\text{KOH}$  — едкое кали;  $\text{RbOH}$  — едкий рубидий,  $\text{CsOH}$  — едкий цезий;  $\text{FrOH}$  — едкий франций;

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  — едкий кальций (гашеная известь);  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  — едкий стронций;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — едкий барий.

Кроме того, к щелочам относится гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Остальные основания или малорастворимы в воде, или практически нерастворимы, например  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и др.

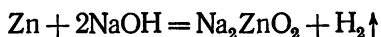
**Химические свойства щелочей.** Характерные свойства щелочей в водных растворах зависят от гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$ .

1) Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов; в их присутствии красный лакмус синеет, фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый — желтым.

2) Водные растворы щелочей разъедают ткани, особенно шерстяные, поэтому они называются едкими щелочами.

3) При нагревании щелочи омыляют жиры.

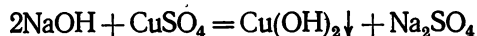
4) Простые амфотерные вещества растворяются в щелочах, образуя соль и водород:



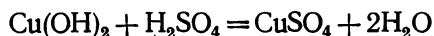
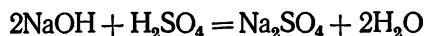
5) Щелочи реагируют с кислотными и амфотерными оксидами с образованием воды и соли:



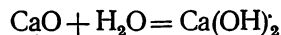
6) При действии щелочей на растворы солей, в состав которых входит металл, образующий нерастворимое в воде основание, происходит реакция обмена, в результате которой получается нерастворимое в воде основание и соль:



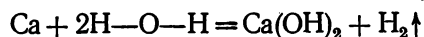
7) Основания вступают в реакцию с кислотами с образованием соли и воды;



**Способы получения щелочей и оснований.** 1. Гидратация (растворение) оксидов металлов, образующих щелочи:

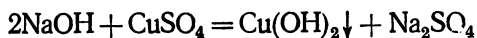


2. Разложение воды активными металлами ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ):

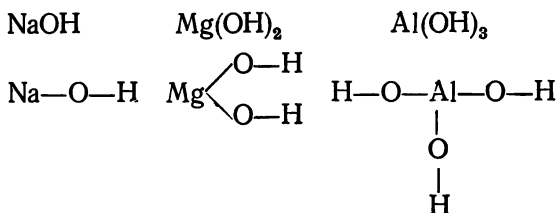


3. Общий способ получения оснований (гидроксидов металлов, нерастворимых в воде). Так как менее активные металлы не разлагают воду, а их оксиды нерастворимы в воде, основа-

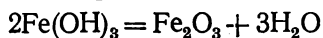
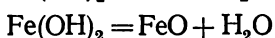
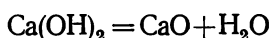
ния получают действием щелочей на растворимые соли металлов:



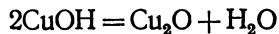
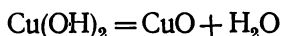
### Графические формулы оснований



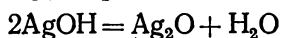
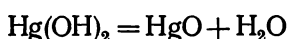
Все основания, кроме едких щелочей, при нагревании разлагаются на оксид и воду. Основания, разлагающиеся при накаливании:



Основания, разлагающиеся при легком нагревании:



Основания, не способные существовать в свободном состоянии, так как разлагаются в момент образования:



## 3. Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, содержащие в своем составе водород, способный замещаться металлами.

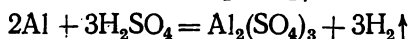
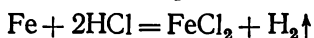
По физическим свойствам кислоты бывают твердыми веществами (борная кислота —  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ортофосфорная кислота —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и жидкими (соляная кислота —  $\text{HCl}$ , азотная кислота —  $\text{HNO}_3$ ).

**Химические свойства кислот.** Свойства кислот в водных растворах зависят от ионов  $\text{H}^+$ , поэтому в формулах кислот на первом месте пишется водород.

1. Ионы  $\text{H}^+$  изменяют окраску индикаторов; в их присутствии синий лакмус краснеет, метиловый оранжевый становится розовым, фенолфталеин не изменяет окраски.

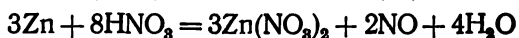
2. Водные растворы кислот кислые на вкус и разъедают ткани.

3. Взаимодействие кислот с металлами. Водные растворы некоторых кислот, например соляной  $\text{HCl}$ , серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , могут реагировать с металлами, способными вытеснять водород из кислот. К таким металлам относятся магний  $\text{Mg}$ , алюминий  $\text{Al}$ , цинк  $\text{Zn}$ , железо  $\text{Fe}$  и др. При взаимодействии соляной или серной кислоты с этими металлами получается соль и выделяется свободный водород:

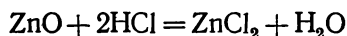
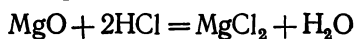


Такие металлы, как медь  $\text{Cu}$ , ртуть  $\text{Hg}$ , серебро  $\text{Ag}$ , золото  $\text{Au}$  и некоторые другие, не вытесняют водорода из кислот. Эти металлы являются менее активными, чем водород.

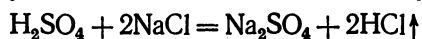
Следует запомнить, что никакие металлы, даже химически весьма активные, не вытесняют водород из азотной кислоты, так как азотная кислота тотчас же реагирует с образующимся водородом, давая воду и оксиды азота. Например, азотная кислота  $\text{HNO}_3$  растворяет цинк  $\text{Zn}$  с образованием соли — нитрата цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , оксида азота (II)  $\text{NO}$  и воды:



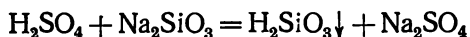
4. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



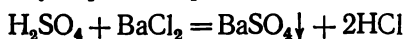
5. Взаимодействие кислот с солями. Кислоты могут реагировать с солями, если в результате реакции получается новая летучая или нерастворимая, т. е. выпадающая в осадок, кислота или новая нерастворимая соль. Например, при действии серной кислоты на хлорид натрия  $\text{NaCl}$  при нагревании получается летучая соляная кислота  $\text{HCl}$  и сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



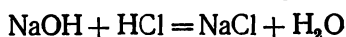
Серная кислота вытесняет также нелетучую кремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  из ее растворимых солей, например силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , причем кремниевая кислота выделяется в виде белого студенистого осадка:



Серная кислота с растворимыми солями бария образует осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  и соответствующую кислоту:



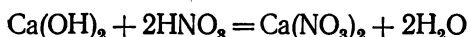
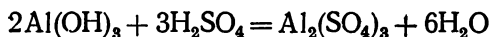
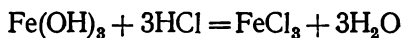
6. Общее свойство кислот — вступать в реакцию нейтрализации и давать соль и воду:





Реакция нейтрализации протекает между основаниями и кислотами. Сущность этой реакции заключается в том, что за счет гидроксильных групп оснований и водорода кислот образуется нейтральное вещество — вода.

Для обнаружения конца реакции нейтрализации применяются индикаторы.



В табл. 8 приведена классификация и номенклатура некоторых кислот.

Таблица 8

Классификация и номенклатура некоторых кислот

Бескислородные кислоты		Кислородные кислоты			
формула	название	неметалл проявляет высшую валентность		неметалл проявляет низшую валентность	
		формула	название	формула	название
HCl	Хлористоводородная кислота, соляная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Серная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Сернистая кислота
HBr	Бромистоводородная кислота	HNO <sub>3</sub>	Азотная кислота	HNO <sub>2</sub>	Азотистая кислота
HI	Иодистоводородная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Фосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Фосфористая кислота
H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Фтористоводородная кислота (плавиковая)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	Мышьяковая кислота	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	Мышьяковистая кислота
HCN	Цианистоводородная кислота (синильная)	CH <sub>3</sub> COOH	Уксусная кислота		
H <sub>2</sub> S	Сероводородная кислота				

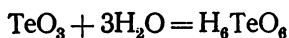
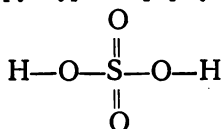
**Орто- и метакислоты.** Орто- и метакислоты отличаются друг от друга количеством атомов водорода и кислорода. Метакислоты III и IV периодов содержат на одну молекулу воды меньше, чем ортокислоты, а метакислоты V периода содержат на две молекулы воды меньше, чем ортокислоты данного периода.

Высшие оксиды неметаллов, даже принадлежащих к одной и той же группе, но к разным периодам, переходя в кислоты, могут присоединять разное число молекул воды: например, молекула оксида серы (VI), т. е. серного ангидрида, — одну, а молекула оксида теллура (VI), т. е. теллуrowого ангидрида, — три

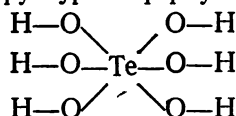
молекулы воды. Поэтому высшие кислородные кислоты, т. е. ортокислоты таких неметаллов, имеют неодинаковую форму:



структурная формула



структурная формула



Изменение формы высших кислородных ортокислот неметаллов одной и той же группы объясняется тем, что с возрастанием порядкового номера неметалла увеличивается радиус его атома, а с увеличением радиуса атом может разместить вокруг себя большее число атомов кислорода. Формулы высших кислородных кислот неметаллов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Некоторые орто- и метакислоты, образованные элементами различных групп периодической системы

Группа	Ортокислота	Метакислота
III	$\text{H}_3\text{BO}_3$ — ортоборная	$\text{HBO}_2$ — метаборная
IV	$\text{H}_4\text{SiO}_4$ — ортокремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$ — метакремниевая
V	$\text{H}_3\text{PO}_4$ — ортофосфорная	$\text{HPO}_3$ — метафосфорная
VI	$\text{H}_2\text{SO}_4$ — серная	
VII	$\text{HClO}_4$ — хлорная	

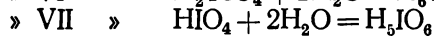
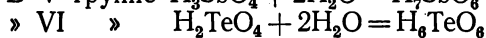
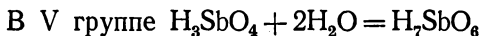
Для запоминания рекомендуется усвоить, что ортокислоты элементов, кроме III группы, содержат 4 атома кислорода, а III группы — 3 атома кислорода; атомов водорода в кислотах элементов III группы — три, IV группы — четыре, V группы — три, VI группы — два, VII группы — один.

В кислотах неметаллов 2-го периода к одному атому неметалла присоединено 3, у неметаллов 3-го и 4-го периодов — 4, а у неметаллов 5-го периода — 6 атомов кислорода. Из табл. 9 можно сделать следующие выводы:

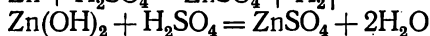
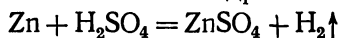
1. Во 2-м периоде только в III группе имеются орто- и метакислоты типа  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{HBO}_2$ , а для остальных групп 2-го периода, например для IV, V, известны только метакислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ .

2. В 3-м и 4-м периодах мета-кислоты IV и V групп соответствуют типу 2-го периода, например  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HPO}_3$ .

3. Сильно отличаются орто-кислоты 5-го периода в V, VI, VII группах от соответствующих орто-кислот 3-го и 4-го периодов:



**Основность кислот.** Под основностью кислот понимают число атомов водорода в кислоте, которые можно заместить на металл или связать гидроксильными группами:



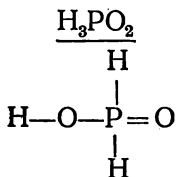
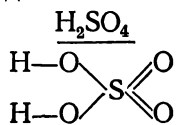
Примеры одноосновных, двухосновных и трехосновных кислот приведены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

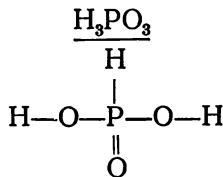
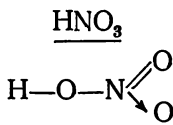
Некоторые одноосновные, двухосновные  
и трехосновные кислоты

Одноосновные	Двухосновные	Трехосновные
$\text{HNO}_3$ $\text{HCl}$ $\text{HBr}$ $\text{HI}$ $\text{HCN}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{HBO}_2$ $\text{HMnO}_4$ $\text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{SiO}_3$ $\text{H}_3\text{PO}_3$ $\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{H}_3\text{AsO}_4$

**Структурные формулы кислот.** В формулах кислот каждый атом водорода почти всегда связан с атомом кислорода. Число атомов водорода, способных замещаться на металл, определяет основность кислоты. Остальные атомы водорода связаны непосредственно с элементом:

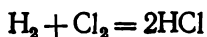


одноосновная  
фосфорноватистая  
кислота

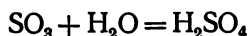


двухосновная  
фосфористая  
кислота

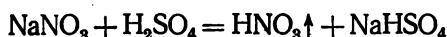
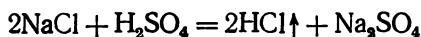
**Способы получения кислот.** 1. Соединение некоторых неметаллов с водородом и последующее растворение полученного продукта в воде. Например, при соединении хлора с водородом образуется хлористый водород, который при растворении в воде дает соляную кислоту:



2. Соединение кислотных окислов (ангидридов) с водой:



3. Взаимодействие соли с кислотой:



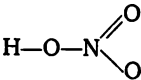
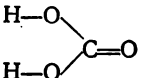
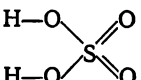
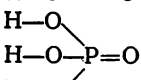
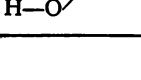


При нагревании нелетучая кислота вытесняет из солей легколетучие кислоты.

Первым способом можно получить бескислородные кислоты. Второй способ пригоден только для получения кислородных кислот. Третий способ применяется для получения как кислородных, так и бескислородных кислот. Им обычно пользуются для получения летучих или трудно растворимых кислот.

Важнейшие кислоты приведены в табл. 11.

Таблица 11

Таблица важнейших кислот и их кислотных остатков

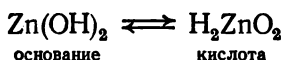
Кислота	Формула	Структурная формула кислоты	Кислотный остаток	Валентность кислотного остатка
Соляная	HCl	H—Cl	—Cl	1
Азотная	HNO <sub>3</sub>		—NO <sub>3</sub>	1
Угльная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		—HCO <sub>3</sub>	1
			=CO <sub>3</sub>	2
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		—HSO <sub>4</sub>	1
			=SO <sub>4</sub>	2
Ортофосфорная (фосфорная)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		—H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1
			=HPO <sub>4</sub>	2
			≡PO <sub>4</sub>	3

#### 4. Амфотерные гидроксиды

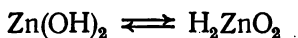
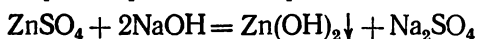
Элементы, проявляющие металлические и неметаллические свойства (Zn, Sn, Pb, Al, Cr), называются амфотерными (двойственными элементами), а их гидраты — амфотерными гидроксидами.

Амфотерные гидроксиды способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами. Как кислоты они реагируют со щелочами, как основания — с кислотами.

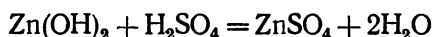
Для амфотерных гидроксидов можно написать две формулы, в одной из которых на первом месте стоит водород, а в другой — металл, связанный с гидроксидом  $\text{OH}^-$ :



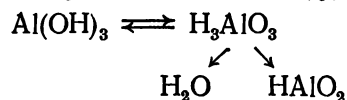
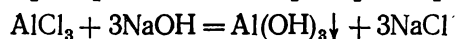
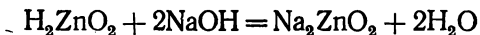
В растворе имеется равновесие между двумя соединениями:



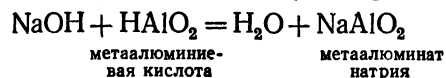
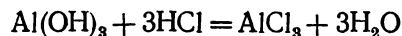
Взаимодействуя с кислотой, гидроксид цинка  $\text{Zn(OH)}_2$  ведет себя как основание:



Со щелочью гидроксид цинка ведет себя как кислота:



То же относится и к гидроксиду алюминия:

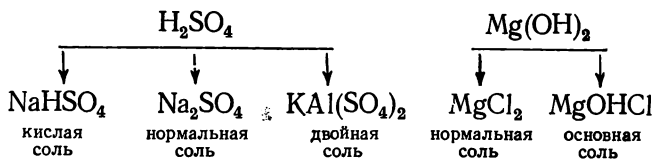


Чтобы установить, амфотерен ли гидроксид, исходят из следующего правила: если гидроксид растворяется в избытке щелочи, то он амфотерен.

#### 5. Соли

Солью называется сложное вещество, продукт полной или частичной замены водорода кислоты металлами или замены гидроксидов основания кислотным остатком. Молекула соли состоит из иона металла и кислотного остатка:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Различают следующие виды солей: *средние* (нормальные), *кислые*, *основные* и *сложные* (двойные и комплексные):



Кислые соли по составу являются продуктами неполного замещения водорода кислоты атомом металла. В составе кислой соли, кроме металла и кислотного остатка, имеется еще и водород, способный замещаться металлом, например гидрокарбонат натрия  $NaHCO_3$ , гидросульфат калия  $KHSO_4$ .

Молекулы основных солей, кроме атомов металла и кислотного остатка, содержат одну или несколько гидроксильных групп.

Например, основной хлорид магния  $MgOHCl$ .

Средними солями называются соли, в состав которых входят атом металла и кислотный остаток, например карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , сульфат калия  $K_2SO_4$ , нитрат висмута  $Bi(NO_3)_3$ .

Двойными называются соли, в состав которых входят два различных атома металла и один кислотный остаток. Например, алюминиевые квасцы  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , натрия и калия карбонат  $KNaCO_3$ .

**Номенклатура солей.** Все неорганические соединения условно рассматриваются как состоящие из электроположительной и электроотрицательной частей. Ковалентные соединения условно рассматриваются с той же точки зрения. Давая соли наименование, сначала называют кислотный остаток (анион), а затем металл (катион), например хлорид натрия  $NaCl$ , сульфат калия  $K_2SO_4$  и т. д.

В Государственной фармакопее X издания принята международная номенклатура, по которой при наименовании солей вначале называют металл (катион), а затем кислотный остаток (анион).

Все соли каждой кислоты имеют общее название, которое производится от латинского названия кислоты или образующего ее неметалла. Например, все соли серной кислоты называются сульфатами.

Для названия солей бескислородных кислот по кислотным остаткам характерно окончание *-ид*: вначале называют неметалл с окончанием *-ид*, а затем добавляют название металла в родительном падеже:

$NaCl$  — хлорид натрия  
 $NaI$  — иодид натрия  
 $Na_2S$  — сульфид натрия

$KCN$  — цианид калия  
 $KSCN$  — роданид калия  
 $Na_2F_2$  — фторид натрия и т. д.

Если металл проявляет переменную степень окисления, то римскими цифрами в скобках указывают его степень окисления.

$\text{FeCl}_3$  — хлорид железа (III)

$\text{FeCl}_2$  — хлорид железа (II)

$\text{CuCl}_2$  — хлорид меди (II)

$\text{CuCl}$  — хлорид меди (I)

Для солей кислородсодержащих кислот названия вытекают из латинского названия кислот. При высшей степени окисления неметалла названия солей имеют окончание *-ат*, при низшей *-ит*.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  — сульфат натрия

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  — карбонат натрия

$\text{NaNO}_3$  — нитрат натрия

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  — сульфит натрия

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  — фосфат натрия

$\text{NaNO}_2$  — нитрит натрия

$\text{Na}_3\text{AsO}_4$  — арсенат натрия

$\text{Na}_3\text{PO}_3$  — фосфит натрия

$\text{KMnO}_4$  — перманганат калия

$\text{Na}_3\text{AsO}_3$  — арсенит натрия

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  — метасиликат натрия

$\text{K}_2\text{MnO}_4$  — манганат калия

Если металл проявляет переменную степень окисления, то после названия металла в скобках римскими цифрами указывают степень окисления металла, например:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  — сульфат железа (III)

$\text{FeSO}_4$  — сульфат железа (II)

При наименовании кислых солей наличие водорода отмечается вставкой в название соли приставки *гидро-*, а число атомов водорода указывают посредством греческих числительных:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — (моно) гидрофосфат натрия

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — дигидрофосфат натрия

$\text{NaHSO}_4$  — гидросульфат натрия

$\text{NaHCO}_3$  — гидрокарбонат натрия

$\text{NaHS}$  — гидросульфид натрия

При наименовании основных солей гидроксил, как компонент электроотрицательной части основных солей, обозначается приставкой *гидроксо-*:

$\text{BiOHCl}_2$  — гидроксохлорид висмута или одноосновной хлорид висмута

$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  — дигидроксонитрат висмута или двухосновной нитрат висмута

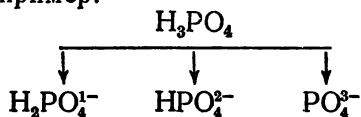
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  — дигидроксохлорид железа (III) или двухосновной хлорид железа (III)

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  — гидроксокарбонат меди (II) или основной карбонат меди (II)

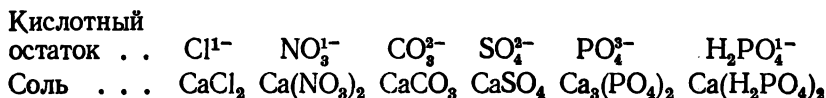
Иногда, кроме указанных выше химических названий, пользуются старыми техническими названиями некоторых солей. Так, например, соли азотной кислоты и металлов натрия, калия, кальция —  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  — называются селитрами, соли серной кислоты  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и др. — купоросами, соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — содой, соль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — поташом,  $\text{NaHCO}_3$  — пищевой содой и т. п.

**Составление эмпирических формул солей.** Валентность кислотного остатка определяют вычитанием числа атомов водо-

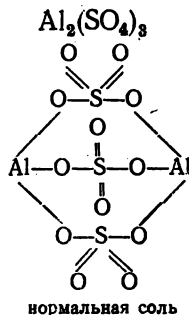
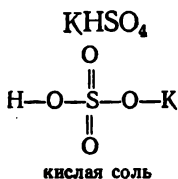
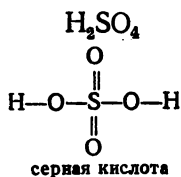
рода, входящих в кислотный остаток, из основности кислоты, например:



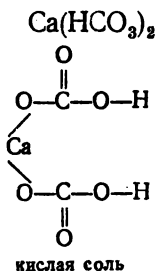
Например, составим формулы солей кальция со следующими кислотными остатками:



**Графические формулы солей.** Графические формулы нормальных и кислых солей можно составить, исходя из графических формул соответствующих кислот, заменяя химические символы водорода символами металла:



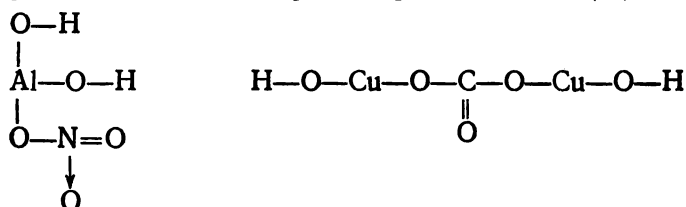
При написании графических формул кислых солей следует оставить в каждой молекуле кислоты столько атомов водорода, сколько их содержится в кислотном остатке:





При составлении графических формул основных солей следует исходить из того, что металлы со степенями окисления 2 и 3, входящие в их состав, частью валентностей присоединяют гидроксильные группы, а остальные валентности их идут на замещение атомов водорода в кислоте.

Для примера приводим графические формулы основного нитрата алюминия и гидрокарбоната меди (II):



**Ряд напряжения металлов.** В 1865 г. одним из крупнейших русских ученых акад. Н. Н. Бекетовым была изучена способность металлов вытеснять из солей другие металлы. Если в раствор сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4$  опустить железную пластинку, то через некоторое время на поверхности железной пластинки выделится слой меди, а эквивалентная часть железа перейдет в раствор, образуя соль — сульфат железа (II).



Медь из растворов ее солей можно вытеснить такими металлами, как магний Mg, цинк Zn и другими металлами, более активными, чем медь. Такими же металлами, как ртуть Hg, серебро Ag, золото Au, медь не вытесняется из раствора солей. Эти металлы менее активны, чем медь, они труднее теряют свои валентные электроны.

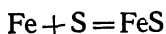
Н. Н. Бекетов, действуя газообразным водородом под давлением на растворы солей ртути и серебра, установил, что при этом водород, так же как и некоторые металлы, вытесняет ртуть и серебро из их солей.

Располагая металлы, а также водород по их способности вытеснять друг друга из растворов солей (по их убывающей химической активности), Н. Н. Бекетов составил ряд, который он назвал *«вытеснительным рядом металлов»*. В этом ряду каждый металл, стоящий слева, может вытеснить из растворов солей каждый металл, стоящий справа. Металлы, расположенные левее водорода, вытесняют водород из кислот; металлы, расположенные правее водорода, не вытесняют водород из кислот.

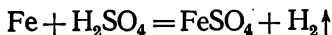
В настоящее время *«вытеснительный ряд металлов»* называют *рядом напряжения*, или *рядом активности металлов*. Металлы расположены в нем по легкости отдачи электронов.

Ряд напряжений в сокращенном виде: Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

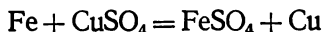
**Способы получения средних солей. 1. Взаимодействие металла с неметаллом:**



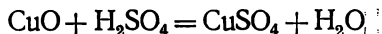
2. Взаимодействие активного металла с кислотой:



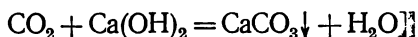
3. Взаимодействие металла с солью менее активного металла (см. ряд напряжений металлов):



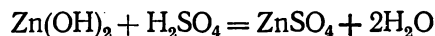
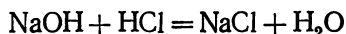
4. Взаимодействие оксида металла с кислотой:



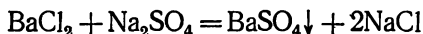
5. Взаимодействие ангидрида со щелочью:



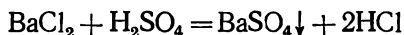
6. Взаимодействие кислоты с основанием или амфотерным гидроксидом (реакция нейтрализации):



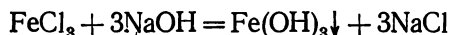
7. Взаимодействие двух растворимых солей:



8. Взаимодействие соли с кислотой:

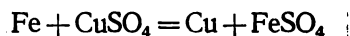


9. Взаимодействие растворимой соли со щелочью с образованием нерастворимого в воде основания.

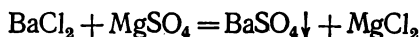


Практически с помощью последних реакций (7, 8 и 9) можно получить новую соль только в том случае, если одна из образующихся солей нерастворима (и, таким образом, может быть отделена от второй соли) или если один из продуктов реакции выделяется в газообразном состоянии.

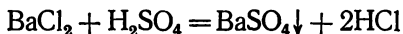
**Химические свойства солей. 1. Взаимодействие металла с солью менее активного металла (см. Ряд напряжений металлов):**



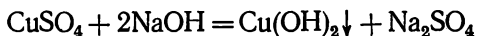
2. Взаимодействие двух растворимых солей (если в осадок выпадает одна из образовавшихся солей):



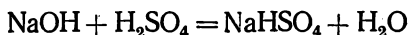
3. Взаимодействие соли с кислотой (если в осадок выпадает одна из образовавшихся солей):



4. Взаимодействие растворимой соли со щелочью (если образуется нерастворимое в воде основание):



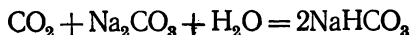
**Кислые соли** могут быть получены; 1) При взаимодействии основания с избытком кислоты:



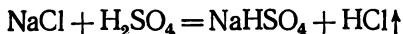
2) При взаимодействии нормальной соли с кислотой, кислотный остаток которой входит в состав соли:



3) При взаимодействии ангидрида, взятого в избытке, со щелочью или с солью:



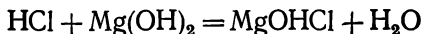
4) При получении соляной кислоты при низкой температуре ( $450^\circ\text{C}$ ) образуется кислая соль:



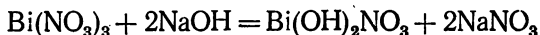
при высокой температуре ( $700^\circ\text{C}$ ) образуется средняя соль.

**Основные соли** могут быть получены:

1) При взаимодействии кислоты с избытком основания:

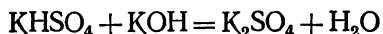


2) При взаимодействии нормальной соли со щелочью:

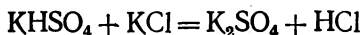


**Превращение кислых и основных солей в средние** происходит в следующих случаях:

1) При взаимодействии кислой соли с гидроксидом того же металла:



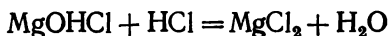
2) При взаимодействии кислой соли с солью другой кислоты того же металла:



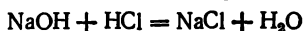
3) При нагревании кислых солей:



4) При взаимодействии основной соли с кислотой:



**Задача 1.** Какая будет реакция раствора, если к раствору, содержащему 1 г соляной кислоты, прилили раствор, содержащий 1 г гидроксида натрия?



**Решение.** Определяем, сколько грамм-молекул в 1 г соляной кислоты и 1 г гидроксида натрия:

$$\frac{1}{36,5} = 0,027 \text{ грамм-молекулы HCl}$$

$$\frac{1}{40} = 0,025 \text{ грамм-молекулы NaOH.}$$

Так как кислоты больше, чем щелочи, на 0,002 моля, то в растворе избыток кислоты и среда кислая.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Как классифицируются оксиды? Дайте определение и приведите примеры. Подтвердите их химическими уравнениями реакций.

2. Какая будет среда, если к 500 г раствора серной кислоты добавили раствор, содержащий 20 г едкого натра?

3. Сколько потребуется миллилитров 20% раствора гидроксида натрия с плотностью 1,22 г/см<sup>3</sup> для растворения 8 г оксида цинка?

4. Какие гидроксиды соответствуют оксидам MnO и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>? Приведите формулы и названия этих оснований. Охарактеризуйте устойчивость класса оснований к нагреванию.

5. Назовите орто- и мета-кислоты элементов второго и четвертого периодов и напишите их структурные формулы.

6. Какой тип соли получится, если к раствору, содержащему 98 г серной кислоты, добавили раствор, содержащий 56 г KOH?

7. Какие гидроксиды называются амфотерными и как доказать их амфотерный характер?

8. Имеется 54 г смеси, в которой содержится 50% по весу оксида алюминия. Сколько граммов соляной кислоты пойдет на растворение оксида алюминия?

9. Напишите графическую формулу кальцинированной соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и вычислите процентное содержание (по весу) натрия.

10. Напишите химические уравнения реакций получения средних или нормальных солей.

## ГЛАВА VI

### ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ко второй половине XIX века были известны 54 химических элемента, изучены их свойства, а также свойства ряда химических соединений, образуемых этими элементами.

В отличие от своих предшественников, Д. И. Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое. «...По смыслу всех точных сведений о явлениях природы, — писал он, — масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой»<sup>1</sup>. Взяв за основу атомный вес и руководствуясь методом сравнительного изучения элементов, Менделеев открыл периодический закон, естественным следствием которого явилась периодическая система, блестяще разрешавшая проблемы научной классификации химических элементов и сыгравшая очень важную роль в изучении свойств химических элементов в дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Гениальный русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев родился в Сибири, в г. Тобольске 8 февраля 1834 г. в семье директора гимназии. По окончании Тобольской гимназии он поступил в Петербургский педагогический институт, который закончил с золотой медалью. В 1859 г. Д. И. Менделеев защитил магистерскую диссертацию. В 1863 г. он был избран профессором Петербургского технологического института, в 1865 г. защитил диссертацию на степень доктора химии и в 1866 г. перешел в Петербургский университет, в котором в течение 23 лет проводил большую научную и педагогическую работу. В конце своей жизни он работал в качестве хранителя (управляющего) Главной палаты мер и весов.

Умер Д. И. Менделеев в 1907 г.

Величайшим научным достижением Д. И. Менделеева явилось создание периодической системы химических элементов, открытие одного из основных законов химии — периодического закона. Среди многочисленных работ по химии, физической химии, физике и геофизике, а также по вопросам промышленности и экономики особое место занимает его выдающийся труд «Основы химии», в котором впервые неорганическая химия была изложена с позиций периодического закона.

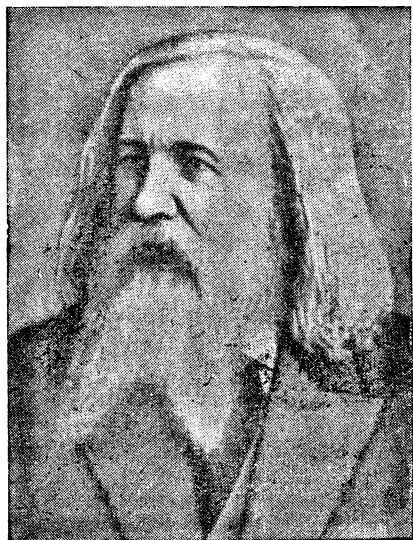
#### 1. Периодический закон

Для выяснения зависимости свойств элементов от массы их атомов Д. И. Менделеев составил для каждого химического элемента отдельные карточки, на которых были написаны хими-

---

<sup>1</sup> Менделеев Д. И. Основы химии. Т. II. М., Госхимиздат, 1947, с. 80.

ческий знак элемента и все его важнейшие свойства: атомный вес, валентность, формулы важнейших соединений, активность в соединениях с кислородом и водородом. Д. И. Менделеев расположил эти карточки в один ряд по возрастающему атомному весу. Пользуясь методом сравнительного изучения свойств элементов, он заметил, что с увеличением атомного веса металличе-



Д. И. Менделеев  
(1834—1907).

ческие свойства элементов убывают, а неметаллические — возрастают. Но нарастание неметаллических свойств у элементов происходит не на протяжении всего ряда, включающего все химические элементы, а только в пределах определенного числа элементов, а затем изменение свойств элементов периодически повторяется.

Чтобы проследить эту закономерность, познакомимся со свойствами нескольких элементов, расположив их в один ряд по возрастанию их атомных весов (табл. 12).

**Литий** — одновалентный металл, очень активен; разлагает воду с образованием сильной щелочи  $\text{LiOH}$ ; отрицательных ионов не образует.

**Бериллий** — двухвалентный металл, менее активен по сравнению с литием; с водой не взаимодействует и ее не разлагает. Гидроксид бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$  практически нерастворим в воде.

**Бор** — трехвалентный амфотерный элемент, проявляющий преимущественно неметаллические свойства; его кислородное соединение  $\text{B}_2\text{O}_3$  представляет собой борный ангидрид, гидратное соединение которого является слабой борной кислотой  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Углерод** — неметалл; в соединениях проявляет положительную степень окисления +4 и отрицательную степень окисления —4; с кислородом образует угольный ангидрид  $\text{CO}_2$ , которому соответствует слабая и непрочная угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**Азот** — типичный неметалл, газообразное вещество; в соединениях может проявлять положительную степень окисления, равную пяти, и отрицательную, равную трем; образует довольно прочную и сильную азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ .

**Кислород** — очень активный неметалл, в соединениях бывает двухвалентным, легко соединяется с водородом.

Таблица 12

## Изменение свойств химических элементов в ряду литий—калий

Порядковый номер элемента	Элемент	Название	Атомный вес	Степень окисления	
				положительная	отрицательная
1	H				
2	He				
3	Li	Литий	6,939	1	
4	Be	Бериллий	9,0122	2	
5	B	Бор	10,811	3	
6	C	Углерод	12,01115	4	4
7	N	Азот	14,0067	5	3
8	O	Кислород	15,9994		2
9	F	Фтор	18,9984		1
10	Ne	Неон	20,183		0
11	Na	Натрий	22,9898	1	
12	Mg	Магний	24,312	2	
13	Al	Алюминий	26,9815	3	
14	Si	Кремний	28,086	4	4
15	P	Фосфор	30,9738	5	3
16	S	Сера	32,064	6	2
17	Cl	Хлор	35,453	7	1
18	Ar	Аргон	39,948	0	
19	K	Калий	39,102	1	

**Фтор** — самый энергичный из всех неметаллов; в соединениях проявляет лишь отрицательную степень окисления, равную единице, с водородом соединяется при любых условиях со взрывом.

**Неон** — инертный газ.

В рассмотренном нами ряде элементов металлические свойства, ярко выраженные у лития, с возрастанием атомного веса элементов постепенно ослабевают и одновременно с этим идет нарастание неметаллических свойств, которые особенно ярко проявляются у фтора. Степень окисления элементов этого ряда также закономерно изменяется; положительная последовательно возрастает на единицу от +1 (у лития) до +5 (у азота), а отрицательная последовательно понижается от —4 (у углерода) до —1 (у фтора).

Период заканчивается инертным газом — неоном.

В следующих элементах ряда подобный ход изменения свойств повторяется.

**Натрий** — одновалентный металл; аналогичен литию, но еще более активен: разлагает воду с образованием еще более сильной щелочи.

**Магний** — двухвалентный металл; аналогичен бериллию; активнее бериллия, но менее активен по сравнению с натрием.

**Алюминий** — трехвалентный амфотерный элемент, проявляет преимущественно металлические свойства; его кислородное соединение  $Al_2O_3$  — оксид алюминия; гидроксид алюминия

Таблица 13  
Изменение некоторых свойств элементов второго и третьего периодов с увеличением атомного веса

Группа элементов								
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Li 6,939	Be 9,0122	B 10,811	C 12,01115	N 14,0067	O 15,9994	F 18,9984	Ne 20,183	Химический знак Атомный вес
Na 22,9898	Mg 24,312	Al 26,9815	Si 28,086	P 30,9738	S 32,064	Cl 35,453	Ar 39,948	
+1	+2	+3	+4 -4	+5 -3	+6 -2	+7 -1	0	
Изменение металлических и неметаллических свойств								
Металлы		Амфотерные элементы		Неметаллы				
Усиление неметаллических свойств								
$\underbrace{R_2O \quad RO}_{\text{основные}}$		$R_2O_3$	$\underbrace{RO_2 \quad R_2O_5 \quad RO_3}_{\text{амфотерные}}$	$\underbrace{R_2O_5 \quad R_2O_6 \quad RO_3}_{\text{кислотные}}$	$R_2O_7$			
Усиление кислотных свойств								
$RH_4$			$RH_3$	$H_2R$	$HR$			
Формула летучего водородного соединения								



$\text{Al}(\text{OH})_3$  представляет собой нерастворимое основание, но его можно рассматривать и как алюминиевую кислоту  $\text{H}_3\text{AlO}_3$ , аналогичную борной кислоте.

**Кремний** — неметалл; в соединениях бывает четырехвалентным; с кислородом образует кремниевый ангидрид  $\text{SiO}_2$ , гидратные соединения которого представляют собой слабую и непрочную метакремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и ортокремниевую  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

**Фосфор** — типичный неметалл; в соединениях проявляет степени окисления  $+5$  и  $-3$ ; образует довольно прочную средней силы ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Сера** — типичный неметалл; в соединениях проявляет степени окисления  $+6$  и  $-2$ ; образует довольно прочную сильную серную кислоту.

**Хлор** — очень активный неметалл; в соединениях проявляет степени окисления  $+7$  и  $-1$ ; аналогичен фтору, но менее активен (с водородом соединяется со взрывом только при сильном нагревании или под влиянием прямого солнечного света).

**Аргон** — инертный газ.

В ряду этих 8 элементов наблюдается та же закономерность: с возрастанием атомного веса металлические свойства, ярко выраженные у натрия, постепенно убывают и одновременно с этим нарастают неметаллические свойства, которые особенно ярко проявляются у хлора; степень окисления, так же как и в первом ряду элементов, последовательно повышается на единицу от  $+1$  (у натрия) до  $+7$  (у хлора), а отрицательная последовательно понижается от  $-4$  (у кремния) до  $-1$  (у хлора). Этот ряд элементов, так же как и предыдущий, заканчивается инертным газом.

Таким образом, можно видеть, что свойства элементов периодически изменяются в зависимости от атомного веса (см. табл. 13).

Эту закономерность — периодическое изменение свойств элементов в зависимости от их атомных весов — Д. И. Менделеев назвал периодическим законом и дал ему следующую формулировку: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

## 2. Закон Мозли и периодический закон

В 1913 г. Мозли открыл закон, сущность которого заключалась в том, что величина зарядов ядер атомов последовательно возрастает от элемента к элементу на единицу.

Заряд ядра водорода равен 1, гелия 2, лития 3, бериллия 4 и т. д. Заряд ядра равен порядковому номеру элемента. Порядковый номер показывает заряд ядра и число электронов в атоме элемента. Заряд ядра является основным свойством элементов, обуславливающим остальные свойства. В связи с открытием

закона Мозли закон Д. И. Менделеева теперь формулируется иначе: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.*

При составлении периодической таблицы Д. И. Менделеев поставил аргон перед калием, кобальт перед никелем, теллур перед иодом, несмотря на то что атомный вес калия меньше, чем аргона, никеля меньше, чем кобальта, и иода меньше, чем теллура, хотя такое положение этих элементов противоречило формулировке периодического закона.

Открытый Мозли закон подтвердил правильность установленного Д. И. Менделеевым положения этих элементов в таблице, так как заряд ядра аргона меньше, чем заряд ядра калия, кобальта — меньше, чем никеля, теллура — меньше, чем иода.

### **3. Заполнение электронных уровней атомов элементов периодической системы**

Рассмотрим строение атомов в связи с положением элементов в периодической таблице Менделеева.

В главе III («Строение атома. Валентность») подробно излагались вопросы, связанные с энергетическим состоянием атома, указывалось на то, что из всех возможных состояний электрон переходит в то, которому соответствует наименьшая энергия. Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором располагается элемент. Показано, что наибольшее количество электронов на каждом энергетическом уровне выражается формулой  $2n^2$ , где  $n$  — порядковый номер уровня, начиная счет от ядра атома. Так, максимальное число электронов на первом уровне  $2 \cdot 1^2 = 2$ , на втором —  $2 \cdot 2^2 = 8$ , на третьем —  $2 \cdot 3^2 = 18$ , на четвертом —  $2 \cdot 4^2 = 32$  и т. д.

Число электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне в атомах элементов, располагающихся в порядке увеличения порядкового номера, периодически повторяется (см. табл. 14).

Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера объясняется периодическим изменением строения их атомов, а именно числа электронов на их внешних энергетических уровнях.

### **4. Периодическая система химических элементов. Размещение элементов в малых и больших периодах**

Основываясь на периодическом законе, Д. И. Менделеев составил таблицу, которая получила название периодической системы химических элементов (см. передний форзац) (краткопериодный вариант).

Д. И. Менделеев разместил сходные по свойствам элементы друг под другом: натрий — под литием, магний — под бериллием, алюминий — под бором и т. д. Горизонтальные ряды элементов получили название периодов, а вертикальные — групп.

**Малые и большие периоды периодической системы.** Периоды включают химические элементы, располагающиеся в порядке увеличения заряда ядра (порядкового номера), с одинаковым числом электронных уровней в атомах.

Период начинается элементом, в атоме которого на внешнем энергетическом уровне находится один  $s$ -электрон (атомы водорода и щелочных металлов), и заканчивается инертным газом, в атоме которого на внешнем энергетическом уровне имеется восемь электронов ( $s^2p^6$ ). Исключением является первый период, заканчивающийся гелием, у которого на первом энергетическом уровне находится два  $s$ -электрона, и седьмой период, незаконченный.

Периоды подразделяются на *малые* и *большие*. Малые периоды (их всего три) состоят из одного ряда. В первом периоде 2 элемента, во втором и в третьем — по 8 элементов (см. табл. 14).

Таблица 14

Расположение электронов в атомах элементов первого, второго и третьего периодов

Порядковый номер	Химический знак элемента	Расположение электронов по уровням			Электронная конфигурация				
		1	2	3					
1	H	1			1s				
2	He	2			1s <sup>2</sup>				
3	Li	2	1		1s <sup>2</sup>	2s			
4	Be	2	2		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>			
5	B	2	3		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p		
6	C	2	4		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>2</sup>		
7	N	2	5		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>3</sup>		
8	O	2	6		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>4</sup>		
9	F	2	7		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>5</sup>		
10	Ne	2	8		1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>		
11	Na	2	8	1	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s	
12	Mg	2	8	2	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	
13	Al	2	8	3	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p
14	Si	2	8	4	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>2</sup>
15	P	2	8	5	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>3</sup>
16	S	2	8	6	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>4</sup>
17	Cl	2	8	7	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>5</sup>
18	Ar	2	8	8	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup>	3p <sup>6</sup>

Большие периоды (их четыре) состоят из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего). В четвертом периоде 18 элементов, в пятом — 18, в шестом — 32 элемента. В седьмом

(незавершенном) — 18 элементов с искусственно полученными. 104-й элемент — курчатовий — открыт в СССР.

Четвертый и другие следующие за ним периоды являются большими периодами, и заполнение энергетических уровней в них происходит не так просто, как в первых трех периодах.

В четвертом и пятом периодах между  $s$ -электронами внешнего уровня и  $p$ -подуровнем предыдущего уровня происходит «достройка»  $d$ -подуровня, на котором максимально могут разместиться 10 электронов, а это приводит к увеличению в четвертом и пятом периодах числа элементов до 18.

Четвертый период начинается с калия, у которого, как и у следующего за ним кальция, заполняется четвертый энергетический уровень. Электронная конфигурация атома калия может быть представлена следующим образом:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , а для атома кальция:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

У следующего за кальцием элемента скандия начинается достройка третьего, предыдущего, уровня энергии, т. е. формирование  $3d$ -подуровня ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ ). Эта достройка заканчивается у цинка. После цинка вплоть до инертного газа криптона продолжается заполнение четвертого энергетического уровня ( $4p$ -подуровня).

Таким образом, за первым периодом, состоящим из двух элементов, и двумя малыми периодами, включающими по 8 элементов, следует четвертый большой период, содержащий 18 элементов. Заполнение энергетических уровней у последующих 18 элементов ( $Rb—Xe$ ) пятого периода аналогично заполнению у рассмотренных 18 элементов четвертого периода ( $K—Kr$ ): после  $Rb$  ( $5s^1$ ) и  $Sr$  ( $5s^2$ ) у десяти элементов  $Y(4d^1 5s^2)—Cd(4d^{10} 5s^2)$  заполняется  $4d$ -подуровень, а у элементов, следующих за кадмием, электроны занимают  $p$ -подуровень пятого уровня, хотя свободен подуровень  $4f$ .

Из рассмотренного ясно, в чем заключается различие в электронных конфигурациях атомов элементов главных и побочных подгрупп периодической системы, так называемых «переходных элементов».

Как уже указывалось, начиная со скандия в четвертом периоде и с иттрия в пятом периоде идет заполнение электронами предпоследнего энергетического уровня (третьего и четвертого соответственно). На внешнем энергетическом уровне в атомах этих элементов и следующих за ними не больше двух электронов, что определяет их металлические свойства. Лишь после заполнения электронами  $3d$ - и  $4d$ -подуровней (в атомах элементов цинка и кадмия, соответственно) увеличивается число электронов на последнем энергетическом уровне, что обуславливает постепенное усиление неметаллических свойств.

В шестом и седьмом периодах имеет место «достраивание» не только  $d$ -, но и  $f$ -подуровня (более глубокого, третьего от внешнего энергетического уровня), на котором могут разме-

ститься 14 электронов и, таким образом, происходит удлинение периода до 32 элементов. Так, у атомов элементов начала шестого периода следующая электронная конфигурация<sup>1</sup>: Cs( $6s^1$ ), La( $5d^1 6s^2$ ), а от Ce( $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ) до Lu( $4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ) электроны поступают в недостроенный ранее более глубокий третий энергетический уровень на подуровень  $f$ . Эти четырнадцать редкоземельных элементов с чрезвычайно близкими химическими свойствами с порядковыми номерами от 58 до 71 выделяют из таблицы в виде отдельного ряда (семейство лантанидов). То, что казалось прежде (в период их открытия) исключением, вытекает с необходимой закономерностью из строения атома.

После лутетия от Hf( $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$ ) до Au( $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ ) заканчивается заполнение  $5d$ -подуровня, а начиная от Hg и кончая Rn продолжается достройка шестого энергетического уровня. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Заполнение энергетических уровней электронами в атомах элементов седьмого периода происходит аналогично тому, как это имело место в шестом периоде, а именно за  $7s^1$  (элементы Fr, Ra) начинается декада Ac( $6d^1 7s^2$ ), которая прерывается «вклиниванием» 14 актинидов от тория Th( $6d^2 7s^2$ ) до лоуренсия Lr( $5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ ). После них возобновляется заполнение  $6d$ -подуровня, но пока известен лишь один элемент — курчатовий ( $Z=104$ ). Следовательно, седьмой период не завершен.

Особенности электронных конфигураций атомов актинидов (образование  $5f$ -подуровня) приводят к тому, что эти элементы, как и лантаниды, образуют отдельное семейство, выделяемое из таблицы в виде отдельного ряда. В клеточном варианте длинно-периодной формы периодической системы элементов Д. И. Менделеева (приведена на заднем форзаце) учтена тонкая структура электронных подуровней атомов. В этой таблице периодической системы по горизонтали расположены периоды, а по вертикали — группы аналогов.

В системе 7 периодов, обозначенных слева арабскими цифрами, они содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 и 18 элементов. Начиная с 4-го периода, символы элементов, в атомах которых имеет место одиночный «проскок» электронов, подчеркнуты одной линейкой, символ палладия ( $Z=46$ ) — двумя линейками (двойной проскок).

В системе 32 группы аналогов (вертикальное направление). Каждая группа состоит из элементов, атомы которых имеют подобное строение электронных оболочек. Электронные аналоги являются химическими аналогами. Группы аналогов обозначены римскими цифрами и буквами А и В. Буквой А обозначены группы тех элементов, в атомах которых заполняются электро-

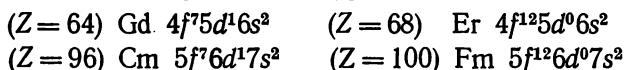
<sup>1</sup> Далее приводится не полная электронная конфигурация атомов, а рассматриваются только три последних энергетических уровня.

нами *s*- и *p*-подуровни внешнего энергетического уровня. Такие элементы называют *s*- и *p*-элементами.

Номер А-группы совпадает с числом внешних электронов в атомах. Исключение составляют водород и гелий, имеющие на внешнем энергетическом уровне соответственно один и два *s*-электрона; хотя водород и гелий являются *s*-элементами, но по совокупности свойств они помещены в группах VIIA и VIIIA (отсутствие в атоме водорода внутренних электронных уровней отличает его по ряду свойств от галогенов). Номер группы совпадает также с валентностью элементов в возбужденном состоянии (кроме фтора и кислорода).

Группы *d*-элементов обозначены римскими цифрами с буквой В: IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB и IIB, кроме групп кобальта и никеля. В группах В также номер совпадает с числом валентных электронов в возбужденном состоянии. Исключение составляют элементы группы IB, для которых номер указывает число внешних электронов (максимальная валентность их равна 3). Только у элементов IIB (Zn—Cd—Hg) валентность осуществляется за счет двух *s*-электронов внешнего энергетического уровня. У элементов всех остальных групп валентность осуществляется не только внешними *s*-электронами, но и электронами внутреннего *d*-подуровня. Например, максимальная валентность марганца, равная 7, осуществляется за счет двух внешних *s*- и пяти *d*-электронов внутреннего подуровня ( $3d^5 4s^2$ ).

Особое положение в системе занимают *f*-элементы, представленные двумя семействами: семейством 4*f*-элементов, названных *лантанидами* ( $Z = 58—71$ ), и семейством 5*f*-элементов, названных *актинидами* ( $Z = 90—103$ ). Расположенные в одних и тех же вертикальных колонках, они по отношению друг к другу являются *аналогами*. Эта аналогия вытекает из сравнения трех последних электронных подуровней их атомов:



## 5. Уменьшение металлических свойств элементов в периодах с увеличением заряда ядра атома

Уменьшение металлических свойств обусловлено уменьшением способности атомов терять электроны.

Уменьшение металлических свойств в периодах объясняется увеличением заряда ядер атомов при одинаковом числе энергетических уровней, вследствие чего радиус атома уменьшается и увеличивается электроотрицательность, в связи с чем увеличивается сила притяжения электронов к ядру:

Элемент . . . . .	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Радиус атома, Å . . . . .	1,86	1,6	1,43	1,17	1,1	1,04	0,99
Электроотрицательность . . .	1,01	1,23	1,47	1,74	2,1	2,6	2,83

Поэтому электроны с большим трудом отрываются от ядра, так как по закону Кулона сила притяжения прямо пропорциональна произведению взаимодействующих зарядов (в данном случае ядра и электронов) и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Элементы, стоящие в первых группах систем и имеющие большие радиусы атомов и малое число электронов на внешних уровнях, легко отдают электроны и являются типичными металлами. Отдавая электроны, элементы принимают конфигурацию инертного газа предыдущего периода.

Элементы, стоящие в V, VI и VII группах, имеют большое число электронов на внешних уровнях и малые радиусы атомов, легко принимают электроны, т. е. проявляют свойства неметаллов. Принимая электроны, элементы приобретают конфигурацию инертного газа того периода, в котором они занимают место.

## 6. Группы и подгруппы периодической системы

Периодически повторяющаяся аналогия в свойствах элементов и их соединений является следствием периодически повторяющейся аналогии в строении атомов.

Элементы, стоящие в одном вертикальном столбце, проявляют сходство в строении атомов и составляют группу. Каждая группа периодической системы делится на главную и побочную. Это деление основано на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У всех элементов главных подгрупп заполняются или внешние *s*-подуровни (I и II группы, эти элементы называются *s*- или А-элементами), или внешние *p*-подуровни (III—VII группы, такие элементы называют *p*- или А-элементами). У элементов побочных подгрупп заполняется внутренний *d*-подуровень, это *d*- или В-элементы.

В таблице Д. И. Менделеева символы элементов, входящих в побочные подгруппы, несколько сдвинуты влево.

И, наконец, особо выделены два семейства, лантаниды и актиниды, включающие по 14 элементов, в атомах которых происходит заполнение *f*-подуровня — соответственно *4f* и *5f*. Эти элементы называют *f*-элементами.

Таким образом, периодическое изменение свойств элементов и их соединений обусловлено периодически повторяющимся строением электронных энергетических уровней их атомов.

В пределах каждой группы свойства элементов главных и побочных подгрупп заметно отличаются. Но, будучи значительным в I группе, это различие ослабевает и вновь усиливается в VII группе. Так, если в побочную подгруппу I группы входят весьма неактивные металлы — медь, серебро, золото, резко отличающиеся по свойствам от элементов главной подгруппы этой группы — щелочных элементов, то все элементы

III группы сравнительно близки по своим свойствам, а элементы подгруппы марганца сильно отличаются от галогенов.

В 1966 г. издательством «Химия» выпущено новое издание «Периодической системы химических элементов», рекомендуемое для вузов. В этой таблице нулевая группа объединена с металлами переходных триад в единую VIII группу, где инертные газы образуют главную подгруппу, а триады металлов — побочную.

### **7. Увеличение металлических свойств элементов в главных подгруппах в связи с увеличением заряда ядра атома**

В главных подгруппах чем больше заряд ядра, тем больше радиус атома в ангстремах, тем металлический элемент.

Например, в I группе радиусы атомов равны (в Å)

Элемент . . . . .	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиус атома . . .	1,56	1,86	2,38	2,51	2,7

Большая активность калия по сравнению с натрием объясняется большим числом электронных слоев, большей удаленностью валентного электрона от ядра атома, вследствие чего он легче окисляется. Цезий еще более металлический, еще легче теряет электроны и на воздухе самовоспламеняется.

### **8. Химические свойства атомов**

Химические свойства атомов зависят от прочности связи внешних валентных электронов. Это проявляется в окислительных и восстановительных свойствах атомов.

К атомам-окислителям относятся те, которые присоединяют к себе электроны от других атомов (O, Cl, F и т. д.). Наоборот, атомы-восстановители отдают свои электроны (Na, K, Ca, Fe).

В рядах с увеличением порядковых номеров уменьшаются радиусы атомов, и электроны прочнее удерживаются ядром, поэтому, чем правее в ряду стоит элемент, тем больше его окислительная активность. Так, окислительная активность увеличивается в третьем периоде от кремния к хлору, в четвертом периоде — от германия к бром и т. д.

В главных подгруппах восстановительная активность растет с увеличением порядковых номеров, потому что увеличиваются радиусы атомов.

Например, в I группе увеличивается восстановительная активность от Na к K и Cs, во II группе — от Ca к Ba и Ra, в VII группе — от F к Cl, Br, I.



## 9. Распространение элементов в земной коре

Распространение элементов в земной коре зависит от устойчивости их атомного ядра. А устойчивость ядра в свою очередь зависит от отношения числа нейтронов к протонам в ядре. Чем ближе это отношение к 1,5, тем менее устойчиво ядро, тем меньше элемента в земной коре. Например, у урана:

$$U = \frac{146}{92} = 1,58.$$

*Чем меньше порядковый номер элемента в группе периодической системы, тем больше его в земной коре. Элементы первых*

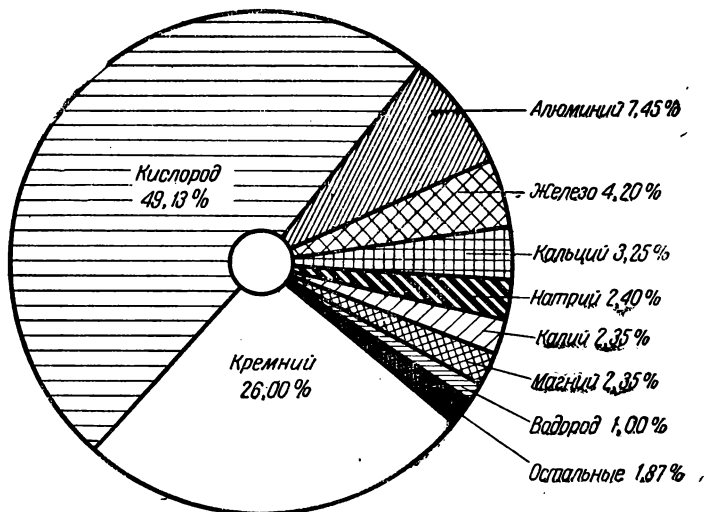


Рис. 24. Диаграмма распространения важнейших химических элементов в атмосфере и земной коре.

четырех рядов более чем на 99% составляют земную кору. Элементы с четными порядковыми номерами преобладают над соседними с ними нечетными элементами.

На рис. 24 показано весовое содержание элементов в земной коре (по А. Е. Ферсману). Из этой диаграммы видно, что распространённость элементов в природе весьма различна.

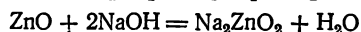
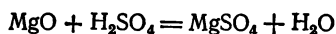
## 10. Химический характер оксидов по группам периодической системы

Разберем химические свойства некоторых соединений.

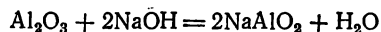
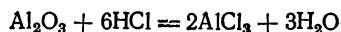
I группа — основные окислы:



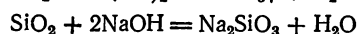
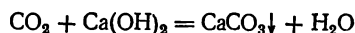
II группа — основные и амфотерные окислы:



III группа — амфотерные окислы:



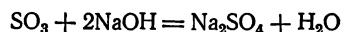
IV группа — кислотные окислы:



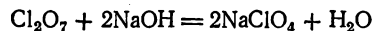
V группа — кислотные окислы:



VI группа — кислотные окислы:



VII группа — кислотные окислы:



Как изменяются свойства оснований в подгруппе щелочных металлов первой группы?

Щелочные свойства гидроксидов возрастают потому, что расстояние гидроксильного иона от иона металла с увеличением заряда ядра элемента увеличивается, и, таким образом, облегчается диссоциация на соответствующие ионы металла и гидроксила под влиянием полярных молекул воды. Сила оснований элементов I группы главной подгруппы увеличивается сверху вниз (рис. 25).

Таким образом, рассматривая периодическую систему, можно сделать следующие выводы.

1. Порядковый номер элемента указывает на заряд ядра и на количество электронов, окружающих ядро.

2. Номер периода указывает, на скольких энергетических уровнях расположены электроны.

3. Номер группы, в которой расположен элемент, указывает на максимальное число валентных электронов или на максимальную положительную степень окисления, свойственную элементу.

4. Элементы, проявляющие наибольшие металлические свойства, расположены в левом нижнем углу таблицы.

Элементы, проявляющие наибольшие неметаллические свойства, расположены в верхнем правом углу таблицы. Приблизительно по диагонали от верхнего левого угла к правому нижнему углу расположены элементы, гидроокиси которых имеют амфотерный характер.

5. Металлические свойства проявляют элементы с малым числом внешних электронов, с большими радиусами атомов и малой электроотрицательностью.

6. Неметаллическими свойствами обладают элементы с большим числом валентных электронов, с малыми радиусами атомов и большой электроотрицательностью.

7. В периодах с увеличением порядковых номеров уменьшаются радиусы атомов и увеличивается окислительная активность элементов.

8. В главных подгруппах восстановительная активность растет с увеличением порядковых номеров, потому что увеличиваются радиусы атомов.

9. С увеличением заряда ядер атомов в группах периодической системы уменьшается содержание элементов в земной коре.

10. Периодичность объясняется определенной повторяемостью в расположении электронов при возрастании зарядов ядер элементов на величину от 1 до 8 в малых и от 1 до 18 в больших периодах.

## 11. Значение периодического закона и периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева

Периодическая система, составленная Д. И. Менделеевым на основе открытого им периодического закона, является первой удачной научной классификацией химических элементов, которая позволила привести в единую систему все многообразие химических соединений, образованных сравнительно небольшим количеством химических элементов, и указала пути к дальнейшему их изучению.

**Характеристика свойств элементов по их положению в периодической системе.** Свойства элементов в пределах периодов и групп изменяются не случайно, а закономерно, на основе периодического закона. Следовательно, каждой клетке в периодической системе соответствует определенная совокупность свойств элемента. Атомный вес и все другие константы элемента (плотность, температура плавления и кипения и т. д.) с достаточной точностью вычисляются как среднее арифметическое между значениями соответствующих констант элементов, окружающих данный элемент.

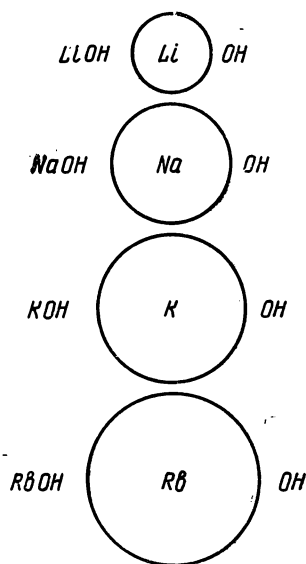


Рис. 25. Изменение щелочных свойств в подгруппе щелочных металлов первой группы.

Например, атомный вес элемента № 13 можно вычислить следующим образом:

$$\text{А. в. эл. № 13} = \frac{10,82 + 24,32 + 28,086 + 44,96}{4} = 27,046,$$

где числитель представляет собой сумму атомных весов элементов: бора (10,82), магния (24,32), кремния (28,086) и скандия (44,96), окружающих элемент № 13.

Атомный вес алюминия равен 26,98, т. е. близок к вычисленному выше (27,02).

**Исправление величин атомных весов на основе периодической системы и предсказание новых элементов.** При составлении периодической системы на основе открытого периодического закона Д. И. Менделеев обнаружил, что положение многих химических элементов по их свойствам не соответствует их атомным весам.

Будучи уверенным в правильности открытого им периодического закона, Д. И. Менделеев считал атомные веса этих элементов неправильными и, расставив их по своим местам в соответствии с их химическими свойствами, теоретически вычислил их атомные веса. Так, им были исправлены атомные веса 10 элементов: бериллия (№ 4), титана (№ 22), иттрия (№ 39), индия (№ 49), лантана (№ 57), церия (№ 58), празеодима (№ 59), эрбия (№ 68), тория (№ 90), урана (№ 92).

Впоследствии уже другими учеными на основании периодической системы были исправлены атомные веса еще 20 элементов.

В то время, когда Д. И. Менделеев составлял свою таблицу, многие химические элементы, стоящие теперь в ней, еще не были открыты. Так, например, был неизвестен элемент скандий, занимающий теперь место в 4-м ряду (№ 21). Согласно атомному весу вслед за кальцием в этом ряду шел сразу титан, но его нельзя было поставить рядом с кальцием, так как он попал бы тогда в III группу, а между тем он четырехвалентен и по всем другим признакам должен стоять не в III, а в IV группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании были оставлены две свободные клетки в 5-м ряду, между цинком и мышьяком, занятые теперь элементами галлием, и германием. Подобным же образом получились свободные места и в других рядах периодической системы.

Д. И. Менделеев был не только убежден, что в природе должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее детально и достаточно точно предсказал свойства скандия, галлия и германия, основываясь на их положении в периодической системе. Через 4 года (в 1875 г.) французский ученый Лекок де Буабодран открыл элемент галлий, описанный уже Д. И. Менделеевым под названием

**Сравнительные свойства германия, описанного Д. И. Менделеевым под названием «экасилиций», со свойствами этого же элемента, установленными опытным путем**

Свойства экасилиция, предсказанные Д. И. Менделеевым в 1871 г.	Свойства германия, открытого Винклером в 1886 г.
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Плавкий металл, летучий при высокой температуре</li> <li>2. Атомный вес должен быть близок к 72</li> <li>3. Удельный вес около <math>5,5 \text{ г/см}^3</math></li> <li>4. Окисел имеет состав <math>\text{EsO}_2</math></li> <li>5. Удельный вес окисла должен быть близок к <math>4,7 \text{ г/см}^3</math></li> <li>6. Хлористый экасилиций имеет состав, выраженный формулой <math>\text{EsCl}_4</math> — это жидкость удельного веса <math>1,9 \text{ г/см}^3</math>, кипящая около <math>90^\circ\text{C}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Плавится при <math>960^\circ\text{C}</math>, летуч при высокой температуре</li> <li>2. Атомный вес 72,6</li> <li>3. Удельный вес <math>5,35 \text{ г/см}^3</math></li> <li>4. Состав окисла <math>\text{GeO}_2</math></li> <li>5. Удельный вес окисла <math>4,703 \text{ г/см}^3</math></li> <li>6. Формула хлористого германия <math>\text{GeCl}_4</math> — это жидкость удельного веса <math>1,88 \text{ г/см}^3</math>, кипящая при <math>83^\circ\text{C}</math></li> </ol>

«экаалюминий». В 1879 г. шведский химик Нильсон открыл второй из предсказанных Д. И. Менделеевым элемент — скандий, свойства которого полностью совпали со свойствами предсказанного Д. И. Менделеевым «экабора». Наконец, в 1886 г. немецкий ученый Винклер открыл третий из предсказанных Д. И. Менделеевым элемент — германий.

В табл. 15 сопоставляются свойства германия, описанного Д. И. Менделеевым под названием «экасилиций», со свойствами этого элемента, установленными опытным путем после его открытия.

Открытие элементов, предсказанных Д. И. Менделеевым с такой поразительной точностью, явилось полным торжеством периодического закона. Периодическая система Д. И. Менделеева получила признание ученых всего мира.

Периодическая система Д. И. Менделеева прежде всего послужила мощным толчком к открытию новых химических элементов, для которых в ней были оставлены свободные места.

Открытие инертных газов английскими учеными Рэлеем и Рамзеем в 1894—1895 гг. было большим испытанием для периодической системы. Однако оно послужило лишь углублению этой системы, так как между активными металлами и неметаллами находятся инертные газы, т. е. элементы, не проявляющие химической активности.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева показывает, какое большое значение в природе имеет возникновение качественных изменений из изменений количественных.

## ВОДА. РАСТВОРЫ

### 1. Вода

Вода — самое распространенное на Земле вещество. Она покрывает  $\frac{3}{4}$  поверхности земного шара, ее вес составляет 7% от общего веса земной коры ( $2 \cdot 10^{18}$  т). В жидком состоянии вода встречается в морях, океанах, реках, озерах, подземных источниках, в твердом состоянии — в виде льда и снега, в газообразном состоянии — в виде паров, облаков, туманов в атмосфере.

Вода входит в состав многих горных пород, а также в состав каждого животного и растительного организма. В животных организмах содержится около 63% воды по весу. Некоторые медузы содержат 98% воды. Содержание воды в наземных растениях составляет 50—75%, в огурцах и арбузах — более 90%, в водорослях — 95—98%.

К подземным водам относятся *минеральные воды*.

Вода считается минеральной, если в 1 л ее содержится более 1 г растворенных минеральных солей, считая и гидрокарбонаты.

Минеральные воды подразделяются на:

Сернистые	Пятигорск, Мацеста
Железные	Липецк, Палюстрово—Ленинград
Известковые	Железноводск
Горькие	Баталинская на Кавказе
Щелочные углекислые	Боржоми
Щелочные солевые	Ессентуки
Углекислые	Нарзан—Кисловодск

**Гигроскопическая вода.** Поверхность всех веществ, находящихся на влажном воздухе, покрыта влагой. Следовательно, вода смачивает многие вещества с поверхности, а также содержится в их порах. Такая вода называется *гигроскопической*.

Чтобы обнаружить присутствие гигроскопической воды в веществах, обычно считающихся сухими, достаточно нагреть их небольшие количества в сухих пробирках. Внутренние стенки пробирки покрываются при этом мельчайшими капельками воды.

Подобные опыты можно проделать с песком, древесными опилками, ватой. Гигроскопическая вода не связана с веществом химически, ее количество в веществе непостоянно и зависит от характера его поверхности и степени влажности воздуха. Во влажном воздухе происходит большее поглощение воды, чем в сухом. Вещества с повышенной способностью притягивать влагу называются *гигроскопическими*.

Обычно гигроскопические вещества имеют волокнистое или порошкообразное строение и обладают большой поверхностью. Например, шерсть, вата, табак.

Многие неорганические вещества, такие, как хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$ , фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ , безводный сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4$ , хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$ , хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$ , сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др., жадно поглощают влагу из воздуха. Их хранят в герметически закрывающихся сосудах.

В лабораториях вещества сушат различными способами. Часто для высушивания пользуются *сушильным шкафом*. Воздух внутри шкафа прогревается до  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  и более, смотря по необходимости. Чтобы предохранить вещества от соприкосновения с влажным воздухом, их помещают в *эксикатор* (рис. 26) (от лат. *exsiccatus* — высушивать).

Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с шлифованной крышкой. На дно его помещают безводный хлорид кальция или серную кислоту, или фосфорный ангидрид, или другие осушители. Последние, поглощая влагу, создают в эксикаторе атмосферу, почти лишенную водяных паров.

Для высушивания газов их пропускают через трубки или колонки с веществами, поглощающими влагу, или же через промывные склянки, наполненные концентрированной серной кислотой.

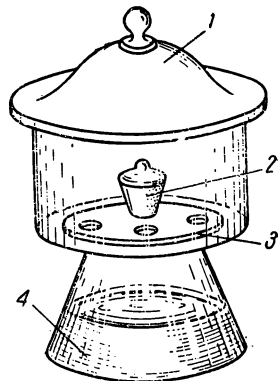


Рис. 26. Эксикатор.

1 — крышка; 2 — тигель; 3 — фарфоровая пластинка с отверстиями; 4 — концентрированная серная кислота.

## 2. Способы очистки воды

Природная вода содержит нерастворимые и растворимые примеси, а также различные бактерии.

Нерастворимые примеси представляют собой взвешенные в воде твердые частицы. Для удаления их пользуются фильтрованием, т. е. пропусканием воды через тот или иной пористый материал, задерживающий твердые частицы. В лабораторных условиях для этой цели применяют непроклеенную фильтровальную бумагу, вату, различного рода ткани, активированный уголь и другие пористые материалы.

Для очистки больших количеств речной воды от механических примесей пользуются фильтрованием через слой песка и гравия, а от микроорганизмов — хлорированием (рис. 27).

Иногда перед фильтрованием воду подвергают химической очистке, т. е. прибавляют к ней сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Первоначально получается коллоидный раствор  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который затем коагулирует, давая объемистый студенистый осадок, обволакивающий в процессе своего образования взвешенные в воде частицы и увлекающий их затем на дно отстойника.

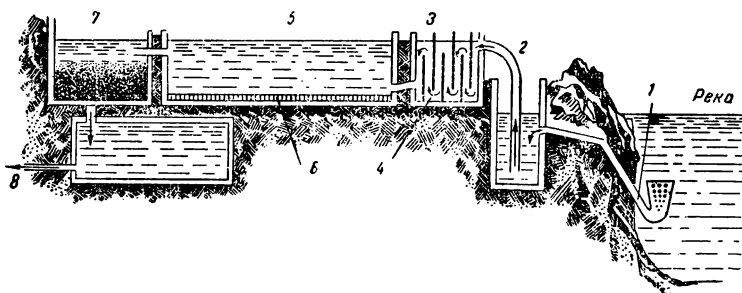


Рис. 27. Схема очистки водопроводной воды.

1 — засос воды; 2 — перекачка; 3 — смесители; 4 — добавление квасцов; 5 — отстойник; 6 — осадок; 7 — фильтр; 8 — хлорирование.

Для очистки воды от микроорганизмов в нее вводят хлор. Этот прием получил название *хлорирования*. На 1 т воды расходуются 0,5—0,7 г хлора. Чтобы очистить воду от растворенных в ней примесей, ее подвергают перегонке — *дистилляции*.

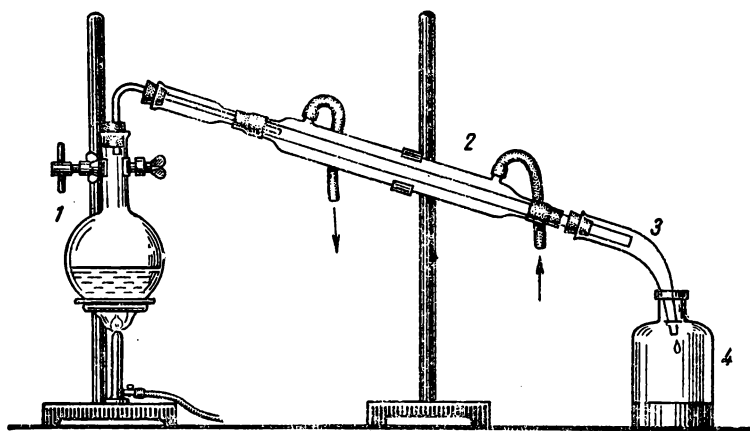


Рис. 28. Прибор для перегонки жидкостей.

1 — перегонная колба; 2 — холодильник Либиха; 3 — аловж; 4 — приемный сосуд (приемник).

Небольшие количества воды перегоняют в лабораториях при помощи прибора, состоящего из перегонной колбы, холодильника и приемника (рис. 28). Для этого воду превращают в пар, который затем конденсируется в холодильнике и в приемнике собирается чистая вода. Примеси остаются в перегонной колбе.



Очищенная таким способом вода называется *перегнанной* или *дистиллированной*. К воде, содержащей много летучих веществ ( $\text{CO}_2$  и др.), для связывания их перед перегонкой добавляют известковое молоко  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При наличии в воде аммиака  $\text{NH}_3$  и других веществ основного характера следует добавлять квасцы или сульфат алюминия. Органические примеси окисляют добавлением перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Для равномерного нагрева жидкости в перегонную колбу помещают капилляры, т. е. тонкие стеклянные трубочки. Перегонку больших количеств воды осуществляют в специальных перегонных кубах. Существует еще ряд специальных способов устранения жесткости природных вод.

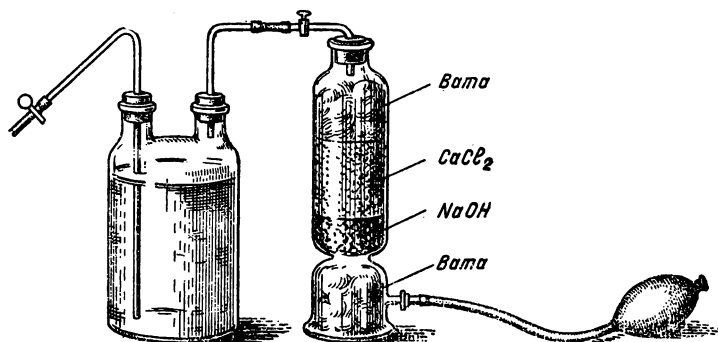


Рис. 29. Установка для хранения дважды перегнанной воды.

Дистиллированную воду не используют для питья, так как она безвкусна и извлекает соли из содержимого желудка и кишечника. Систематическое употребление ее может вызвать заболевание желудка.

При приготовлении растворов лекарственных веществ для инъекций применяют свежеперегнанную дистиллированную воду, не содержащую пирогенных веществ. Дважды перегнанная вода сохраняется в той же склянке, которая служит приемником при вторичной перегонке воды. Установка для хранения дважды перегнанной воды показана на рис. 29.

Для получения стерилизованной воды дважды перегнанную воду немедленно стерилизуют в сосуде из нейтрального стекла кипячением в течение 30 минут или в автоклаве при  $115\text{--}120^\circ$  в течение 20 минут. Она годна к употреблению на протяжении 24 часов после приготовления.

### 3. Физические свойства воды

Чистая вода представляет собой прозрачную жидкость, лишенную запаха и вкуса. В тонких слоях она бесцветна, а в толстых (более 6—8 м) имеет голубовато-зеленую окраску.

При температуре  $+4^{\circ}\text{C}$  вода обладает наибольшей плотностью, т. е. 1 л ее при этой температуре весит больше, чем при любой другой (более высокой или низкой) температуре. Этим вода отличается от остальных веществ, плотность которых по мере охлаждения постепенно увеличивается. Вес 1 мл воды при  $+4^{\circ}\text{C}$  принят за единицу и считается равным 1 г.

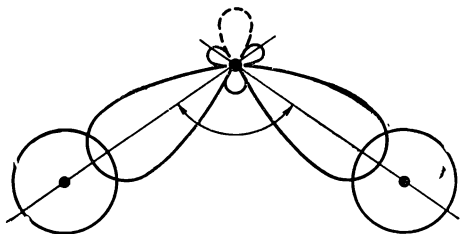


Рис. 30. Угловая форма молекулы воды.

Температура замерзания воды при нормальном атмосферном давлении принята за нулевую точку шкалы Цельсия, а температура ее кипения — за  $100^{\circ}$  этой шкалы.

При замерзании вода расширяется: из 92 объемов воды получается 100 объемов льда. Таким образом, лед легче воды, плотность его равна 0,92. Благодаря этому лед остается на поверхности водоема и предотвращает промерзание его до дна. Это имеет очень важное значение для жизни обитателей водной среды.

Молекула воды образуется путем присоединения к атому кислорода двух атомов водорода за счет спаривания двух неспаренных  $p$ -электронов атома кислорода с неспаренными электронами атомов водорода.

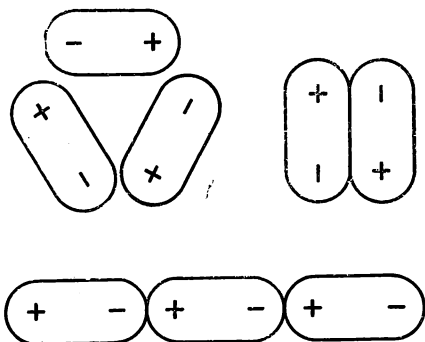


Рис. 31. Ассоциация полярных молекул.

Электронные облака, образованные  $p$ -электронами, имеют вытянутую, гантелеобразную форму, и оси их взаимно перпендикулярны, поэтому два атома водорода присоединяются к атому кислорода так, что их связи образуют между собой угол около  $105^{\circ}$  (рис. 30). Эти связи сильно полярны, электронные пары в них смещены к атому кислорода, к которому присоединены два протона.

Таким образом, два атома водорода в молекуле воды расположены под углом  $105^{\circ}$ ; положительные и отрицательные заряды распределены в ней неравномерно и находятся в противоположных концах молекул, поэтому молекула воды как бы имеет два полюса — представляет собой диполь.

Вода имеет большую *диэлектрическую постоянную*, равную 81. Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость) показывает, во сколько раз сила взаимодействия между

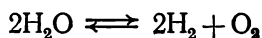
двумя зарядами в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве. Вследствие большой диэлектрической постоянной воды многие вещества распадаются в воде на молекулы или ионы и легко растворяются. Определения молекулярного веса парообразной воды показали, что он равен 18. Это соответствует формуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако молекулярный вес жидкой воды оказался более высоким и не соответствующим этой формуле. В настоящее время установлено, что жидкая вода наряду с обыкновенными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и в равновесии с ними содержит более сложные молекулы, состав которых выражается формулой  $(\text{H}_2\text{O})_x$ , где  $x=2, 3$  и т. д. Соединение простых молекул в более сложные, не изменяющее химической природы вещества, называется *ассоциацией молекул*. Ассоциация молекул объясняется тем, что диполи притягиваются друг к другу своими разноименными полюсами, образуя удвоенные, утроенные и т. д. молекулы (рис. 31).

Наибольшей устойчивостью отличаются молекулы дигидроля  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , поэтому при наибольшей плотности воды  $+4^\circ\text{C}$  таких молекул больше всего. В жидкой воде легко совершаются переходы простых молекул в уплотненные частицы, и наоборот (см. раздел «Водородная связь»).



До конца XVIII века воду считали простым веществом. Однако при температуре выше  $2500^\circ\text{C}$  вода разлагается на водород и кислород, которые при указанной температуре снова образуют воду.

При температуре  $3090^\circ\text{C}$  разлагается 13% наличных молекул воды:



Всякое обратимое разложение называется *диссоциацией*. Следовательно, при высокой температуре происходит термическая диссоциация воды.

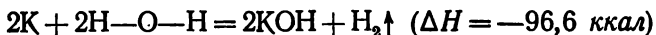
#### 4. Химические свойства воды

Вода вступает в химическое взаимодействие со многими простыми и сложными веществами.

##### 1. Отношение воды к простым веществам

**1. Отношение воды к металлам.** Активные металлы (K, Na, Ca, Ba) разлагают воду, образуя щелочи и выделяя водород. Если небольшой кусочек калия бросить в кристаллизатор с водой, то от тепла, выделяющегося при реакции, калий сплав-

ляется в шарик. Он быстро движется по поверхности воды, разлагая ее. Реакция идет по следующему уравнению:

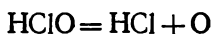


От большого количества выделяющегося тепла водород загорается. Полученную щелочь можно обнаружить, добавляя к раствору 2—3 капли индикатора, например фенолфталеина.

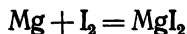
**2. Отношение воды к неметаллам.** С активными неметаллами (хлором, бромом, иодом) вода образует две кислоты — бескислородную и кислородную:



Неустойчивая кислородная кислота распадается по уравнению:



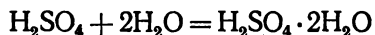
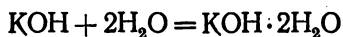
**3. Вода — катализатор.** Вода ускоряет многие химические реакции, т.е. является их катализатором. Так, если на асбестовую сетку насыпать по 1/200 грамм-эквивалентов порошков магния и иода, т.е. 0,0608 г магния и 0,635 г иода, а затем добавить 1—2 капли воды к приготовленной смеси, то реакция между веществами протекает очень бурно:



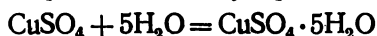
## II. Отношение воды к сложным веществам

**1. Отношение воды к окислам** (см. стр. 86 и 87 — химические свойства основных и кислотных окислов).

**2. Отношение воды к щелочам и кислотам.** При растворении в воде щелочей и кислот происходит их *гидратация*, т.е. они присоединяют к себе воду, при этом происходит разогревание растворов.



**3. Отношение воды к солям.** Многие соли взаимодействуют с водой, образуя при этом кристаллические соли, называемые кристаллогидратами. Так, серый порошок безводного сульфата меди (II) и  $CuSO_4$ , присоединяя воду, образует голубой кристаллогидрат медного купороса:



**4. Вода — растворитель.** Вода является растворителем для многих твердых, жидких и газообразных веществ.

Вода является наиболее часто употребляемым растворителем для органических и неорганических соединений, применяющихся в медицинской практике в виде растворов, микстур, капель.

## 5. Анализ и синтез воды

В конце XVII века было сделано важное открытие о том, что вода является сложным веществом: вода была получена искусственным путем, при сжигании газообразного водорода в кислороде. Этим было доказано, что вода состоит из двух элементов: водорода и кислорода. *Получение сложного вещества из образующих его элементов называется синтезом.*

Приблизительно в это же время сложный состав воды удалось доказать и обратным путем — разложением воды на составные части. Французский ученый Лавуазье пропускал пары воды через раскаленный ружейный ствол. От действия высокой температуры вода разлагалась, кислород соединялся с железом и на внутренней поверхности ствола появлялась окалина — оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а из ствола выделялся газ — водород.

Несколькими годами позже вода была разложена на составные части электрическим током.

При разложении воды на два объема водорода приходится один объем кислорода. Кислород в 16 раз тяжелее водорода. Следовательно, в воде на одну весовую часть водорода приходится 8 весовых частей кислорода.

*Исследование состава вещества путем разложения его на составные части называется анализом.*

Таким образом, химический анализ приводит к тем же выводам о весовом составе воды, что и синтез.

## 6. Растворы

Раствором называется твердая или жидкая однородная система, состоящая из двух или более компонентов. Относительные количества этих компонентов могут изменяться в довольно широких пределах.

Наиболее важным видом растворов являются жидкие растворы, которые состоят из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Растворителем считают ту составную часть, которая в чистом виде и в растворе находится в одном и том же агрегатном состоянии, например вода в водном растворе сахара.

*Растворимостью* называется свойство вещества растворяться в воде или в других растворителях. Мерой растворимости вещества при определенной температуре служит число граммов его, растворяющееся в 100 г воды. Иногда такое число называют *коэффициентом растворимости вещества.*

Раствор, в котором взятое вещество даже при продолжительном взбалтывании больше не растворяется, называется раствором, насыщенным при данной температуре. Растворимость является величиной, характерной для каждого вещества. Растворимость веществ весьма различна (табл. 16).

Т а б л и ц а 16

**Растворимость некоторых твердых веществ  
в воде при 20 °С**

Название вещества	Раствори- мость при 20 °С
Иодид калия	140
Сульфат меди (II)	42,3
Хлорид натрия	35,8
Борная кислота	5,0
Сульфат кальция (гипс)	0,21
Сульфат бария	0,00023

Условно твердые вещества разделяют на легко растворимые, трудно растворимые, или малорастворимые, и практически нерастворимые.

Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым.

Если растворимость вещества равна 0,01—1 г, то такое вещество называют малорастворимым. Например, растворимость иода равна 0,03 г, гипса — 0,21 г.

Наконец, если при этих же условиях в раствор переходит менее 0,01 г вещества, его считают практически нерастворимым.

Т а б л и ц а 17

**Обозначение растворимости лекарственных веществ  
по ГФХ**

Обозначение растворимости	Количество миллилитров растворителя, необходимое для растворения 1 г препарата
Очень легко растворим	Не более 1
Легко растворим	1—10
Растворим	10—30
Трудно растворим	30—100
Малорастворим	100—1 000
Очень мало растворим (почти нерастворим)	1 000—10 000
Практически нерастворим	Более 10 000

т в о р и м ы м. Например, хлорид серебра  $\text{AgCl}$  имеет растворимость 0,00015 г, сульфат бария  $\text{BaSO}_4$  — 0,00023 г.

Абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует.

Для определения пределов растворимости лекарственных веществ в Государственной фармакопее X (ГФХ) принято руководствоваться обозначениями, приведенными в табл. 17.

Помимо этого, различают еще вещества «медленно растворимые». Это такие вещества, которые хотя и растворяются в значительных концентрациях, но требуют для своего растворения продолжительного времени, например квасцы жженные, лактат железа, мышьяковистый ангидрид — гемитриоксид мышьяка.

В подавляющем большинстве случаев с ростом температуры растворимость твердых (и жидких) веществ повышается.

Как будет меняться в том или другом случае растворимость вещества с увеличением температуры, зависит от теплового эффекта, которым сопровождается процесс растворения: если при растворении твердого вещества тепло выделяется, то растворимость такого твердого вещества уменьшается с повышением температуры, а если при растворении теплота поглощается, то растворимость с повышением температуры увеличивается (см. принцип Ле-Шателье, стр. 195).

При растворении большинства солей тепло поглощается, в соответствии с этим при увеличении температуры растворимость их увеличивается. Лишь некоторые соли, будучи безводными, как например  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , при растворении которых тепло выделяется, обладают растворимостью, уменьшающейся с повышением температуры.

Зависимость между растворимостью вещества и температурой раствора принято изображать графически, в виде так называемых *кривых растворимости*. Чтобы построить такую кривую, откладывают по горизонтальной оси числовые значения температуры, а по вертикальной — числовые значения растворимости. По особенностям кривой судят, как влияет повышение температуры на растворимость данного вещества. Например, рассматривая кривые, приведенные на рис. 32, можно сказать, что растворимость нитрата калия  $\text{KNO}_3$  (калийная селитра) с повышением температуры увеличивается быстро. Наоборот, растворимость поваренной соли  $\text{NaCl}$  повышается весьма незначительно: с 35,8 г при  $0^\circ\text{C}$  до 39,2 г при  $100^\circ\text{C}$ . Так же ведет себя и хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$ . Лишь у немногих твердых веществ при повышении температуры растворимость уменьшается. Так, понижается растворимость при нагревании ацетата кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , растворимость сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  равна 35,3 г, а при  $100^\circ\text{C}$  понижается до 29,9 г. С помощью кривых можно определить растворимость любого вещества при любой температуре.

При охлаждении горячего насыщенного раствора выделяются кристаллы — твердые тела, ограниченные плоскими поверхностями (гранями).

Если кристаллизацию проводят медленно, получаются крупные менее чистые кристаллы, содержащие включения газов,

пузырьков жидкости и пр. Наоборот, при быстрой кристаллизации образуются мелкие, но чистые кристаллы, называемые преципитатом (от лат. *praecipitatus* — осажденный).

Кристаллизацию используют в лабораторной практике для очистки твердых веществ от примесей. Такая операция называется перекристаллизацией.

Количество вещества, которое должно выпасть при охлаждении насыщенного раствора до определенной температуры, можно вычислить, пользуясь кривыми растворимости.

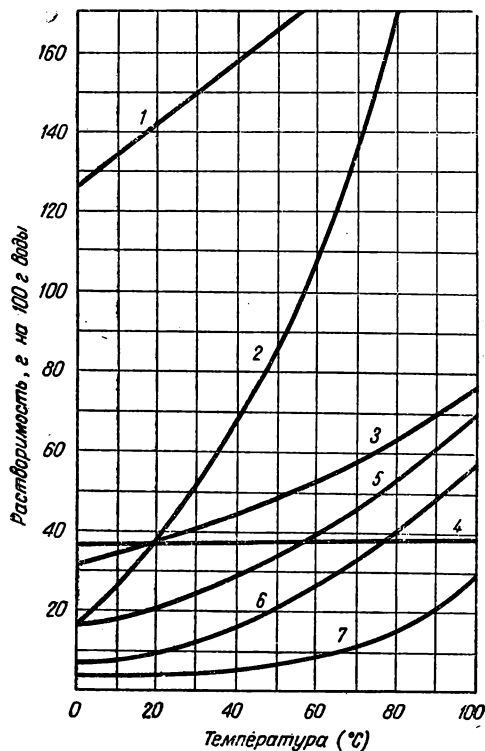


Рис. 32. Кривые растворимости.

1 — иодид калия KI; 2 — нитрат калия KNO<sub>3</sub>; 3 — хлорид аммония NH<sub>4</sub>Cl; 4 — хлорид натрия NaCl; 5 — сульфат меди (II) CuSO<sub>4</sub>; 6 — хлорат калия KClO<sub>3</sub>; 7 — борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

**Пример.** Растворимость HgCl<sub>2</sub> при 100 °C равна 55 г, а при 20 °C — 6,6 г. Сколько соли выпадет в осадок, если 450 г насыщенного при 100 °C раствора охладить до 20 °C?

**Решение.** 1. Чему равна масса насыщенного при 100 °C раствора?

$$100 + 55 = 155 \text{ г.}$$

2. Чему равна масса насыщенного при 20 °C раствора HgCl<sub>2</sub>?

$$100 + 6,6 = 106,6 \text{ г.}$$

3. При охлаждении 155 г раствора до 20 °C выпадает HgCl<sub>2</sub>

$$155 - 106,6 = 48,4 \text{ г HgCl}_2.$$

4. Сколько выпадает соли HgCl<sub>2</sub> из 450 г насыщенного раствора при том же охлаждении?

$$155 \text{ г раствора} - 48,4 \text{ г HgCl}_2$$

$$450 \text{ » } \text{ » } - x \text{ » HgCl}_2$$

$$x = \frac{450 \cdot 48,4}{155} = 140,51 \text{ г HgCl}_2.$$



**Пример.** Путем выпаривания досуха 200 г насыщенного при 10° водного раствора поваренной соли получено 52,64 г поваренной соли. Вычислить растворимость поваренной соли при 10°.

$$200 - 52,64 = 147,36 \text{ z.}$$

147,36 г воды содержат 52,64 г соли

100 » » » x » »

$$x = \frac{100 \cdot 52,64}{147,36} = 35,7 \text{ з.}$$

Различают растворы *разбавленные* и *концентрированные*. Первые отличаются малым содержанием растворенного вещества, а вторые, наоборот, большим. Растворы концентрируют добавлением растворенного вещества, а также выпариванием, так как при этом уменьшается количество растворителя.

Чтобы приготовить водный раствор какого-нибудь твердого вещества, достаточно оставить это вещество на некоторое время в соприкосновении с водой. Процесс растворения обычно протекает медленно, однако он может быть ускорен измельчением вещества, так как при этом поверхность соприкосновения растворяемого вещества с растворителем увеличивается и растворение идет быстро.

При растворении твердого вещества происходит два процесса: переход вещества в раствор, т. е. растворение, и переход

вещества из раствора в осадок, т. е. осаждение, или кристаллизация.

Раствор, в котором при данной температуре скорости растворения и осаждения равны, называется *насыщенным*. В нем число молекул или ионов, уходящих в единицу времени с поверхности кристаллов в раствор, равно числу молекул или ионов, возвращающихся из раствора на их поверхность.

В насыщенном растворе взятое вещество больше не растворяется. Внешним признаком его является наличие осадка. Если у вещества малая растворимость (как у иода — 0,03 г или гипса — 0,21 г), то насыщенный раствор является разбавленным, потому что содержит мало растворенного вещества.

Кроме насыщенных растворов, различают и *ненасыщенные*. Содержание растворенного вещества в них меньше, чем в насыщенном при той же температуре, и его внешним признаком является отсутствие осадка. Например, в насыщенном растворе при 0° в 100 г воды содержится 130 г иодида калия, в ненасыщенном при 0° содержится меньше 130 г, например 110 г.

В ненасыщенном растворе можно растворить еще некоторое количество этого же вещества. Следовательно, в нем процесс растворения преобладает над процессом кристаллизации.

Ненасыщенный раствор можно превратить в насыщенный, не изменяя температуры, для этого достаточно ввести в него некоторое количество растворяемого вещества.

Таким образом, мерой растворимости вещества служит концентрация его насыщенного раствора при данной температуре.

**Пересыщенные растворы.** При охлаждении горячего насыщенного раствора вещества избыток его обычно выделяется в виде кристаллов. Однако, если производить охлаждение насыщенного раствора медленно, осторожно, не допуская сотрясений и попадания в раствор частиц пыли, то кристаллизация вещества может не произойти. В этом случае получится так называемый *пересыщенный раствор*, содержащий растворенного вещества гораздо больше, чем требуется для насыщения при данной температуре. В спокойном состоянии пересыщенный раствор можно сохранять много лет. Но достаточно бросить в раствор кристалл этого вещества, как тотчас начнут расти новые кристаллы, и очень скоро весь избыток растворенного вещества выпадает в осадок. Часто для начала кристаллизации бывает достаточно простого встряхивания пересыщенного раствора или потирания стеклянной палочкой о внутреннюю поверхность сосуда.

При кристаллизации выделяется тепло. Для большинства кристаллических веществ образование пересыщенных растворов нехарактерно, однако немногие вещества склонны их образовывать. Например, легко образуют пересыщенные растворы сахар, тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сульфат натрия

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , бора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сульфат магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и некоторые другие.

Существование пересыщенных растворов объясняют следующим образом. Кристаллы каждого вещества отличаются строго определенным расположением образующих их частиц. Поэтому для возникновения центра кристаллизации необходимо, чтобы в какой-то точке раствора частицы вещества сгруппировались соответствующим образом. Однако такая группировка частиц может не возникнуть в течение длительного времени, так как частицы в растворе находятся в хаотическом движении.

Образование пересыщенных растворов, препятствующее выпадению осадка, имеет отрицательное значение при выполнении некоторых химических анализов.

Пересыщенные растворы были открыты и подробно изучены русским академиком Т. Е. Ловицем в 1794 г.

## 8. Растворимость жидкостей и газов

Помимо твердых веществ, в воде могут растворяться жидкости и газы. При смешивании жидкостей с водой возможны три случая: неограниченная растворимость, ограниченная растворимость и практическая нерастворимость жидкости.

Примерами неограниченной растворимости могут служить растворение винного спирта, глицерина, азотной и серной кислот в воде. Указанные вещества и вода смешиваются в любых отношениях и всегда дают совершенно однородные прозрачные растворы.

Большинство жидкостей, однако, обладает лишь ограниченной растворимостью друг в друге.

Повышение температуры увеличивает взаимную растворимость таких жидкостей.

Вода и бензин совсем не смешиваются. Это пример практической нерастворимости одной жидкости в другой.

Отсюда можно сделать вывод: подобное хорошо растворяется в подобном. Так, полярные жидкости хорошо растворяются в полярных растворителях, например в воде (кислоты в воде), неполярные — в неполярных.

Газы также обладают свойством растворяться в воде. Растворимостью газа называют число, показывающее, сколько объемов его растворяется в одном объеме жидкости (воды) при нормальных условиях. В табл. 18 представлены данные о растворимости некоторых газов в воде.

Среди газообразных веществ также различают хорошо растворимые, плохо растворимые и практически нерастворимые в воде. Хорошо растворимыми газами можно считать аммиак и хлористый водород. Азот и водород практически нерастворимы в воде.

Таблица 18

Растворимость некоторых газов в воде при 0 °С и давлении 1 атм

Газообразное вещество	Растворимость (в л) на 1 л воды	Газообразное вещество	Растворимость (в л) на 1 л воды
Аммиак	1176,0	Диоксид углерода	1,71
Хлористый водород	507,0	Кислород	0,049
Диоксид серы	80,0	Азот	0,0235
Сероводород	4,67	Водород	0,0217
Хлор	4,61	Воздух	0,029

При повышении температуры растворимость газов в воде уменьшается. Кипячением воды можно полностью удалить из нее растворенные газы. На рис. 33 приведены кривые зависимости растворимости газов от температуры.

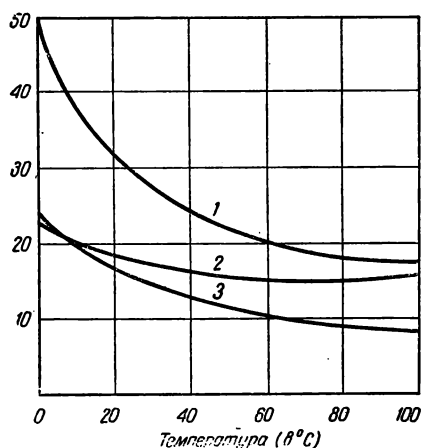


Рис. 33. Зависимость растворимости газов от температуры.

1 — кислород; 2 — водород; 3 — азот.

Растворимость газообразных веществ зависит не только от температуры, но и от давления. При постоянной температуре растворимость газа тем больше, чем выше давление. Весовое количество газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямо пропорционально давлению газа. Это положение известно под названием закона Генри и справедливо для газов, мало растворимых в воде и с нею химически не взаимодействующих.

Растворимостью газа в воде пользуются при изготовлении газированных вод. Их насыщают диоксидом углерода  $\text{CO}_2$  под давлением в несколько

атмосфер. При откупоривании бутылки давление сразу понижается до атмосферного, раствор становится пересыщенным и избыток газа выделяется, вызывая «вскипание». При растворении в воде хорошо растворимых аммиака и хлористого водорода образуется соответственно нашатырный спирт и соляная кислота.

Для некоторых веществ растворителем является не вода, а другие жидкости. Так, например, жиры не растворяются в воде, зато хорошо растворяются в таких жидкостях, как эфир, бензин. Различные смолистые вещества хорошо растворяются в спирте, скипидаре, сероуглероде, некоторые металлы — в ртути и т. д.

Явлением растворения широко пользуются в промышленности и в лабораторной практике. Так, например, для извлечения масел из семян на заводах применяют чистый бензин или этиловый спирт. Растворимостью смолистых веществ в спирте пользуются для приготовления лаков, растворимостью иода в спирте — в фармации для приготовления иодной настойки и т. д.

## **9. Явления, сопровождающие растворение. Природа растворов**

При растворении большинства твердых веществ в воде довольно часто наблюдается значительное охлаждение, вследствие чего приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения вода. С поглощением тепла растворяются в воде поваренная соль  $\text{NaCl}$ , глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и др.

При растворении некоторых веществ, наоборот, наблюдается разогревание, т. е. выделение тепла. Например, повышение температуры происходит при растворении едких щелочей  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , обезвоженного медного купороса  $\text{CuSO}_4$  и некоторых других веществ. Большое количество тепла выделяется при растворении концентрированной серной кислоты, а также при растворении всех газов.

Охлаждение и разогревание при растворении демонстрируют на следующих опытах. Берут два стакана с водой, в один из них вносят кристаллы нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а в другой — куски едкого натра. Первый стакан ставят на легкую деревянную подставку, смоченную водой. Опустив в каждый стакан по термометру, перемешивают содержимое их стеклянными палочками. Стакан с нитратом аммония охлаждается, причем настолько сильно, что дно его примерзает к деревянной подставке. Стакан с едким натром нагревается так, что, если опустить в него пробирку с эфиром, то эфир закипает.

Понижение температуры объясняется затратой энергии, расходуемой на раздробление твердого вещества до мельчайших частиц (молекул или ионов) и на распределение их по всему объему жидкости.

Явление разогревания при растворении указывает на то, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки и распределение частиц в растворе.

Д. И. Менделеев первый высказал предположение, что растворение является не только физическим, но и химическим процессом. Изучая системы спирт — вода, серная кислота — вода (1887), он доказал, что при растворении многих веществ молекулы их могут связываться с молекулами растворителя и обра-

зовывать особые неустойчивые соединения. Например, при растворении серной кислоты в воде получают соединения типа  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Такие соединения называли *сольватами*, а процесс их образования — *сольватацией*. Для частного случая, когда растворителем является вода, такие соединения были названы *гидратами*, а процесс их образования — *гидратацией*.

Учение Д. И. Менделеева о растворах было подтверждено другими исследователями — И. А. Каблуковым, Д. П. Коноваловым и вошло в науку под названием *гидратной теории растворов*.

Справедливость этой теории подтверждается многими фактами. Например, известно, что суммарный объем растворителя и растворенного вещества почти никогда не совпадает с объемом получающегося раствора. В большинстве случаев происходит уменьшение объема, свидетельствующее о химическом взаимодействии между растворителем и растворенным веществом.

Другим доказательством правильности представлений Д. И. Менделеева служит существование *кристаллогидратов*.

В большинстве случаев гидраты представляют собой весьма неустойчивые соединения, разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Однако в некоторых случаях гидратная вода достаточно прочно связывается молекулами растворенного вещества и при кристаллизации веществ из раствора она входит в состав кристаллов.

Вода, содержащаяся в составе кристаллов, называется *кристаллизационной*, а сами вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются *кристаллогидратами*, они известны для некоторых солей.

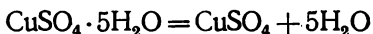
Кристаллогидраты являются химическими соединениями, для которых характерны следующие свойства.

1. Кристаллогидраты имеют постоянный состав. Кристаллогидрат каждого вещества содержит вполне определенное число молекул кристаллизационной воды. Формулы кристаллогидратов точно показывают, сколько молекул воды приходится на одну молекулу соли. Например: медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сода кристаллическая  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

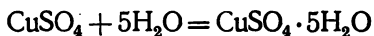
2. Образование кристаллогидрата сопровождается выделением тепла, а выделение кристаллизационной воды — поглощением тепла.

Хотя кристаллизационная вода химически связана с молекулой соли, однако в различных кристаллогидратах прочность этой связи неодинакова. Некоторые кристаллогидраты теряют воду самопроизвольно, т. е. при обычных условиях. Например, прозрачные кристаллы соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на воздухе мутнеют и рассыпаются в порошок. Такое явление называется *выветриванием кристаллов*. Однако для обез-

воживания многих других кристаллогидратов требуется более или менее сильное нагревание. Например, если нагревать синие кристаллы медного купороса, то они теряют воду и рассыпаются в бело-серый порошок сульфата меди (II):



Однако, если к безводной соли  $\text{CuSO}_4$  прилить немного воды, то происходит гидратация, т. е. присоединение кристаллизационной воды. При этом выделяется тепло, восстанавливаются кристаллическое строение и голубая окраска кристаллогидрата:



3. Кристаллогидраты, как и все химические соединения, однородны.

Процессы растворения и кристаллизации имеют большое практическое значение. На них основаны многие производства: производство сахара, лекарственных веществ, красителей, удобрений и т. д. Кристаллизацией пользуются как одним из способов очистки веществ от примесей.

Растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями. Растворы приближаются к химическим соединениям своей однородностью и тепловыми явлениями при растворении, но они отличаются от химических соединений тем, что не подчиняются закону постоянства состава, так как раствор образуется при любом количественном соотношении растворяемого вещества с растворителем. Процесс же образования растворов является физико-химическим процессом.

## 10. Определение формулы кристаллогидрата

**Пример 1.** Определение формулы кристаллогидрата по процентному содержанию воды. Найти формулу кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если процентное содержание воды равно 36% (вес).

*Решение.* 1. Определим, сколько процентов безводной соли содержится в кристаллогидрате:

$$100 - 36 = 64 \% \text{ CuSO}_4.$$

2. Подсчитаем молекулярный вес безводной части:

$$\text{Cu} = 64$$

$$\text{S} = 32$$

$$\text{O} = 16 \cdot 4 = 64$$

$$\text{M} = 64 + 32 + 64 = 160$$

3. Определим, сколько весовых частей воды в кристаллогидрате приходится на одну молекулу безводной соли:

$$160 \text{ в. ч. } \text{CuSO}_4 - 64\%$$

$$x \quad \text{H}_2\text{O} - 36\%$$

$$x = \frac{160 \cdot 36}{64} = 90 \text{ вес. ч.}$$

4. Вычислим, сколько молекул воды содержится в кристаллогидрате:

$$x = \frac{90}{18} = 5.$$

*Ответ:*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 2.** Определение формулы кристаллогидрата по весу взятой для анализа навески и весу безводной соли. Определить формулу кристаллогидрата, если вес взятой для анализа соли  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  равен 1,23 г. Вес безводной соли  $\text{MgSO}_4$  после прокаливания равен 0,6 г.

*Решение.* 1. Вычислим, сколько весит выделившаяся кристаллизационная вода:

$$1,23 - 0,6 = 0,63 \text{ г.}$$

2. Подсчитаем молекулярный вес безводной соли:

$$\text{Mg} = 24$$

$$\text{S} = 32$$

$$\text{O} = 16 \cdot 4$$

---


$$M = 120$$

3. Сколько граммов кристаллизационной воды приходится на 1 моль безводной соли?

$$0,6 \text{ г } \text{MgSO}_4 - 0,63 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$120 \text{ » } \text{MgSO}_4 - x \text{ » } \text{H}_2\text{O}$$

$$x = \frac{120 \cdot 0,63}{0,6} = 126 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

4. Сколько грамм-молекул воды содержится в кристаллогидрате?

$$\frac{126}{18} = 7.$$

*Ответ:*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 3.** Сколько молекул воды будет приходится на каждую молекулу едкого натрия NaOH в растворе, полученном действием 2,3 г металлического натрия на 19,8 г воды?

*Решение.* Запишем уравнение реакции



1. Сколько получится граммов едкого натрия при взаимодействии 2,3 г металлического натрия с водой?

$$46 \text{ г } \text{Na} - 80 \text{ г } \text{NaOH}$$

$$2,3 \text{ » } \text{Na} - x \text{ » } \text{NaOH}$$

$$x = \frac{2,3 \cdot 80}{46} = 4 \text{ г } \text{NaOH}.$$

2. На сколько уменьшится вес воды?

$$46 \text{ г } \text{Na} - 36 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$2,3 \text{ » } \text{Na} - x \text{ » } \text{H}_2\text{O}$$

$$x = \frac{2,3 \cdot 36}{46} = 1,8 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

3. Сколько воды осталось?

$$19,8 - 1,8 = 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$



4. Сколько молекул воды приходится на 1 молекулу NaOH?

Переведем вес NaOH и H<sub>2</sub>O в грамм-молекулы:  $\frac{4}{40} = 0,1$  грамм-молекулы

$\text{NaOH}$ ;  $\frac{18}{18}=1$  грамм-молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, в 1 моле  $\text{H}_2\text{O}$  молекул в 10 раз больше, чем в 0,1 моля  $\text{NaOH}$ .

**Ответ:**  $\text{NaOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

## 11. Способы выражения концентрации растворов

Количественно концентрацию растворов можно выражать различными способами. В химической практике наиболее употребимы три способа выражения концентрации: 1) в весовых процентах; 2) в молярной концентрации; 3) в нормальной концентрации.

## Процентная концентрация растворов

Процентную концентрацию растворов выражают в весовых процентах растворенного вещества по отношению к 100 весовым частям раствора.

Пример: в 10% растворе сахара на 100 вес. ч. раствора приходится 10 вес. ч. сахара и 90 вес. ч. воды. Следовательно, в 100 г (или 100 кг) этого раствора содержится 10 г (или 10 кг) сахара и 90 г (или 90 кг) воды.

Пример 1. 20 г поваренной соли растворены в 110 г воды. Выразить концентрацию раствора в весовых процентах.

**Решение.** 1) Прежде всего определим общий вес полученного раствора:

$$20 + 110 = 130 \text{ г раствора.}$$

2) Выразим концентрацию раствора в весовых процентах:

130 г раствора содержат 20 г соли

100 » » » x » »

$$x = \frac{100 \cdot 20}{130} = 15,39 \text{ з.}$$

Следовательно, мы имели 15,39% раствор.

Для приготовления определенного количества раствора с заданной процентной концентрацией сначала рассчитывают навеску растворяемого вещества, а затем количество растворителя (воды).

**Пример 2. Приготовить 50 г 0,2% раствора глюкозы.**

**Решение.** 1. Вычислим навеску глюкозы для приготовления 50 г 0,2% раствора:

100 г раствора содержат 0,2 г глюкозы

50 » » » x » »

$$x = \frac{50 \cdot 0,2}{100} = 0,1 \text{ г глюкозы.}$$

2) Сколько следует взять воды для приготовления 50 г раствора?

$50 \text{ г} - 0,1 \text{ г} = 49,9 \text{ г}$  (или  $49,9 \text{ мл}$ ).

Так как 1 мл воды весит 1 г, то число граммов воды равно числу миллилитров ее, поэтому воду не взвешивают, а отмеряют указанный объем в мерной посуде.

Таким образом, отвешенные 0,1 г глюкозы смешивают с 49,9 мл воды и получают 50 г 0,2% раствора.

**Пример 2.** Приготовить 200 г 5% раствора бромид натрия из раствора бромид натрия (1:5), т. е. 20%.

*Решение:* 1) Сколько содержится бромид натрия в 200 г 5% раствора?

100 г раствора — 5 г NaBr

200 » » — x » NaBr

$$x = \frac{200 \cdot 5}{100} = 10 \text{ г.}$$

2) Сколько надо взять граммов 20% раствора, т. е. 1:5?

100 г 20% раствора — 20 г

x » » — 10 г

$$x = \frac{100 \cdot 10}{20} = 50 \text{ г 20% раствора.}$$

Или, учитывая, что в 5 вес. ч. раствора (1:5) содержится 1 вес. ч. NaBr, необходимое количество этого раствора можно вычислить по формуле:

$$10 \cdot 5 = 50 \text{ г.}$$

Следовательно, раствора бромид натрия (1:5) берут 50 г, воды — 150 мл.

**Пример 3.** Приготовить 150 г 20% раствора глюкозы из 50% раствора глюкозы (1:2).

*Решение:* 1) Сколько содержится глюкозы в 150 г 20% раствора?

100 г раствора — 20 г глюкозы

150 » » — x » »

$$x = \frac{150 \cdot 20}{100} = 30 \text{ г.}$$

2) Сколько надо взять граммов 50% раствора (т. е. 1:2) глюкозы?

$$30 \cdot 2 = 60 \text{ г.}$$

Раствора глюкозы (1:2) берут 60 г, воды — 90 мл.

В фармацевтической практике пользуются следующими концентрациями растворов:

1:50, т. е. 2%      1:10, т. е. 10%

1:25, т. е. 4%      1:5, т. е. 20%

1:20, т. е. 5%      1:2, т. е. 50%

После вычисления количества растворенного вещества, содержащегося в разбавленном растворе, его умножают на число весовых частей раствора, приходящееся на 1 вес. ч. растворенного вещества, так, в примере № 2 (1:5) умножаем на 5; в примере № 3 (1:2) умножаем на 2 и т. д.

**Пример 4.** Приготовить 200 г раствора цианида ртути (II) (1:6000).

Из 10% раствора цианида ртути (II) (1:10).

*Решение.* 1) Сколько содержится цианида ртути (II) в 200 г раствора (1:6000)?

6000 г раствора содержат 1 г соли

200 » » — x » »

$$x = \frac{200 \cdot 1}{6000} = 0,033 \text{ г.}$$

2) В каком весовом количестве 10% раствора, т. е. (1:10) содержится 0,033 г цианида ртути (II)?

$$0,033 \cdot 10 = 0,33 \text{ г } 10\% \text{ раствора.}$$

3) Сколько требуется воды для приготовления 200 г раствора?

$$200 - 0,33 = 199,67 \text{ мл.}$$

Раствор цианида ртути (II) (1:10) берут 0,33 г, воды — 199,67 мл.

**Пример 5.** Сколько воды надо прилить к 100 мл 20% раствора серной кислоты с плотностью 1,14, чтобы получить 5% раствор?

*Решение.* 1) Сколько весят 100 мл 20% раствора серной кислоты?

Для этого объем умножают на плотность

$$100 \cdot 1,14 = 114 \text{ г.}$$

2) Сколько содержится чистой серной кислоты в растворе?

$$100 \text{ г раствора содержат } 20 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$114 \text{ » » » } x \text{ » } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$x = \frac{114 \cdot 20}{100} = 22,8 \text{ г.}$$

3) В каком весовом количестве 5% раствора содержится 22,8 г чистой серной кислоты?

$$100 \text{ г раствора содержат } 5 \text{ г}$$

$$x \text{ » » » } 22,8 \text{ г}$$

$$x = \frac{22,8 \cdot 100}{5} = 456 \text{ г.}$$

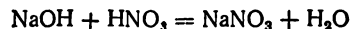
4) Сколько воды надо прилить к 100 мл 20% раствора серной кислоты, чтобы получить 5% раствор?

$$456 - 114 = 342 \text{ мл воды.}$$

Следовательно, если к 100 мл 20% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прилить 342 мл воды, получим 456 г 5% раствора.

**Пример 6.** Для нейтрализации 200 г раствора азотной кислоты добавили раствор, содержащий 8 г едкого натра. Чему равна процентная концентрация азотной кислоты в растворе?

*Решение.* Уравнение реакции нейтрализации:



1) Сколько граммов  $\text{HNO}_3$  содержится в 200 г раствора?

$$40 \text{ г NaOH нейтрализуют } 63 \text{ г } \text{HNO}_3$$

$$8 \text{ » NaOH » } x \text{ » } \text{HNO}_3$$

$$x = \frac{63}{5} = 12,6 \text{ г } \text{HNO}_3.$$

2) Чему равна процентная концентрация азотной кислоты в растворе?

$$200 \text{ г раствора содержат } 12,6 \text{ г } \text{HNO}_3$$

$$100 \text{ » » » } x \text{ » } \text{HNO}_3$$

$$x = \frac{12,6 \cdot 100}{200} = 6,3\% \text{ раствор.}$$

**Пример 7.** При разбавлении 37% соляной кислоты ( $d=1,19 \text{ г/см}^3$ ) на 1 объем ее пришлось 4 объема воды. Сколько процентов хлористого водорода содержится в полученной кислоте?

**Решение.** 1) Сколько граммов хлористого водорода в 1 мл, т. е. в 1,19 г 37% раствора?

100 г раствора — 37 г HCl

1,19 » » —  $x$  » HCl

$$x = \frac{1,19 \cdot 37}{100} = 0,44 \text{ г HCl.}$$

2) Сколько весит весь раствор после добавления к 1 мл 37% соляной кислоты 4 мл воды?

$$1,19 + 4 = 5,19 \text{ г.}$$

3) Чему равна процентная концентрация полученной соляной кислоты?

5,19 г раствора — 0,44 г HCl

100 » » —  $x$  » HCl

$$x = \frac{0,44 \cdot 100}{5,19} = 8,47\%.$$

**Пример 8.** Какая процентная концентрация раствора хлористого водорода в кислоте получится при разбавлении 80 г 37,7% HCl с удельным весом 1,19 равным объемом воды?

**Решение.** 1) Сколько граммов хлористого водорода содержится в 80 г 37,2% раствора?

100 г раствора — 37,2 г HCl

80 г » » —  $x$  » HCl

$$x = \frac{80 \cdot 37,2}{100} = 29,76 \text{ г HCl.}$$

2) Какой объем занимают 80 г 37,2% раствора соляной кислоты?

$$80 : 1,19 = 67,2 \text{ мл}$$

3) Какой вес раствора после добавления равного объема воды?

$$80 + 67,2 = 147,2 \text{ г.}$$

4) Чему равна процентная концентрация хлористого водорода после разбавления раствора водой?

147,2 г раствора — 29,76 г HCl

100 » » —  $x$  » HCl

$$x = \frac{29,76 \cdot 100}{147,2} = 20,21\%.$$

## Молярная концентрация растворов

Концентрацию молярных растворов выражают числом грамм-молекул (молей) растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 грамм-молекула растворенного вещества, называется *одномолярным раствором* (1 М).

Для обозначения молярных растворов после цифры, показывающей молярность, т. е. число молей растворенного вещества в 1 л раствора, ставят букву М. Так обозначение 3 М раствор

серной кислоты указывает, что в 1 л раствора содержится 3 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т. е.  $98 \cdot 3 = 294$  г.

Если мы умножим грамм-молекулярный вес растворенного вещества на молярность раствора, то тем самым узнаем число граммов растворенного вещества в 1 л раствора.

Если в 1 л раствора содержатся десятые доли моля, то растворы называются децимолярными. Например, 0,3 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  называется тридецимолярным раствором и содержит в 1 л раствора 29,4 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$0,3 \cdot 98 = 29,4 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Если в 1 л раствора содержатся сотые доли моля, то такие растворы называются сантимолярными. Например: 0,05 М раствор соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  называется пятьсантимольным раствором и содержит в 1 л раствора 5,3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$106 \cdot 0,05 = 5,3 \text{ г}.$$

**Пример 1.** В 200 мл раствора содержится 10 г едкого натра. Чему равна молярность раствора?

**Решение:** 1) Вычислим, сколько граммов NaOH содержится в 1 л раствора.

200 мл раствора содержат 10 г NaOH

1000 » » » x » NaOH

$$x = \frac{10 \cdot 1000}{200} = 50 \text{ г NaOH}.$$

2) Чему равна молярность раствора?

Для этого число граммов NaOH, содержащееся в 1 л раствора, надо разделить на вес 1 моля NaOH:

$$\frac{50}{40} = 1,25 \text{ М}.$$

Следовательно, это 1,25 М раствор NaOH.

**Пример 2.** Сколько граммов кристаллического медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  надо взять для приготовления 100 мл 0,1 М раствора?

**Решение.** Грамм-молекула  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна 250 г.

В 1000 мл 1 М раствора содержится 250 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

» 1000 » 0,1 М » » 25 »  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

» 100 » 0,1 М » » 2,5 »  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Для приготовления 100 мл 0,1 М раствора необходимо отвесить 2,5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , перенести навеску в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить в небольшом количестве воды и довести объем раствора в колбе водой до метки.

Практически растворы любой молярной концентрации готовят так: в мерную колбу всыпают вычисленную и отвешенную навеску, наливают на  $\frac{1}{3}$  воды, растворяют навеску и доливают воды до метки на ее горлышке. Приготавливая молярные растворы, количество воды не рассчитывают.

В лабораторной практике часто приходится определять молярность процентных растворов, зная их плотность.

**Пример 3.** Определить молярность 9,96% раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , если плотность раствора 1,105.

**Решение.** 1) Сколько весит 1 л 9,96% раствора, если плотность его равна 1,105?

$$1,105 \cdot 1000 = 1105 \text{ г.}$$

2) Сколько содержится соды в 1105 г раствора?

100 г раствора содержат 9,96 г соды

1105 » » » x » »

$$x = \frac{9,96 \cdot 1105}{100} = 110 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

3) Какова молярность раствора соды?

$$\frac{110}{106} = 1,03 \text{ M раствор } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

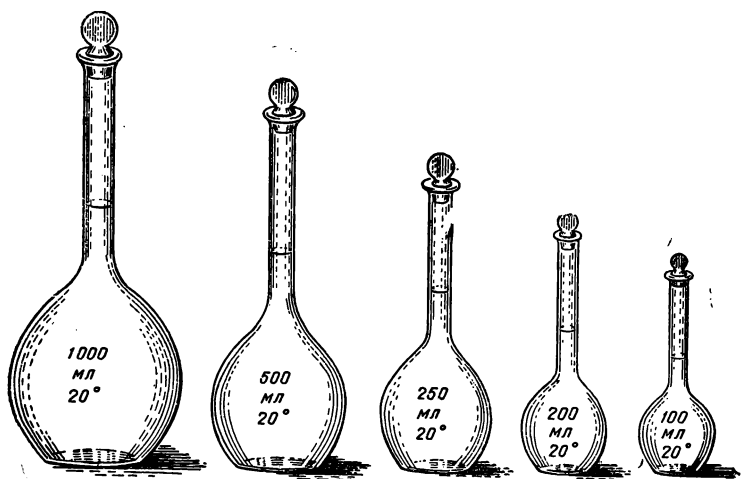


Рис. 34. Мерные колбы.

Это решение приводит к следующей расчетной формуле для определения молярности:

$$\text{Молярность} = \frac{1000 \cdot p \cdot d}{100 \cdot \text{М. в.}} = \frac{10 p d}{\text{М. в.}},$$

где  $p$  — процентное содержание растворенного вещества;  $d$  — плотность раствора; М. в. — грамм-молекулярный вес растворенного вещества.

Если подставить числовые значения из предыдущего примера в формулу молярности, то задача получит следующее решение:

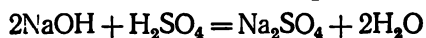
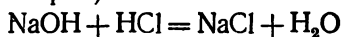
$$\text{Молярность} = \frac{10 \cdot 9,96 \cdot 1,105}{106} = 1,03.$$

Этой же формулой можно воспользоваться для вычисления процентного содержания ( $p$ ) определенной молярности раствора с известной плотностью:

$$p = \frac{\text{Молярность} \cdot \text{М. в.}}{10 \cdot d}.$$

Растворы различных веществ, имеющие одинаковую молярную концентрацию, называют *равномолярными* или *эквимольными*.

В одинаковых объемах равномолярных растворов содержится и одинаковое число молекул растворенных веществ. Поэтому эквимольные растворы реагируют между собой либо равными, либо кратными объемами (т. е. объемами, большими в целое число раз):



Например, если молекула кислоты реагирует с одной молекулой щелочи, то затрачиваются равные объемы эквимольных растворов, если же молекула кислоты реагирует с двумя молекулами щелочи, то на один объем кислоты пойдет в два раза больший объем эквимольной щелочи.

#### Грамм-эквиваленты кислот, оснований, солей и оксидов

*Грамм-эквивалентом сложного вещества называется такое весовое количество его, которое взаимодействует без остатка с 1 г водорода или 8 г кислорода.* Число граммов вещества, равное эквиваленту, называется *грамм-эквивалентом* и обозначается *г-экв* ( $\mathcal{E}$ ).

Грамм-эквивалент кислоты равен частному от деления ее грамм-молекулярного веса на основность кислоты, т. е. на число атомов водорода, входящих в кислоту:

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{\text{Грамм-молекулярный вес кислоты}}{\text{Основность}}.$$

Например:

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г}.$$

Грамм-эквивалент основания равен частному от деления его грамм-молекулярного веса на число гидроксильных групп, входящих в состав его молекулы:

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{\text{Грамм-молекулярный вес основания}}{\text{Число гидроксильных групп}}.$$

Например:

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г}.$$

Грамм-эквивалент соли равен частному от деления ее грамм-молекулярного веса на общее число единиц валентности металлов, входящих в состав соли. Например:

$$\mathcal{E}_{\text{CaCl}_2} = \frac{111}{2} = 55,5 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{CuSO}_4} = \frac{160}{2} = 80 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{KAl(SO}_4)_2} = \frac{258}{4} = 64,5 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г}.$$

Грамм-эквивалент оксида равен частному от деления его грамм-молекулярного веса на сумму валентности металла или неметалла, входящих в оксид. Например:

$$\mathcal{E}_{\text{CaO}} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{102}{6} = 17 \text{ г},$$

$$\mathcal{E}_{\text{CO}_2} = \frac{44}{4} = 11 \text{ г}.$$

Грамм-эквиваленты — это те весовые количества веществ, в которых они вступают в реакцию друг с другом. Практическое значение грамм-эквивалентов состоит в том, что они используются в различного рода вычислениях. Необходимо знать их в случае приготовления растворов нормальных концентраций.

### Нормальные концентрации растворов. Титр

Концентрацию нормальных растворов выражают числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Раствор, содержащий в 1 л один грамм-эквивалент растворенного вещества, называется *однонормальным* или просто *нормальным*.

*Нормальность представляет собой число, показывающее, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.*

Нормальность обозначают буквой *н*. (в расчетных формулах — *N*), численное значение нормальности ставят перед этой



буквой. Так, 4 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  означает, что в 1 л раствора содержится 4 грамм-эквивалента серной кислоты, т. е. 196 г, так как

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49;$$

$$N \cdot \mathcal{E} = 4 \cdot 49 = 196 \text{ г.}$$

Умножив грамм-эквивалент растворенного вещества на нормальность его раствора, мы можем узнать число граммов растворенного вещества в 1 л раствора.

Если в 1 л раствора содержатся десятые доли грамм-эквивалента, то растворы называются *децинормальными*. Например, 0,6 н. раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  называется шестидецинормальным раствором сульфата меди (II) и содержит в 1 л 75 г соли:

$$\mathcal{E}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{250}{2} = 125 \text{ г};$$

$$N \cdot \mathcal{E} = 0,6 \cdot 125 = 75 \text{ г.}$$

Если в 1 л раствора содержатся сотые доли грамм-эквивалента, то такие растворы называются *сантинормальными*. Например, 0,04 н. раствор сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  называется четырехсантинормальным раствором и содержит в 1 л 5 г соли:  $125 \cdot 0,04 = 5 \text{ г.}$

Чтобы определить нормальность, надо число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора, разделить на грамм-эквивалент этого вещества.

**Пример 1.** Определить нормальность раствора, в 200 мл которого содержится 4,9 г серной кислоты.

*Решение.* 1) Вычислим число граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 л раствора.

200 мл раствора содержат 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

1000 » » » » »  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$x = \frac{1000 \cdot 4,9}{200} = 24,5 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

2) Чему равен грамм-эквивалент серной кислоты?

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г.}$$

3) Чему равна нормальность раствора?

$$\frac{24,5}{49} = 0,5 \text{ н.}$$

**Пример 2.** Приготовить 100 мл 0,1 н. раствора хлорида кальция.

*Решение.*

$$\mathcal{E}_{\text{CaCl}_2} = \frac{111}{2} = 55,5.$$

В 1000 мл 1 н. раствора содержится 55,5 г  $\text{CaCl}_2$

» 1000 » 0,1 » » » 5,55 г  $\text{CaCl}_2$

» 100 » 0,1 » » » 0,555 г  $\text{CaCl}_2$

Для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора необходимо отвесить 0,555 г  $\text{CaCl}_2$ , перенести навеску в мерную колбу емкостью 100 мл, растворить навеску в небольшом количестве воды и довести объем раствора в колбе водой до метки. На рис. 34 показаны мерные колбы, обычно применяемые в лаборатории.

В лабораторной практике приходится определять нормальность процентных растворов, зная их плотность.

**Пример 3.** Определить нормальность 10,32% раствора гидроксида калия КОН, если плотность его раствора 1,095.

*Решение.* 1) Сколько весит 1 л 10,32% раствора, если его плотность 1,095?  
 $1,095 \cdot 1000 = 1095$  г.

2) Сколько содержится гидроксида калия КОН в 1095 г раствора?

100 г раствора содержат 10,32 г КОН  
 1095 » » » »  $x$  » КОН

$$x = \frac{10,32 \cdot 1095}{100} = 113 \text{ г КОН.}$$

3) Чему равен грамм-эквивалент КОН?

$$\mathcal{E}_{\text{КОН}} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г.}$$

4) Чему равна нормальность раствора?

$$\frac{113}{56} = 2,015 \text{ н. раствор.}$$

Указанное выше решение приводит к следующей расчетной формуле для определения нормальности раствора:

$$N = \frac{1000 \cdot p d}{100 \cdot \mathcal{E}}; \quad N = \frac{10 p d}{\mathcal{E}},$$

где  $p$  — процентное содержание растворенного вещества;  $d$  — плотность раствора,  $\mathcal{E}$  — грамм-эквивалент растворенного вещества;  $N$  — нормальность раствора.

Если подставить числовые значения в формулу нормальности, то задача получит следующее решение:

$$N = \frac{10 \cdot 10,32 \cdot 1,095}{56} = 2,015.$$

Нормальные растворы широко используют в химической практике для проведения реакций между растворенными веществами. Удобство применения их состоит в том, что в равных объемах растворов с одинаковой нормальностью содержатся эквивалентные количества веществ, т. е. количества веществ, реагирующие между собой без остатка. Таким образом, равнонормальные растворы реагируют друг с другом равными объемами. Например, на нейтрализацию 10 мл 0,2 н. раствора любой щелочи будет израсходовано также 10 мл 0,2 н. раствора любой кислоты.

Однако, если нормальные концентрации не равны, то расходуемые объемы растворов будут обратно пропорциональны их нормальностям.

Обозначим нормальности растворов двух реагирующих веществ через  $N$  и  $N_1$ , а объемы их соответственно через  $V$  и  $V_1$ . Тогда описанную зависимость выразим пропорцией:

$$\frac{N}{N_1} = \frac{V_1}{V}; \quad NV = N_1V_1.$$

Пользуясь этой формулой, можно вычислить объемы растворов, необходимые для проведения той или иной реакции, определить нормальность одного из растворов по объемам растворов, затрачиваемых на реакцию, и известной нормальности одного раствора.

**Пример 4.** Сколько 0,3 н. раствора NaOH требуется для взаимодействия с 10 мл 0,2 н. раствора  $\text{FeCl}_3$ ?

*Решение.* Обозначив искомый объем раствора едкого натра через  $V$ , можно написать:

$$V \cdot N = V_1 N_1.$$

$$V \cdot 0,3 = 10 \cdot 0,2;$$

$$V = \frac{10 \cdot 0,2}{0,3} = 6,66 \text{ мл } 0,3 \text{ н. раствора NaOH.}$$

Следовательно, в числителе всегда пишут числовые данные того раствора, нормальность и объем которого известны, а в знаменателе — данные раствора, у которого известна или нормальность, или объем.

**Пример 5.** На нейтрализацию 10 мл 0,25 н. раствора едкого натра пошло 20 мл раствора серной кислоты. Сколько граммов серной кислоты содержится в 20 мл ее раствора?

*Решение.* 1) Определим нормальность раствора серной кислоты.

Для этого воспользуемся формулой, связывающей нормальности и объемы, затрачиваемые на реакцию:

$$\frac{N_{\text{щ}}}{N_{\text{к}}} = \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{щ}}}; \quad N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10 \cdot 0,25}{20} = 0,125;$$

$$\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49.$$

2) Умножив нормальность серной кислоты на эквивалент, узнаем, сколько граммов растворенной кислоты содержится в 1000 мл раствора:

$$49 \cdot 0,125 = 6,01 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

В 1 мл раствора содержится серной кислоты в 1000 раз меньше:

$$\frac{6,01}{1000} = 0,00601 \text{ г.}$$

В 20 мл раствора содержится серной кислоты:

$$0,00601 \cdot 20 = 0,1202 \text{ г.}$$

**Пример 6.** Сколько потребуется концентрированной серной кислоты с плотностью 1,84, процентной концентрацией 96,5% для приготовления 100 мл 1 н. раствора серной кислоты?

$$\mathcal{M}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49.$$

Решение. 1) Найдем нормальность 96,5% серной кислоты по формуле:

$$N = \frac{10 \cdot p \cdot d}{\mathcal{M}}; \quad N_{96,5\%} = \frac{10 \cdot 96,5 \cdot 1,84}{49} = 35,87 \text{ г-эква.}$$

2) Вычислим объем концентрированной серной кислоты, пользуясь зависимостью между нормальностью и объемом:

$$\frac{N}{N_1} = \frac{V_1}{V}; \quad V = \frac{100 \cdot 1}{35,87} = 2,71 \text{ мл}$$

В лабораторной практике часто концентрацию выражают через титр.

*Титром раствора называют количество растворенного вещества в граммах, содержащегося в 1 мл раствора.* Титр обозначают буквой  $T$ . Титр раствора легко определить, если известна нормальная концентрация этого раствора. В этом случае титр определяют по формуле:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{M}}{1000},$$

где  $T$  — титр раствора;  $N$  — нормальность раствора;  $\mathcal{M}$  — грамм-эквивалент растворенного вещества.

Например, титр 0,1 н. серной кислоты, грамм-эквивалент которой равен 49 г, равен

$$T = \frac{0,1 \cdot 49}{1000} = 0,0049 \text{ г/мл.}$$

Если нам известна навеска (точно отвешенное количество вещества) и объем, в котором растворена навеска, то титр рассчитывают путем деления величины навески  $g$  на объем по формуле

$$T = \frac{g}{V}.$$

Например, навеску щавелевой кислоты 0,625 г растворили в мерной колбе, объем которой равен 100 мл и довели водой до метки. Чему равен титр раствора щавелевой кислоты?

$$T = \frac{g}{V} = \frac{0,625}{100} = 0,00625 \text{ г/мл.}$$

## 12. Коллоиды

Во второй половине XIX столетия ученые обратили внимание на то, что некоторые вещества, не растворимые в воде в обычном понимании этого слова, могут в некоторых условиях образовывать вполне однородные по внешнему виду растворы. Такие растворы по многим свойствам существенно отличаются от обычных растворов. Так, например, растворенные вещества в этих растворах не проходят сквозь так называемые *полупроницаемые перегородки*. Такими перегородками являются: перга-

мент, бычий пузырь, пленки из целлофана, стенки клеток растений и животных. Через такие перегородки легко проходят растворитель и вещества, образующие истинные растворы (электролиты).

При исследовании этих растворов оказалось, что вещества, которые свободно проходят через полупроницаемые перегородки, могут выделяться из растворов в виде кристаллов, а вещества, которые через подобные перегородки не проходят, не способны кристаллизоваться при выпадении из раствора.

Первая группа веществ называется *кристаллоидами*, а вторая — *коллоидами* (от греч. колла — клей).

Первая группа веществ при растворении их в воде образует *истинные растворы*, т. е. растворы, в которых растворенное вещество раздроблено на отдельные молекулы или ионы.

Вторая группа веществ образует *коллоидные растворы*, т. е. растворы, в которых растворенное вещество распределено в растворителе на более крупные частички, состоящие из десятков или сотен молекул.

Дальнейшее изучение этого явления показало, что такое строгое разделение веществ на две группы не совсем правильно, так как одни и те же вещества в одних растворителях могут проявлять себя как коллоиды, а в других — как кристаллоиды. Так, например, поваренная соль при растворении в воде ведет себя как типичный кристаллоид, а при растворении в бензоле образует коллоидный раствор; мыло, образующее коллоидный раствор в воде, при растворении в спирте проявляет свойства кристаллоида. Поэтому в настоящее время говорят не о коллоидах и кристаллоидах как об определенных классах веществ, а о коллоидном и кристаллоидном состоянии веществ.

**Дисперсные системы.** Дисперсной системой мы будем называть такую смесь веществ, в которой одно вещество раздроблено на мелкие частицы и равномерно распределено в другом веществе. Раздробленное вещество называется *дисперсной фазой системы*, а то вещество, в котором распределена дисперсная фаза, — *дисперсной средой*. Степень измельчения вещества называется *степенью дисперсности*.

Различают грубодисперсные и тонкодисперсные системы. К *грубодисперсным системам* относятся так называемые *взвеси*. Размер дисперсной фазы в них достигает  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  см, т. е. от тысячных до сотысячных долей сантиметра. Если в жидкости распределены частички твердого вещества, то такие взвеси называются *суспензиями*.

Примером суспензии может служить глина, смешанная с водой. После того как крупные частички глины осядут на дно, в воде остаются мелкие частички, которые все же заметны глазом, так как вода остается не совсем прозрачной, а слегка мутной. Суспензия образуется также при смешивании мела с водой.

Если в жидкости распределены капельки другой, нераство-

ряющейся, жидкости, то образуется *эмульсия*. Примером эмульсии может служить молоко, в котором в жидкости распределены мельчайшие капельки жира.

Коллоидные растворы принадлежат к тонкодисперсным системам. Диаметр дисперсных частиц в этих системах равен  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см, т. е. стотысячным — десятимиллионным долям сантиметра. По внешнему виду такая система представляет собой совершенно прозрачный раствор. Такие частички невидимы в обычный микроскоп и могут быть различимы только в ультрамикроскопе или при помощи электронного микроскопа.

Если в системе дисперсные частицы имеют диаметр меньше  $10^{-7}$  см, т. е. меньше десятимиллионной доли сантиметра, например  $10^{-8}$  см, то такие растворы называются *истинными*. В этих растворах вещество раздроблено на отдельные молекулы или ионы. В истинных растворах исчезает граница между дисперсной фазой и дисперсной средой, и они становятся однородной системой.

Таким образом, коллоидные растворы занимают промежуточное положение между суспензиями (или эмульсиями) и истинными растворами.

Провести резкую границу между коллоидными и истинными растворами с одной стороны и коллоидными растворами и суспензиями и эмульсиями — с другой невозможно. Очевидно, что в коллоидных растворах вещество раздроблено не на отдельные молекулы, а на частицы, состоящие из многих молекул — агрегатов молекул.

Коллоидные частицы называются *мицеллами*, а коллоидные растворы — *золями*.

Коллоидные мицеллы могут состоять из разного количества молекул и атомов. Так, коллоидная частица золота содержит около миллиона атомов. Коллоидная частица тригидроксида железа состоит из 300—400 молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а в коллоидном растворе мыла в воде частицы мыла состоят из 20—50 молекул каждая. Некоторые вещества имеют такие большие молекулы, что они не могут проходить через полупроницаемые перегородки, например молекулы гемоглобина крови с молекулярным весом 68 100 у. е., некоторые белки с молекулярным весом, достигающим нескольких миллионов углеродных единиц. Такие вещества называются коллоидами, даже если они находятся в твердом виде. Таким образом, признаком коллоидных растворов служит не количество молекул или ионов в дисперсной частице, а главным образом величина раздробленных частиц, а также характер взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсной средой.

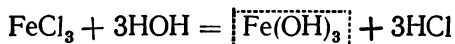
**Получение коллоидных растворов.** Методы получения коллоидных растворов можно разделить на две группы: дисперсионные и конденсационные. *Дисперсионные методы* основаны на измельчении крупных частиц до размеров коллоидных частиц.

Измельчения добиваются путем растирания вещества с жидкостью или размалывания на специальных коллоидных мельницах. Таким путем изготовляют краски, наполнители для резины. Применяются коллоидные мельницы также в фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

К конденсационным относятся, например, химические методы, в основе которых лежат химические реакции, протекающие в водных растворах. При этом необходимо соблюдать следующие условия:

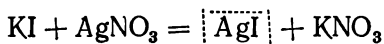
- 1) растворы исходных веществ должны быть разбавленными;
- 2) необходим избыток одного из веществ;
- 3) приливать растворы друг к другу следует медленно.

Получающееся в результате реакции нерастворимое вещество образует коллоидный раствор. Например, если добавлять по каплям в кипящую воду хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  при постоянном помешивании, то мы получим коллоидный раствор тригидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образовавшийся в результате гидролиза хлорида железа (III) и укрупнения получившихся молекул тригидроксида железа до размеров коллоидных частиц:



Вещество, образующее коллоидный раствор, заключено в рамку.

Хотя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и нерастворим в воде, но при этих условиях он не выпадает в осадок, образуя совершенно прозрачный коллоидный раствор, имеющий цвет крепкого чая. Также образуется коллоидный раствор, если к разбавленному раствору иодида калия  $\text{KI}$  добавить несколько капель разбавленного раствора нитрата серебра:



К конденсационным методам относятся также методы получения коллоидных растворов при помощи электрической дуги. При получении электрической дуги под водой образуются коллоидные растворы металлов, из которых состоят электроды. Так приготавливают коллоидные растворы золота, серебра и др. При проскакивании искры металл электродов непосредственно превращается в пар, состоящий из отдельных атомов. В результате конденсации пара образуются коллоидные частицы металла.

**Распознавание коллоидных растворов.** Отличить коллоидные растворы от истинных по внешнему виду невозможно. Их можно обнаружить при помощи явления *Тиндаля*. Это явление заключается в том, что пучок света, проходя сквозь коллоидный раствор, образует освещенный конус, хорошо видимый в темноте. Подобное явление можно наблюдать при прохождении в темной

комнате яркого солнечного луча. В этом луче хорошо видны отдельные пылинки, находящиеся в воздухе комнаты. Сущность этого явления состоит в том, что частички вещества, находящиеся в коллоидном растворе, рассеивают свет. На этом принципе основано устройство ультрамикроскопа, в котором наблюдаемая жидкость освещается не снизу, а сбоку. При прохождении световых лучей через истинный раствор освещенного конуса не наблюдается, так как частицы в истинном растворе настолько малы, что рассеяния света почти не происходит.

Коллоидные растворы отделяют от истинных, пользуясь тем, что коллоидные частицы ввиду больших размеров задерживаются полупроницаемыми перепонками, а истинные растворы свободно проходят сквозь них. Способ разделения растворенных веществ, основанный на том,

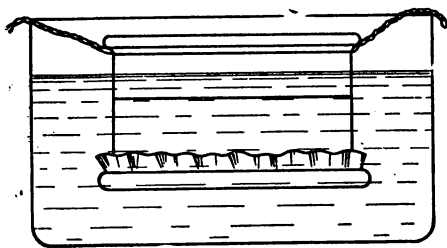


Рис. 35. Диализатор.

что одно из них не диффундирует сквозь перепонку, носит название *диализа*, а приборы, в которых происходит процесс диализа, называются *диализаторами*.

На рис. 35 изображен простейший диализатор. Он состоит из двух сосудов, вставленных один в другой.

У сосуда меньшего размера дно представляет собой полупроницаемую перегородку (пергамент, бычий пузырь). В малый сосуд наливают коллоидный раствор, содержащий примеси электролита, в большой — чистую воду. Так как ионы электролита свободно проходят сквозь полупроницаемую перепонку, то через некоторое время концентрация ионов электролита в воде и коллоидном растворе станет одинаковой. Вылив воду из большого сосуда и заменив ее свежей, снова удастся удалить часть ионов электролита из коллоидного раствора. Многократно заменяя воду в большом сосуде новыми порциями, можно практически полностью очистить коллоидный раствор от электролитов.

### 13. Устойчивость коллоидных растворов. Строение коллоидных частиц

По сравнению с истинными растворами устойчивость коллоидных растворов слабая. Однако многие из них могут существовать довольно продолжительное время: годы и десятки лет.

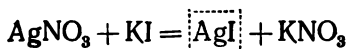
Возникает вопрос: какие же причины препятствуют выпадению в осадок частичек практически нерастворимого в данном растворителе вещества? Беспорядочное движение ничтожно малых частиц должно способствовать их столкновению, слипанию и укреплению, а затем и выпадению в осадок.



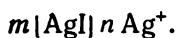
Это явление было впервые объяснено в 1809 г. профессором Московского университета Ф. Ф. Рейсом; установившим отношение коллоидных растворов к электрическому току: при пропускании через коллоидный раствор электрического тока достаточно высокого напряжения происходит медленное передвижение всех коллоидных частиц к одному из электродов — к катоду или аноду. Это явление впоследствии получило название *электрофореза*, т. е. электрического переноса частиц.

Передвижение коллоидных частиц под действием электрического тока свидетельствует о том, что они заряжены, причем все частицы несут заряд одинакового знака — положительный или отрицательный. Установлено, что коллоидные частицы оксидов металлов, многих органических красителей, гемоглобина крови и других коллоидов заряжены положительно, а частицы металлов, серы, сульфидов — отрицательно. По современным представлениям, возникновение зарядов коллоидных частиц является результатом адсорбции этими частицами ионов электролита из растворов. Образование коллоидных частиц в большинстве случаев происходит в среде, содержащей электролиты. Ионы этих электролитов адсорбируются коллоидными частицами.

Рассмотрим в качестве примера механизм образования коллоидных частиц и коллоидного раствора  $\text{AgI}$ :

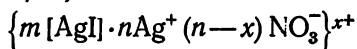


Вначале в результате реакции получают молекулы не растворимого в воде иодида серебра  $\text{AgI}$ . Эти молекулы в результате столкновений слипаются друг с другом, образуя все более крупные частицы. Если бы раствор был концентрированным, то укрупнение частиц произошло бы мгновенно, и выпал бы осадок. При подходящих условиях (разбавленные растворы, добавление электролита по каплям, малая скорость образования частиц) на определенном этапе укрупнения получается ядро коллоидной частицы, которая содержит в среднем 100—200 уплотненных молекул. Ядро коллоидной частицы условно обозначают  $m[\text{AgI}]$ . Оно обладает большой поглотительной способностью и адсорбирует из раствора один из ионов, входящих в состав ядра, — или  $\text{Ag}^+$  или  $\text{I}^-$ . Адсорбируется ядром ион вещества, взятого в избытке. Например, при избытке  $\text{AgNO}_3$  адсорбируется так называемый знакообразующий ион серебра  $\text{Ag}^+$ . Образующаяся частица записывается следующим образом:



Частицы, получившие заряд благодаря адсорбции, превращаются как бы в огромные ионы. Естественно, что эти ионы притягивают противоположно заряженные ионы электролита,

называемые *противоионами*, причем большая часть противоионов находится ближе к ядру коллоидной частицы и составляет *адсорбционный слой*:



Однако число нитрат-ионов  $(n-x)$  меньше числа адсорбированных ионов серебра  $(n)$ . Вследствие этого коллоидная частица имеет положительный заряд.

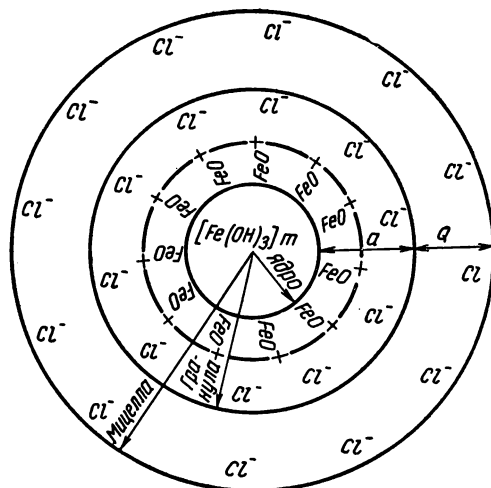
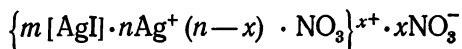


Рис. 36. Схема строения мицеллы тригидроксида железа.

$m$  — число частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в ядре;  $a$  — адсорбционный слой;  $Q$  — диффузный слой противоионов.

Меньшая часть противоионов находится на большом удалении от ядра коллоидной частицы и составляет *диффузный слой*:



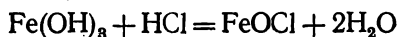
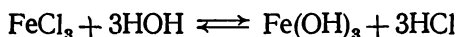
гранула

диффузный  
слой

Кроме того, благодаря своей полярности частицы окружаются ориентированными молекулами воды, образующими вокруг частицы *гидратную* (или *сольватную* в случае другого растворителя) *оболочку*.

Заряженная частица вместе с противоионами электролита и сольватной оболочкой называется *коллоидной мицеллой*.

Образование коллоидной мицеллы тригидроксида железа и ее состав можно представить так:



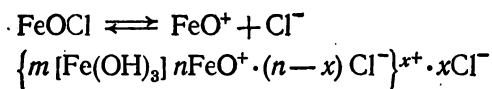


Схема строения мицеллы тригидроксида железа приведена на рис. 36. Формулы показывают, что коллоидные частицы иодида серебра и тригидроксида железа заряжены положительно. В целом же коллоидный раствор нейтрален благодаря наличию противоионов, которыми служат ионы электролита.

При образовании коллоидных растворов веществами, обладающими очень большими молекулами (белок и др.), главную роль играет не заряд мицеллы, а ее гидратация (сольватация).

**Гидрофильные и гидрофобные золи.** Коллоидные растворы называются *золями*, а коллоидные осадки — *гелями*.

Золи, коллоидные частицы которых удерживают много растворителя, называются *лиофильными* (от греч. «лио» — растворяю, «филео» — люблю). Если растворителем служит вода, то они называются *гидрофильными*. К ним относятся белки, крахмал, желатин, агар-агар, кремниевые кислоты и др.

Золи, коллоидные частицы которых удерживают мало растворителя, называются *лиофобными* (от греч. «фобос» — страх). Если растворителем служит вода, то они называются *гидрофобными*. К ним относятся золи металлов (Ag, Au), соли (AgI), сульфиды (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и др.

Гидроксиды металлов занимают промежуточное положение между этими двумя классами.

## 14. Коагуляция

Устойчивость коллоидных растворов обусловлена наличием одноименных электрических зарядов и сольватных оболочек у коллоидных частиц. Уменьшение или уничтожение этих зарядов приводит к понижению устойчивости и разрушению этих систем. С уничтожением заряда частицы больше не отталкиваются друг от друга, а при столкновении слипаются, укрупняются и выпадают в осадок, т. е. золь переходит в гель. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией* или *свертыванием*.

Во всяком коллоидном растворе этот процесс вначале протекает очень медленно, когда же частицы достигнут определенных размеров, то начинается быстрое их осаждение. Основным методом ускорения коагуляции является добавление к нему электролита. Введение электролитов сильно увеличивает концентрацию ионов в растворе, в результате чего возникают условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака. При этом снижается первоначальный заряд коллоидных частиц; лишенные заряда, они больше не отталкиваются друг от друга, а при столкновении укрупняются и выпадают в осадок.

Коагуляцию можно рассматривать как процесс из двух стадий: 1) слипание частиц в агрегаты — скрытая коагуляция; 2) осаждение (седиментация) агрегатов с образованием осадка — коагулята в виде хлопьев или геля — явная коагуляция.

Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определенный (обычно короткий) промежуток времени, называется *порогом коагуляции*. У различных электролитов порог коагуляции может сильно варьировать, даже если он найден для одной и той же коагулируемой системы. Порог коагуляции зависит от заряда иона, противоположного по знаку коагулируемым частицам, причем способность ионов вызывать коагуляцию растет не пропорционально заряду, а в значительно большей степени.

Отношение порогов коагуляции  $\gamma$  одно-, двух- и трехзарядных ионов ( $z=1, 2$  и  $3$ ) при прочих равных условиях приблизительно обратно пропорциональны  $z^6$ , т. е.

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}.$$

Коагуляция наступает, когда частицы имеют небольшой заряд (медленная коагуляция). Наибольшей скорости коагуляция достигает в условиях, когда частицы не заряжены и каждое их столкновение приводит к слипанию.

Коагуляция гидрофобных золей вызывается небольшим количеством электролита. Коагуляция гидрофильных золей протекает труднее, так как ей препятствуют защитные гидратные оболочки коллоидных частиц. Большая часть электролита затрачивается на разрушение гидратной оболочки, а меньшая часть идет на снятие заряда с коллоидных частиц. Следовательно, коагуляция гидрофильных золей требует большего количества электролита; процесс коагуляции в этом случае называется *высаливанием*.

Кроме добавления электролитов, можно коагулировать коллоиды другими коллоидами, но противоположно заряженными. Коагуляцию коллоидов коллоидами применяют при очистке вин, питьевой воды и т. д. Коллоиды, содержащиеся в природной воде, в большинстве случаев бывают отрицательно заряжены. Для их коагуляции пользуются положительно заряженным золем гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , добавляя к воде алюминиевую соль, обычно  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , которая, подвергаясь гидролизу, образует  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Преимущества коагуляции коллоидов коллоидами состоят в том, что в осадок выпадают оба коллоида и в растворе не остается никаких примесей, в противоположность коагуляции электролитами.

Многие коллоиды коагулируются при нагревании и кипячении. Адсорбция коллоидной частицей ионов — экзотермический процесс. Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры уменьшает число знакообразующих ионов на коллоидной

частице. Это вызывает уменьшение заряда коллоидных частиц, уменьшается и сила отталкивания между частицами, но увеличивается скорость движения и столкновения частиц. Слипаясь, они укрупняются и выпадают в осадок. Например, свертывание яичного белка при нагревании, свертывание молока, питательных сред и т. д.

### 15. Гели. Синерезис. Набухание. Пептизация

Выпадающие при коагуляции коллоидные осадки имеют различное строение. Гидрофобные золи осаждаются в виде тонких порошков или хлопьев, почти не содержащих воды. Гидрофильные золи удерживают много воды и образуют студенистые осадки. Иногда весь раствор целиком превращается в довольно плотную массу. Эта масса носит название *геля*, а сам процесс его образования называется *желатинизацией*.

Примером гелей может служить 2—3% раствор-желатина в теплой воде, застывающий при охлаждении. На застуднение сильно влияет температура и концентрация раствора.

С течением времени гели подвергаются процессу «старения», выражающемуся в том, что они начинают выделять жидкость и сокращаться в объеме. Это явление называется *синерезисом*. При высыхании некоторые гели превращаются в пористую хрупкую массу, например гель кремниевой кислоты — силикагель. Такие гели используют в технике как адсорбенты. Некоторые гели обладают способностью *набухать*, причем набухание может быть ограниченным и неограниченным.

При набухании происходит поглощение жидкости, сопровождающееся сильным увеличением геля в объеме. Например, желатин, погруженный в воду, поглощает в 8—10 раз больше воды, чем весит.

Некоторые хорошо набухающие вещества поглощают неограниченное количество воды и постепенно из твердого состояния переходят в жидкое, образуя коллоидный раствор (гидрозоль). Этот процесс называют *неограниченным набуханием*. К веществам, неограниченно набухающим в воде, относится, например, гуммиарабик.

Процесс постепенного перехода студня в гидрозоль при неограниченном набухании студня называют *пептизацией*.

Некоторые вещества поглощают воду лишь до определенной степени набухания и даже при длительном пребывании в воде они не переходят в раствор. Такие вещества называют ограниченно набухающими. К ним принадлежат шелк, многие растительные белки, например клейковина пшеницы, столярный клей и др.

Некоторые из ограниченно набухающих в воде веществ при повышении температуры поглощают воду в неограниченном количестве, постепенно образуя золь. Например, желатин в воде

при комнатной температуре набухает ограниченно. При повышении температуры образуется коллоидный раствор (гидрозоль) желатина, при остывании переходящий в студень.

В аналитической практике коллоидные осадки не следует промывать водой, так как вода в первую очередь вымывает те ионы, которые вызывают коагуляцию. После этого одноименно заряженные коллоидные частицы начинают отталкиваться друг от друга и из осадка переходят в раствор, т. е. гель переходит в золь. Коллоидные осадки промывают горячей водой, содержащей электролит-коагулятор, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Коллоиды в природе и в технике.** Коллоидные системы очень распространены в природе. Молоко, кровь, белки, крахмал, большая часть тканей растений и животных организмов находятся в коллоидном состоянии. Работа многих отраслей промышленности связана с коллоидными системами: пищевой, медицинской, текстильной, кожевенной, лако-красочной, керамической промышленности, производство искусственного волокна, пластических масс, смазочных материалов и т. д.

Особое значение приобретают коллоидные системы в процессах обогащения полезных ископаемых.

**Роль коллоидов в биологических процессах.** Роль набухания в природе исключительно велика. Сухое зерно не может дать ростков без предварительного набухания. Человек принимает в сутки в среднем около 3 л воды. Выпитая вода используется в организме неоднократно, и это можно объяснить набуханием. Белки стенок кишечника впитывают воду и передают ее белкам крови, которые отдают воду другим тканям тела и т. д. Набухание различных коллоидов регулируется в организме очень точно. Регуляторами набухания являются различные соли и кислоты. При этом кислоты способствуют набуханию, а соли противодействуют ему.

При высокой температуре воздуха вместе с потом из организма уходит много солей, это приводит к повышенному набуханию ткани, в частности мозговой ткани, что может привести к головным болям. Поэтому в горячих цехах всегда для питья употребляют воду, к которой добавлено немного соли.

Особо крепко удерживаются те слои воды, которые прилегают непосредственно к поверхности коллоидных частиц, адсорбируются ими. Такую воду называют *связанной*. Связанная вода обладает замечательными свойствами. Прежде всего она лишена способности растворять различные вещества. Молекулы воды в оболочках коллоидных частиц сильно сближены. Установлено, что связанная вода испытывает давление до 500 000 атм.


Количество связанной коллоидом воды имеет огромное значение. Так, ясно, что чем больше воды связывает мука (в муке связывает воду крахмал), тем медленнее черствеет хлеб. Ржаной крахмал связывает почти вдвое больше воды, чем пшеничный, поэтому ржаной хлеб сохраняет свою мягкость более длительное время, чем пшеничный.

Чем большую часть воды в растительных организмах связывают коллоиды, тем лучше растения сопротивляются морозам и засухам. Связанную воду трудно и выморозить, и испарить.

## ГЛАВА VIII

# ВОДОРОД. КИСЛОРОД. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

## 1. Водород

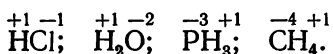
Химический знак . . . . .	H
Латинское название . . . . .	Hydrogenium
Атомный вес . . . . .	1,08
Положение в периодической системе	1-й период, I группа, s-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % <sup>1</sup> . . . . .	15,6
весовых % . . . . .	около 1
Электронная структура . . . . .	
Электронная формула . . . . .	1 s <sup>1</sup>
Степень окисления . . . . .	—1, +1
Радиус атома, Å . . . . .	0,3
T <sub>кип</sub> , °C . . . . .	—253
T <sub>пл</sub> , °C . . . . .	—259,2
Растворимость в воде при 20 °C . . . . .	в 100 объемах воды 2 объема H <sub>2</sub>
Химическое свойство . . . . .	Восстановитель
Окраска баллонов с водородом . . . . .	Темно-зеленая с двумя красными полосами вверх (по 25 мм) и одной красной полосой (50 мм) вниз. Надпись «Водород» (красным) над верхней красной полосой

Водород открыт в 1776 г. английским химиком Кэвэндишем. Он широко распространен в природе. В земной коре его содержится 15,6 ат. %, т. е. из 1000 атомов всех элементов на водород приходится 156 атомов.

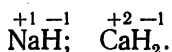
В виде соединений водород широко распространен в природе. Он входит в состав воды; в соединении с углеродом составляет главную массу нефти и природных газов; входит в состав растительных и животных тканей. В свободном состоянии в природе водород встречается в незначительных количествах, главным образом в верхних слоях атмосферы, выделяясь в нее при вулканических извержениях, из нефтяных буровых скважин, а также при разложении органических остатков некоторыми

<sup>1</sup> Более точно характеризует распространенность элементов в природе не их относительное содержание по весу (весовые проценты), а относительное содержание их атомов (атомные проценты). Так, в весовых процентах содержание водорода в земной коре около 1%, а в атомных процентах — 15,6%, т. е. по распространенности водород занимает третье место после кислорода и кремния.

бактериями. Английский ученый Кэвендиш в 1776 г. впервые получил водород при взаимодействии железных стружек с разбавленной серной кислотой, изучил его свойства и указал его отличия от других газов. В 1783 г. французский химик Лавуазье, сжигая водород в кислороде, получил воду и дал ему название Hydrogene (воду рождающий), или водообразователь. На валентной оболочке атома водорода содержится один электрон, по отношению к неметаллам водород проявляет положительную степень окисления, равную единице:



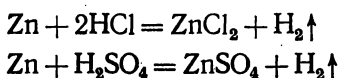
По отношению к активным металлам водород проявляет отрицательную степень окисления:



Соединения водорода с металлами называются *гидридами*.

## 2. Получение водорода

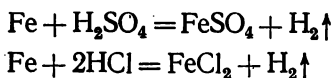
**Получение водорода в лабораториях.** 1. Активные металлы Mg, Al, Zn, Fe и некоторые другие вытесняют водород из разбавленных кислот, кроме кислот-окислителей, например азотной кислоты:



Однако не все металлы могут вытеснять атомы водорода из молекул кислот. Это зависит от их химической активности. Те металлы, которые в приведенном ниже ряду активности стоят слева от водорода, могут вытеснять его из кислот, те же, которые стоят справа, — не могут.

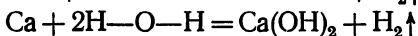
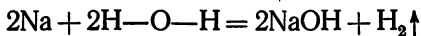
Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

Металлы, K, Na, Ca очень активны, при их взаимодействии с кислотами реакция протекает очень бурно и сопровождается взрывом. Поэтому в лабораториях пользуются менее активными металлами — цинком или железом:





2. Активные металлы К, Na, Ca, Ba разлагают воду, образуя щелочь и вытесняя из нее половину водорода, т. е. по одному атому водорода из каждой молекулы воды (см. рис. 37).

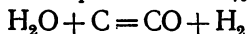


Для реакции вытеснения водорода из воды не следует пользоваться менее активными металлами, такими как магний и алюминий. Образующиеся гидроксиды магния и алюминия практически не растворимы в воде. Они образуют на поверхности кусочков металла нерастворимую пленку, защищающую металл от действия воды, поэтому реакция прекращается после выделения первых же пузырьков водорода.

В лабораториях для получения газов без нагревания пользуются аппаратом Киппа, который изображен на рис. 38.

Аппарат Киппа делается из толстого стекла и состоит из шарообразной воронки, которая вставляется в сосуд, состоящий из двух сообщающихся шаров. Верхний шар имеет тубус (отверстие), закрывающийся пробкой с газоотводной трубкой, снабженной стеклянным краном. Нижний шар также имеет тубус, закрытый стеклянной пробкой. В верхний шар загружают металлический цинк, а в шарообразную воронку наливают раствор разбавленных серной или соляной кислот. Если открыть кран, раствор кислоты из воронки начинает стекать в нижний шар и через отверстие, соединяющее шары аппарата, поступает в средний шар. Тотчас же начинается выделение водорода. Если надо прекратить выделение газа, кран закрывают. Выделяющийся водород давит на кислоту, вытесняя ее в нижнюю часть аппарата, откуда она по воронке поднимается в верхний шар. Струю водорода можно регулировать.

**Получение водорода в промышленности.** 1. Около 70% мировой добычи водорода составляет *конверсионный метод*. Через раскаленный уголь пропускают водяной пар и получают *водяной газ*, содержащий 50% оксида углерода (II) и 50% водорода  $\text{H}_2$ :



Затем водяной газ с водяным паром пропускают через раскаленный катализатор — оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при этом происходит конверсия — оксид углерода взаимодействует с водяным паром, образуя водород и диоксид углерода:

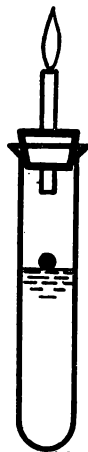
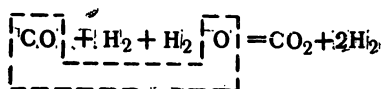
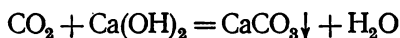


Рис. 37. Взаимодействие натрия с водой.

Чтобы отделить водород от диоксида, эту смесь пропускают либо через холодную сжатую до 25 атм воду (она хорошо растворяет  $\text{CO}_2$ , почти не растворяя водород), либо через известковую воду, которая связывает  $\text{CO}_2$ :



2. Получение водорода электролизом воды. Способ разработан в России в 1888 г. А. Н. Лачиновым. Этим способом получают около 18% всей мировой добычи водорода.

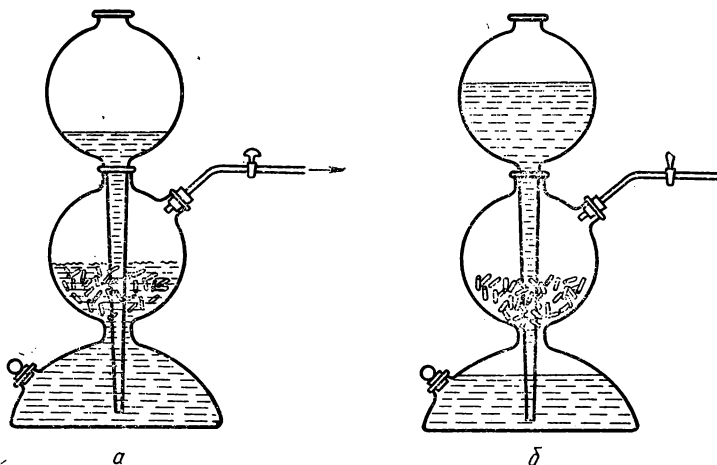


Рис. 38. Аппарат Киппа.  
а — кран открыт; б — кран закрыт.

Существуют и другие способы получения водорода в промышленности. В продажу водород поступает в стальных баллонах («бомбах») под большим давлением (150 атм).

### 3. Физические свойства водорода

Водород — газ без цвета и запаха. Грамм-молекула водорода при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

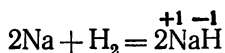
1 л водорода при нормальных условиях весит  $\frac{2}{22,4} = 0,09$  г.

Водород в 14,5 раза легче воздуха ( $D_{\text{возд}} = \frac{29}{2} = 14,5$ ).

Молекула водорода состоит из двух атомов:  $\text{H}_2$  (H—H), имеет ковалентную связь, неполярна. Поэтому для водорода характерны низкие температуры кипения и плавления, малая растворимость в воде и большая устойчивость к нагреванию. Подобно всем другим мало растворимым в воде газам, водород вытесняет воду из сосуда.

#### 4. Химические свойства водорода

**I. Отношение водорода к простым веществам.** В атмосфере нагретого водорода активные металлы (Na, K, Ca и др.) образуют твердые вещества — гидриды, в которых водород проявляет степень окисления  $-1$ :

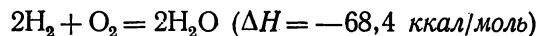


С активными неметаллами водород образует газообразные гидриды, в которых у водорода степень окисления  $+1$ . Так, хлор сгорает в водороде, образуя хлористый водород:



Водород может непосредственно соединяться и с другими неметаллами: азотом, углеродом, но эти реакции протекают только при особых условиях — высокой температуре, высоком давлении и в присутствии катализаторов.

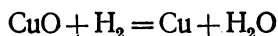
Водород горит в кислороде голубоватым пламенем, образуя воду и выделяя много тепла, температура горящего водорода достигает  $1000^\circ\text{C}$ .



Механическая смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называется *гремучим газом*, так как при поджигании этой смеси получается сильный взрыв.

Смесь водорода с воздухом также дает при поджигании взрыв. Поэтому поджигать водород можно только в случае полной уверенности в его чистоте. Чтобы проверить чистоту водорода, выделяющегося из прибора, наполняют водородом пробирку, опрокинутую вверх дном, и поджигают водород вдали от прибора. Чистый водород воспламеняется с легким хлопком. Проба, производимая в пробирке, безопасна.

**II. Отношение водорода к сложным веществам.** При нагревании водород является хорошим восстановителем. Он отнимает кислород от нагретых оксидов некоторых металлов, восстанавливая свободный металл и образуя воду:



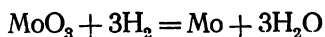
#### 5. Применение водорода

1. В химической промышленности водород применяется:
  - а) для синтеза соляной кислоты:



- б) для получения аммиака  $\text{NH}_3$ , из которого в свою очередь изготавливают азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  и азотные удобрения.

2. В металлургии водородом пользуются для восстановления кислородных руд некоторых редких металлов, например:



3. Жидкий водород ввиду его очень низкой температуры кипения ( $-252,8^{\circ}$ ) применяют для получения низких температур.

4. Водород применяют для получения высоких температур. При горении водорода в воздухе выделяется большое количество тепла, температура повышается до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Еще более высокая температура, достигающая  $3000^{\circ}\text{C}$ , получается при введении в пламя водорода избыточного количества кислорода в специально сконструированных для этих целей горелках.

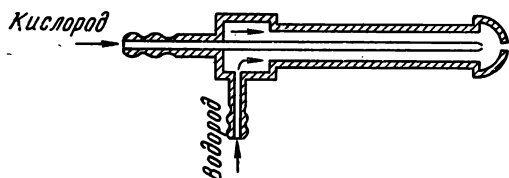


Рис. 39. Горелка для сжигания гремучего газа (кран Даниэля).

ках, применяемых для сварки и резки металлов — так называемых кранах Даниэля (рис. 39).

Особенно высокая температура достигается в горелках, работающих на атомарном водороде — горелках Лэнгмюра (рис. 40). Атомарный водород состоит не из молекул  $\text{H}_2$ , а из отдельных атомов  $\text{H}$ , получается путем накаливания током вольфрамовой проволоки в атмосфере сильно разреженного водорода (молекулярного)

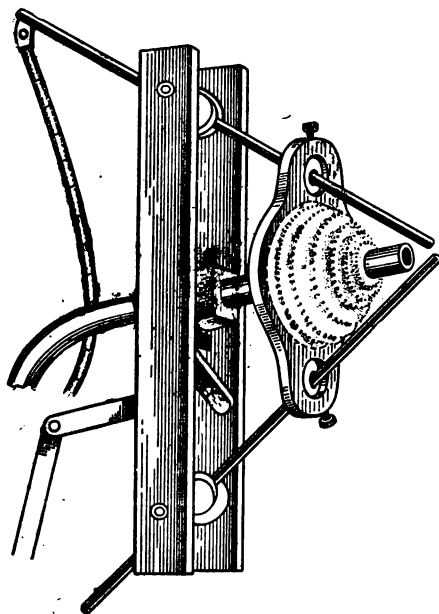
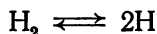
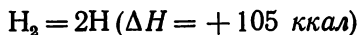


Рис. 40. Горелка для атомарного водорода (горелка Лэнгмюра).



Реакция обратима: чем выше температура, тем сильнее равновесие сдвигается вправо. Реакция образования атомарного водорода идет с поглощением большого количества тепла.



Так как в атомах всегда больше энергии, чем в молекулах, атомы всегда активнее молекул.

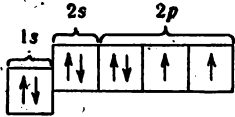
Это тепло, затраченное на образование атомарного водорода, выделяется обратно, когда атомы водорода соединяются в молекулы, развигая при этом температуру выше  $4000^{\circ}\text{C}$ . Высокая температура пламени обуславливается в данном случае образо-

ванием молекул водорода из атомов. Процесс протекает особенно быстро на поверхности различных металлов, которые таким путем можно нагреть до температуры свыше 4000 °С. В пламени атомарного водорода легко плавятся даже такие тугоплавкие металлы, как вольфрам, температура плавления которого 3410 °С.

Атомарный водород обладает сильной восстанавливающей способностью, что особенно важно при сварке металлов, подверженных окислению.

5. В больших количествах водород расходуется при переработке жидких (растительных) жиров в твердые, т. е. для гидрогенизации жиров, а также для переработки угля в жидкое топливо — горючее для моторов (бергенизация угля).

## 6. Кислород

Химический знак . . . . .	O
Латинское название . . . . .	Oxygenium
Атомный вес . . . . .	16
Положение в периодической системе	2-й период, VI группа, главная подгруппа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	54,9
весовых % . . . . .	47,2
Электронная структура . . . . .	
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^4$
Радиус атома, Å . . . . .	0,66
Степень окисления . . . . .	—2
Плотность жидкого кислорода, г/см <sup>3</sup>	1,27
Вес 1 л при нормальных условиях, г	1,43
$T_{пл}$ , °С . . . . .	—218,8
$T_{кип}$ , °С . . . . .	—183
Растворимость в воде при 20 °С . . . . .	В 100 объемах воды 3 объема кислорода
Химическое свойство . . . . .	Окислитель
Окраска баллонов с кислородом (стальные баллоны, давление 160 атм) . . . . .	Окислитель Баллоны имеют голубую окраску; поперечная надпись черными буквами: «Кислород»

Английский химик Дж. Пристли в 1774 г. получил кислород прокаливанием оксида ртути (II)  $HgO$ , а в следующем году обнаружил, что кислород содержится в воздухе.

Шведский химик К. Шееле в 1771—1772 гг. получил кислород из различных веществ — сурика, селитры, азотной кислоты, пиролюзита и др., и назвал это вещество «огненным воздухом».

Название «кислород» происходит от французского слова *oxygene* (производитель кислоты), так как он является составной частью многих кислот.

Кислород является самым распространенным элементом в природе. В земной коре его содержится 54,9 ат.%. В свободном состоянии он находится в воздухе и составляет 23% по весу или 21% по объему. Связанный кислород входит в состав сложных веществ: воды, различных минералов и горных пород, а также содержится в клетках животных и растительных организмов.

Кислород является резко выраженным неметаллом, на валентной оболочке атома он имеет шесть электронов, поэтому, соединяясь с элементами, кислород принимает два электрона и проявляет отрицательную степень окисления, равную 2, например:  $\overset{+1}{\text{Ag}}\overset{-2}{\text{O}}, \overset{+2}{\text{Mg}}\overset{-2}{\text{O}}, \overset{+3}{\text{Al}}\overset{-2}{\text{O}_3}$  и т. д.

Кислород проявляет положительную степень окисления только в соединении с фтором, например  $\overset{-1}{\text{F}}\overset{+2}{\text{O}}$ .

## 7. Получение кислорода

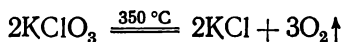
В лабораториях кислород получают разложением веществ, содержащих кислород:

1. Разложением перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ :



10 г  $\text{KMnO}_4$  выделяют 0,7 л кислорода

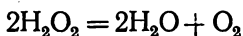
2. Разложением хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании в присутствии катализатора диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  ( $\text{KClO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  смешивают в соотношении 10:1)



3. Прокаливанием нитрата калия  $\text{KNO}_3$  выше его температуры плавления, при этом он разлагается на нитрит и кислород:



4. Разложением пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в присутствии катализатора диоксида марганца:



В лаборатории удобнее получать кислород из перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$ . Выделяющийся кислород обнаруживают по вспышке тлеющей лучинки.

*Катализатором* называется такое вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само при этом химически не изменяется. Катализатором, ускоряющим разложение хлората калия и пероксида водорода, является диоксид марганца. После окончания реакции легко обнаружить, что диоксид марганца не изменился, поэтому в химическое уравнение мы его не включаем. Каталитическая активность вещества специфична. Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является катализатором при конверсии паров воды оксидом углерода, но не ускоряет реакции между водородом и азотом, там необходим другой катализатор — губчатое железо.

В промышленности кислород получают из воздуха и воды. Воздух сжижают и подвергают фракционированной перегонке. Азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается. Кислород, полученный этим способом, содержит до 2% азота. Хранится такой кислород в баллонах под давлением. Этот метод его получения является дешевым и рентабельным, поэтому большая часть кислорода получается именно так. Более чистый кислород — электролитический.

## 8. Физические свойства кислорода

Кислород представляет собой бесцветный газ без запаха. Плотность кислорода по воздуху равна:

$$D_{\text{возд.}} = \frac{32}{29} = 1,1.$$

1 л кислорода при нормальных условиях весит

$$\frac{32}{22,4} = 1,43 \text{ г.}$$

Молекула кислорода состоит из двух атомов ( $\text{O}_2$ ), имеет ковалентную связь и неполярна. Поэтому кислород имеет низкие температуры кипения, плавления и малую растворимость в воде.

В твердом, жидком и газообразном состояниях кислород является *парамагнитным веществом*, т. е. веществом, которое втягивается в сильное магнитное поле, в отличие от веществ, которые выталкиваются магнитным полем и называются *диамагнитными*. Например, если погрузить сильный постоянный магнит в жидкий кислород, то часть жидкости так сильно притянется к магниту, что может быть извлечена из сосуда, где она ранее находилась.

Объяснение парамагнетизма кислорода может быть дано только на основе представлений о спине электрона. Как уже говорилось, электрон в атоме вращается не только вокруг ядра, но и вокруг собственной оси. Момент количества движения, связанный с вращением вокруг собственной оси, и называется *спи-*

ном. Поскольку электрон имеет электрический заряд, то при его вращении вокруг собственной оси возникает магнитное поле. В зависимости от направления вращения изменяется и направление магнитного поля. Как правило, в различных соединениях число электронов, вращающихся вокруг собственной оси по часовой стрелке, равно числу электронов, имеющих направление движения против часовой стрелки. Поэтому возникающие при этом магнитные поля взаимно компенсируют друг друга, и вещества, образованные данными молекулами, не имеют магнитных свойств.

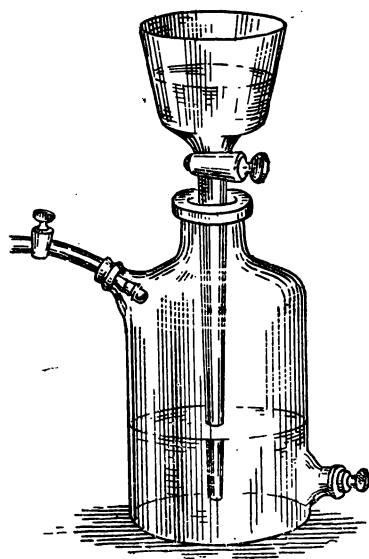


Рис. 41. Газометр.

Если кислород имеет магнитные свойства, необходимо принять, что в его молекуле имеются электроны, магнитные поля которых не компенсированы противоположно направленными спинами. Так как химическая связь образуется электронами с противоположным направлением вращения электронов вокруг собственной оси (противоположными спинами), то принимают, что в молекуле кислорода связь осуществляется только одной парой электронов и структурная формула записывается следующим образом

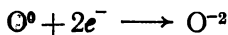


Для хранения малорастворимых или нерастворимых в воде газов применяют *газометры* (рис. 41). Газометр состоит из двух ча-

стей: воронки с краном и емкости для хранения газов, в которой имеется два отверстия. Газы из газометра вытесняются водой. В промышленности кислород хранят и перевозят в стальных баллонах («бомбах») под давлением 150 атм.

## 9. Химические свойства кислорода

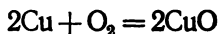
Атомы кислорода имеют на внешнем слое 6 электронов, радиус атома 0,66 Å. Энергично принимая в свой внешний слой два электрона, кислород ведет себя как очень активный окислитель, превращаясь при этом в отрицательно двухзарядный ион:



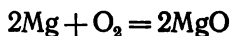


Кислород способен соединяться почти со всеми элементами, атомы которых могут отдавать свои валентные электроны. При нагревании элементы легче теряют электроны и легче окисляются.

Металлы окисляются кислородом до основных оксидов. Например, тонкая медная полоска при прокаливании до  $600^{\circ}\text{C}$ , окисляясь, покрывается черным налетом оксида меди (II):

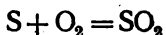


Магниева лента сгорает ослепительным пламенем, образуя порошок оксида магния белого цвета:



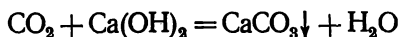
В зависимости от активности металла для их окисления требуется предварительное нагревание, а некоторые очень активные металлы, например цезий, самовозгораются в кислороде воздуха.

Большинство неметаллов также горят в кислороде, при этом они окисляются до кислотных оксидов, называемых ангидридами. Например, сгорание серы в колбе с кислородом идет по реакции:



Не соединяются непосредственно с кислородом благородные металлы (серебро, золото, платина), фтор, хлор, бром и инертные газы.

Кислород может окислять и сложные вещества, превращая их в менее сложные — оксиды и простые вещества. Так, при горении метана  $\text{CH}_4$  образуются оксиды — диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и вода, а при горении аммиака  $\text{NH}_3$  в чистом кислороде — вода и свободный азот. При сгорании стеариновой свечи ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) в закрытом цилиндре с известковой водой образуются вода и диоксид углерода, от которого известковая вода мутнеет:



Многие окисленные вещества стойки против воздействия высоких температур; они ни при какой температуре больше не окисляются и являются огнеупорными материалами. К ним относятся гранит, асбест, глина, цемент, стекло и др.

Кислород — очень важный химический элемент. Роль его как в природе, так и в технике обусловлена главным образом его высокой окислительной активностью. С помощью кислорода воздуха осуществляется один из важных жизненных процессов — *дыхание*.

Ткани нашего организма состоят из соединений углерода, которые в процессе дыхания окисляются кислородом воздуха, в

результате чего в выдыхаемом нами воздухе содержится диоксид углерода и водяные пары. За счет этого окислительного процесса в здоровом организме поддерживается постоянная температура (около 37°).

Во многих случаях окисление простых и сложных веществ протекает медленно. Оно не сопровождается выделением света, а тепло выделяется тоже медленно.

Медленное окисление на воздухе органических веществ называется *гниением*.

Вследствие окисления органических остатков кислородом воздуха (гниение) в почве образуются вещества, необходимые для питания растений. В уничтожении различных органических отходов заключается колоссальная санитарная роль кислорода в природе.

Медленное окисление металлов называется *ржавлением*.

Кислород воздуха участвует в ржавлении металлов и приносит огромный материальный ущерб народному хозяйству.

Таким образом, к медленному окислению относятся: дыхание, гниение и ржавление.

Процессы окисления кислородом воздуха, происходящие с выделением большого количества тепла и света, называются *горением*. Реакция горения используется для получения тепла и света в технике и быту.

Итак, горение, ржавление, гниение и дыхание протекают при участии кислорода и являются окислительно-восстановительными процессами.

## 10. Применение кислорода

Благодаря процессам окисления с помощью кислорода в технике получают много различных химических продуктов: кислоты (серную, азотную, уксусную), спирт этиловый, удобрения, лекарственные вещества и т. д.

Кислородом пользуются для получения высоких температур, необходимых для резки и сварки металлов. Это достигается сжиганием в чистом кислороде различных горючих газов (водорода, ацетилена и др.) в специальных горелках.

Газовая горелка представляет собой две трубки разного диаметра, вставленные одна в другую. По внутренней трубке пропускают кислород, а по внешней — горючий газ, который поджигают у выходного отверстия, и он образует пламя с очень высокой температурой (1000 °C). Водородное пламя достигает температуры 3000 °C при введении в него избытка кислорода.

При избыточном притоке кислорода пламя горелки, направленное на поверхность металла, будет не только плавить, но и испарять и сжигать его, вследствие чего в нагреваемом месте металл будет резаться. При недостаточной подаче кислорода края свариваемых частей не сгорают, а только плавятся: происходит сварка металла.

В последнее время кислород стал широко применяться в металлургии: в доменном процессе получения чугуна и в мартеновских печах для варки стали (обогащенное кислородное дутье, содержащее 30% кислорода). Благодаря этому повышается температура процесса и производительность печей.

Это объясняется ускорением реакции горения и уменьшением потери тепла с отходящими газами. Идея введения в металлургические процессы дутья, обогащенного кислородом, впервые была высказана великим русским ученым Д. И. Менделеевым и впервые осуществлена в нашей стране.

Успешно применяется обогащенный кислородом воздух (до 60%  $O_2$ ) в цветной металлургии (окисление сульфидных руд, цинка, меди и других металлов).

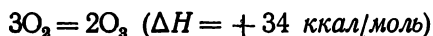
Кислород применяется также при работах в атмосфере вредных газов, при работе под землей, под водой, при высотных полетах. Жидкий кислород в смеси с различными пористыми горючими веществами, например с древесной мукой, угольным порошком и др., применяется в качестве взрывчатого вещества при производстве подрывных работ.

В медицине применяют кислород для вдыхания при заболеваниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью (аноксией), при заболеваниях дыхательных путей (пневмония, отек легких и др.), сердечно-сосудистой системы, при отравлениях оксидом углерода (II), синильной кислотой, удушающими веществами (хлороформом, фосгеном и др.), а также при других заболеваниях, связанных с нарушением функций дыхания и окислительных процессов.

Смесь, состоящая из 95% кислорода и 5% диоксида углерода, оказывает возбуждающее действие на дыхательный центр. Она применяется в медицине под названием *карбоген*. Хранят карбоген в специальных цилиндрах под давлением.

## 11. Озон

Газообразный кислород при действии на него тихого электрического разряда частично превращается в озон, поглощая при этом значительное количество энергии:



Строение молекулы кислорода  $O=O$ . Строение молекулы озона

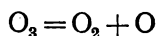


В лаборатории озон получают, применяя прибор, называемый *озонатором* (рис. 42).

В природе озон образуется при окислении некоторых органических веществ, например скипидара, смолистых веществ и т. п. Этим объясняется присутствие озона в воздухе хвойных лесов.

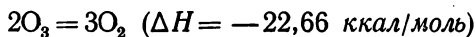
**Свойства и применение озона.** В обычных условиях озон — почти бесцветный газ и лишь в толстых слоях имеет синеватый оттенок. Озон имеет характерный запах. Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объемов воды растворяют при 0°С около 49 объемов озона.

При обыкновенной температуре озон довольно стоек, но при нагревании легко разлагается:



Кислород, выделяющийся при этом в виде отдельных атомов, называется *атомарным* или *активным*. Он значительно активнее обычного молекулярного кислорода ( $\text{O}_2$ ). Этим объясняются сильные окислительные свойства озона. Озон окисляет почти все металлы, даже такие, как серебро, золото и платину, превращая их в оксиды. На окислительных свойствах озона основано его применение для дезинфекции воздуха, обеззараживания воды и др.

Энергия, поглощаемая при образовании озона из кислорода, выделяется при разложении озона:



**Аллотропия.** Кислород образует два простых вещества: кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ , которые и являются аллотропическими модификациями кислорода.

Аллотропия у кислорода обуславливается его свойством образовывать молекулы с различным количеством атомов.

Различие свойств кислорода и озона показывает, что молекула не является простой суммой атомов. На примере аллотропии кислорода видно, что изменение количественного состава молекул приводит к изменению свойств вещества. Повсюду в природе количественные изменения веществ приводят к качественным изменениям.

Аллотропия наблюдается не только у кислорода. Многие химические элементы, например сера, фосфор, углерод и др., образуют аллотропические модификации.

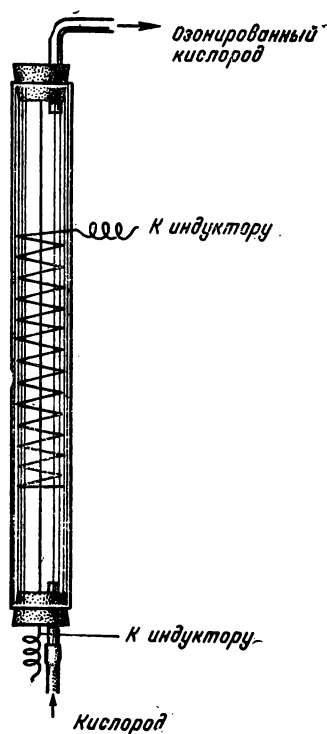


Рис. 42. Простейший озонатор.

## 12. Окислительно-восстановительные реакции

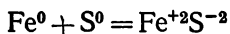
В разработке электронно-ионной теории процессов окисления и восстановления приняли участие русские ученые Л. В. Писаржевский, Я. И. Михайленко, А. М. Беркенгейм. Под окислением и восстановлением они понимали процесс перемещения электронов между атомами и ионами, происходящий с изменением их зарядов.

Реакции, в которых происходит изменение степени окисления атомов или ионов, называются *окислительно-восстановительными реакциями*. В них происходит переход электронов от одних атомов или ионов к другим атомам или ионам. Следует иметь в виду, что при описании окислительно-восстановительных процессов с помощью электронных уравнений допускаются значительные упрощения. Известно, что при образовании соединения чаще всего не происходит полного перехода электронов от одного атома или иона к другому и в действительности в свободном виде не существуют такие многозарядные ионы как  $S^{+6}$ ,  $N^{+5}$ ,  $Cl^{+7}$  и т. д. Но для простоты при подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций будет идти речь об отдаче или присоединении электронов атомами или многозарядными ионами, несмотря на то, что реально они не существуют. В ковалентных соединениях электронная плотность между ядрами атомов практически никогда столь резко не изменяется, как это наблюдается у ионных соединений, а происходит перераспределение электронов, т. е. оттягивание их к более электроотрицательному элементу и, несмотря на это, условно речь будет идти о переходе электронов от одних атомов к другим.

Ниже приведены основные положения электронно-ионной теории.

1. *Окислением* называется процесс отдачи электронов атомом или ионом, сопровождающийся повышением положительной степени окисления. Отдача электронов обозначается знаком минус (—).

Например при образовании соли из железа и серы

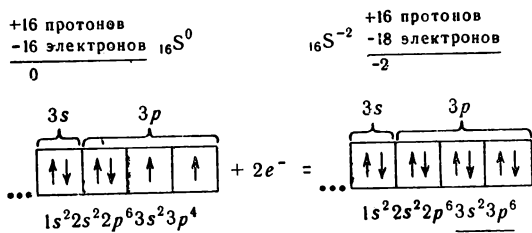


атом железа отдает два электрона



2. *Восстановлением* называется процесс присоединения атомом или ионом электронов, сопровождающийся понижением положительной степени окисления. Так, при образовании соли  $Fe^{+2}S^{-2}$  атом серы принимает два электрона.

Для наглядности представим процесс восстановления атома серы в ион электронными схемами и формулами:

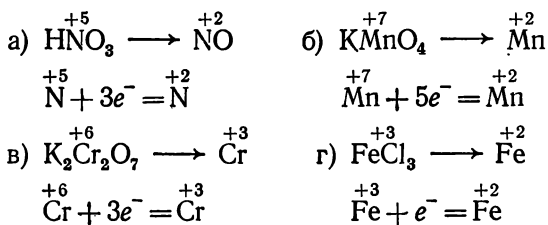


3. Окислителями называются вещества, атомы или ионы которых в процессе реакции присоединяют электроны. Окислители, принимая электроны, сами восстанавливаются и производят окисление других атомов и ионов.

Окислителями служат нейтральные атомы неметаллов и положительно заряженные ионы металлов и неметаллов с высшей положительной степенью окисления, принимающие электроны.

Из нейтральных атомов окислителями могут быть только атомы неметаллов. Чем больше электроотрицательность неметалла, тем энергичнее он присоединяет электроны, тем больше его окислительная активность.

Поэтому самыми сильными окислителями являются галогены, кислород. Чем левее группа в таблице Д. И. Менделеева, тем труднее неметалл принимает электроны и слабее выражена его окислительная активность. Положительно заряженные ионы, проявляющие высшие степени окисления, являются окислителями, потому что потеряли все валентные электроны и поэтому могут только принимать электроны. Например:



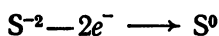
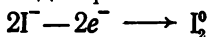
К важнейшим окислителям относятся перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в сернокислой среде, азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , хлорат калия  $\text{KClO}_3$ , пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  и ее соли гипохлориты  $\text{NaClO}$ , хлорная известь  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , галогены, кислород, сера и другие неметаллы.

Следовательно, если в реакции степень окисления (окислительное число) атома или иона уменьшается, то происходит принятие электронов, и это вещество является окислителем.

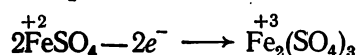
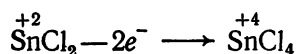
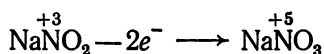
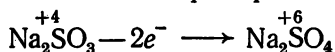
4. *Восстановителями называются вещества, атомы или ионы которых в процессе реакции отдают электроны.* Восстановители, отдавая электроны, сами окисляются и одновременно восстанавливают другие атомы и ионы. Восстановителями могут быть нейтральные атомы, отрицательно заряженные ионы и положительно заряженные ионы, отдающие электроны.

Из простых веществ к восстановителям относят металлы. Чем больше радиус атома металла, тем меньше его ионизационный потенциал, тем легче атом отдает электроны и больше его восстановительная активность. Наибольшая восстановительная активность у щелочных металлов I группы (Li, Na, K, Rb, Cs), затем у щелочноземельных металлов II группы (Mg, Ca, Ba) и уменьшается у металлов III группы.

Ионы с отрицательными степенями окисления не могут больше принимать электронов, так как внешний слой их имеет 8 электронов, поэтому они могут только отдавать электроны и в химических реакциях являются только восстановителями. Как правило, ионы с отрицательными степенями окисления окисляются до простых веществ, например:



Положительно заряженные ионы металлов и неметаллов, если они не проявляют высших степеней окисления равных номеру групп, в которых находятся элементы, могут быть восстановителями. Например:



Важнейшими восстановителями являются неблагородные металлы, водород, уголь, кремний, оксид углерода CO, все отрицательно заряженные ионы  $\overset{-1}{\text{KI}}$ ,  $\overset{-1}{\text{HCl}}$ ,  $\overset{-1}{\text{NaBr}}$ ,  $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $\overset{-3}{\text{NH}_3}$  и положительно заряженные ионы, проявляющие низшие степени окисления:  $\overset{+4}{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ ,  $\overset{+3}{\text{NaNO}_2}$ ,  $\overset{+2}{\text{SnCl}_2}$ ,  $\overset{+2}{\text{FeSO}_4}$  и др.

Следовательно, *если в химической реакции степень окисления (окислительное число) атома или иона повышается, т. е. становится больше, то происходит отдача электронов, и это вещество является восстановителем.*

Окислительно-восстановительный процесс протекает одновременно и является единством двух противоположных процес-



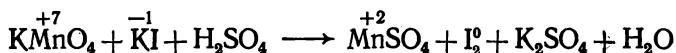


та HCl — восстановителем. Для создания щелочной среды используют едкий натр NaOH или едкое кали KOH.

Применяются в основном два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: 1) *метод электронного баланса*, основанный на определении общего количества электронов, перемещающихся от восстановителя к окислителю; 2) *ионно-электронный метод*, предусматривающий раздельное составление ионных уравнений для процесса окисления и для процесса восстановления с последующим суммированием их в общее электронно-ионное уравнение (см. главу IX «Основы теории электролитической диссоциации»).

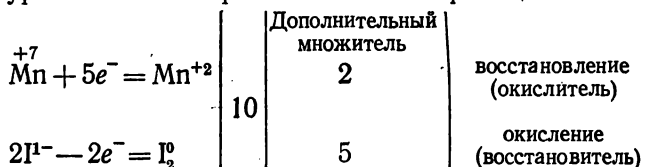
#### 14. Метод электронного баланса

**I этап.** Определяют и записывают величины и знаки окислительных чисел для тех элементов, которые изменяют их в процессе реакции:

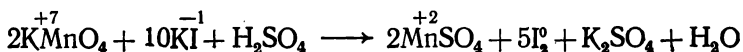


**II этап.** Определив изменения, происшедшие в значениях окислительных чисел, выявляют восстановитель и окислитель и составляют уравнения электронного баланса реакции.

В процессе данной реакции окислительное число иода повысилось с  $-1$  до  $0$ , т. е. иод окислился до элементарного иода и является восстановителем. Величина окислительного числа марганца в  $\text{KMnO}_4$  изменилась с  $+7$  до  $+2$ , т. е. марганец восстановился, и, следовательно, перманганат калия является окислителем. Выявленное перемещение электронов записывается в виде уравнений электронного баланса реакций:

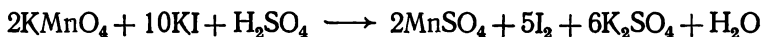


Учитывая, что электронный обмен является эквивалентным, находим наименьшее общее кратное для чисел перемещающихся электронов; в данной реакции оно равно 10. Найденные дополнительные множители надо поставить в качестве коэффициентов перед формулами восстановителя и окислителя в левой части уравнения и перед формулами соответствующих соединений в правой части. Тогда схема реакции примет следующий вид:

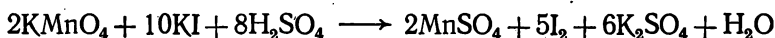


**III этап.** Для других соединений, принимающих участие в реакции, выявление коэффициентов производится сопоставлением чисел атомов и ионов в левой и правой частях схемы.

1) Вначале уравнивают металлы. Так как в левой части схемы 12 ионов  $K^+$ , а в правой 2 иона  $K^+$  входят в соль  $K_2SO_4$ , следовательно, число молекул соли  $K_2SO_4$  равно  $12:2=6$ . Схема реакции примет следующий вид:



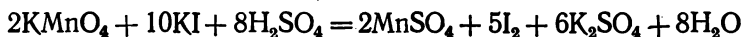
2) Затем уравниваем кислотные остатки. Так как в правой части схемы 8 кислотных остатков, то в левую часть следует поставить коэффициент перед серной кислотой, равный 8. Тогда схема реакции примет следующий вид:



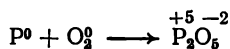
**IV этап.** Определяют количество молекул воды в левой и правой частях уравнения исходя из числа атомов водорода и кислорода.

Так как в левой части схемы 16 ионов  $H^+$ , то в правой части получим  $8H_2O$ .

Уравнение реакции в окончательном виде:

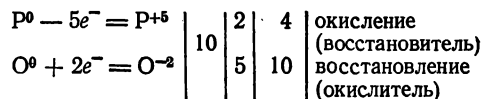


**Пример 1.** Разберем реакцию окисления фосфора кислородом. Этот процесс можно представить следующей схемой:



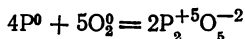
Исходные вещества (фосфор и кислород) электронейтральные. Атом фосфора, отдавая пять электронов, становится положительно пятизарядным ионом ( $P^{+5}$ ); фосфор окисляется и является восстановителем. Атом кислорода, принимая два электрона, превращается в отрицательно заряженный ион ( $O^{-2}$ ); кислород восстанавливается и является окислителем.

Процесс изменения степени окисления и перемещения электронов может быть представлен в виде уравнений электронного баланса реакции:



Если число электронов, теряемых восстановителем и принимаемых окислителем, в электронной схеме нечетное, а в уравнении реакции получается четное число атомов, то электронный баланс вычисляют по наименьшим общим кратным отдаваемых и принимаемых электронов, а затем полученные коэффициенты-множители удваивают.

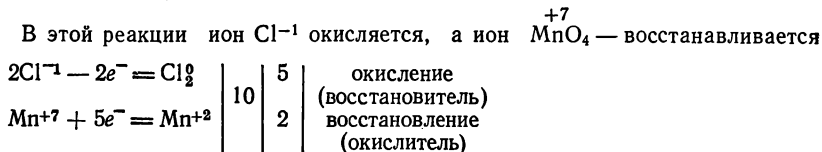
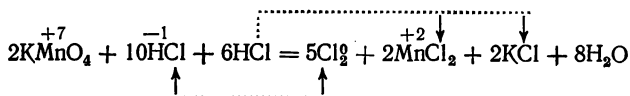
Запишем химическое уравнение реакции сгорания фосфора в окончательном виде:



В дальнейшем химические уравнения реакций будем записывать в одну строчку, не переписывая их несколько раз.

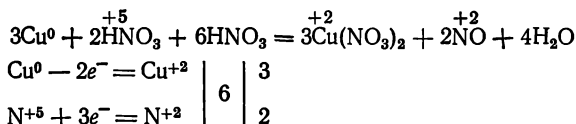
Разберем реакции, в которых окислитель или восстановитель дополнительно расходуются на образование соли.

**Пример 2.** Окисление концентрированной соляной кислоты перманганатом калия может быть выражено следующим уравнением:



Степень окисления у хлорид-иона повышается от  $-1$  до  $0$ , а у марганца понижается с  $+7$  до  $+2$ ; 10 молекул соляной кислоты окисляются до 5 молекул хлора, кроме того дополнительно расходуется 6 молекул соляной кислоты на образование солей.

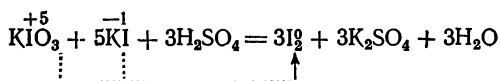
**Пример 3.** Взаимодействие меди с разбавленной азотной кислотой (20%) может быть выражено следующим уравнением:



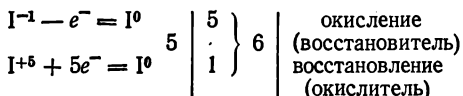
В этой реакции медь окисляется, а ион  $\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$  — восстанавливается. Медь, окисляясь, отдает два электрона; а азот, восстанавливаясь, принимает 3 электрона. Для окисления трех атомов меди потребуется две молекулы азотной кислоты, кроме того, дополнительно расходуется 6 молекул азотной кислоты для образования 3 молекул соли  $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Если реагируют восстановитель — ион с отрицательной степенью окисления и окислитель — одноименный ион с положительной степенью окисления, то в результате реакции получается простое вещество.

**Пример 4.** Взаимодействие иодида калия  $\text{KI}^{-1}$  с иодатом калия  $\overset{+5}{\text{KIO}_3}$  в сернистой среде может быть выражено уравнением:



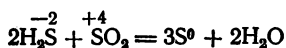
В этой реакции иодид-ион  $\text{I}^{-1}$  окисляется, отдает один электрон и переходит в элементарный иод, а иодат-ион  $\overset{+5}{\text{IO}_3^-}$  восстанавливается, принимая 5 электронов, и также переходит в элементарный иод:



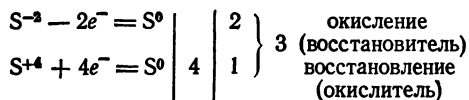
Получается 3 молекулы иода. Так как в левой части уравнения 6 ионов калия, то в правой части уравнения ставим коэффициент перед солью  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — 3, следовательно, в левую часть уравнения записываем 3 молеку-

лы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в правую часть уравнения 3 молекулы воды, так как в левой части 6 ионов водорода  $\text{H}^+$ .

**Пример 5.** Взаимодействие сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  с диоксидом серы  $\text{SO}_2$  можно выразить следующим уравнением:



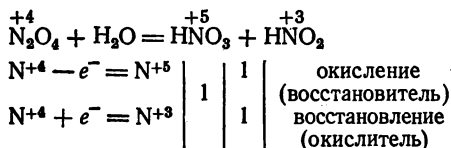
В этой реакции ион  $\text{S}^{-2}$  окисляется, отдает 2 электрона и переходит в элементарную серу, а сера диоксида со степенью окисления  $+4$ , принимая 4 электрона, переходит в элементарную серу.



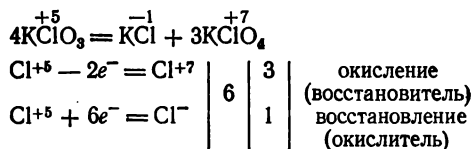
Окисление — восстановление проходит не только при взаимодействии двух или нескольких веществ, но и при определенных условиях и между молекулами или ионами одного и того же вещества — так называемые *реакции диспропорционирования*.

Реакции диспропорционирования раньше назывались *реакциями самоокисления — самовосстановления*. У таких реакций окислитель и восстановитель — атомы одного элемента и входят в состав одного и того же вещества.

**Пример 6.** Растворение четырехоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4$  в воде с образованием азотной и азотистой кислот можно выразить уравнением:



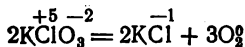
**Пример 7.** Разложение бертолетовой соли без катализатора на хлорид калия  $\text{KCl}^{-1}$  и перхлорат калия  $\overset{+7}{\text{KClO}_4}$  можно выразить уравнением:



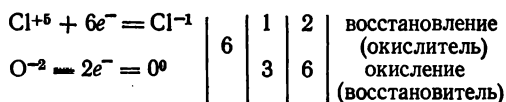
Три иона  $\text{Cl}^{+5}$ , переходя в  $\text{Cl}^{-1}$ , отдают шесть электронов и один ион  $\text{Cl}^{+5}$ , переходя в  $\text{Cl}^{+7}$ , принимает шесть электронов.

Если окислитель и восстановитель также входят в состав одного вещества, но это атомы разных элементов, то эти реакции называются *реакциями внутримолекулярного окисления — восстановления*.

**Пример 8.** Разложение бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  в присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$  можно выразить уравнением:



В этой реакции ион  $\text{Cl}^{+5}$  восстанавливается и, принимая шесть электронов, переходит в  $\text{Cl}^{-1}$ , а ион кислорода  $\text{O}^{-2}$  окисляется и отдает 2 электрона:



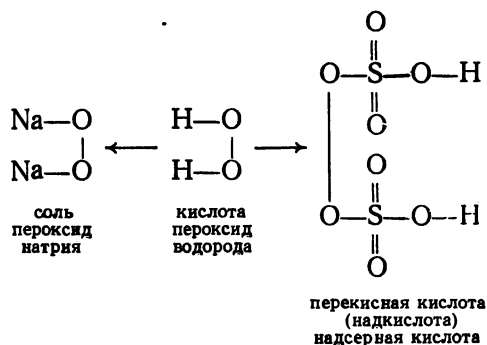
Множитель в электронной схеме для кислорода — нечетное число, а в уравнении реакции четное число атомов кислорода, поэтому в схеме электронного баланса множители надо удвоить.

## 15. Пероксид водорода

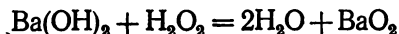
Химическая формула	. . . . .	$\text{H}_2\text{O}_2$
Структурная формула	. . . . .	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
Молекулярный вес	. . . . .	34
Латинское название	. . . . .	Hydrogenium peroxydatum

Впервые пероксид водорода получил в 1818 г. французский ученый Луи-Жак Тенаро.

Строение перекисей было установлено в 1902 г. Л. В. Писаржевским. Всякая перекись содержит перекисную цепочку  $-\text{O}-\text{O}-$ , в которой два атома кислорода затрачивают по одной единице валентности на связь друг с другом, и у каждого атома кислорода остается еще по одной свободной валентности. Эти валентности связывают перекисную цепочку с двумя атомами водорода, или с двумя атомами одновалентного металла, или с одним атомом двухвалентного металла, или, наконец, кислотные остатки:

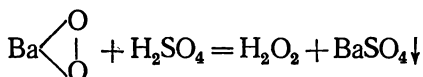


Пероксид водорода является очень слабой кислотой, он реагирует с некоторыми щелочами, образуя соль и воду:



Соли пероксида водорода называются *пероксидами*:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ .

В лабораториях пероксид водорода получают действием разбавленной серной кислоты на холоду на пероксиды металлов (пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  или, еще лучше, пероксид бария  $\text{BaO}_2$ ):



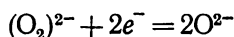
В слитом с осадка  $\text{BaSO}_4$  растворе содержится пероксид водорода.

В промышленности пероксид водорода получают электролизом раствора гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (см. раздел «Надсерная кислота», стр. 308).

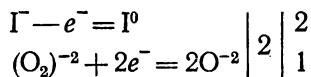
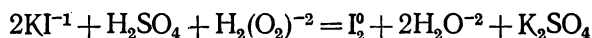
Пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость плотностью  $1,46 \text{ г/см}^3$ , с температурой застывания  $-1,7^\circ$ . При обыкновенном давлении пероксид водорода кипит при  $+151^\circ$ . 30% водный раствор пероксида водорода называется пергидролем (*Solutio hydrogenii peroxydati concentrata*).

В медицине применяют 3% водный раствор пероксида водорода (*Solutio hydrogenii peroxydata diluta*).

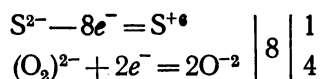
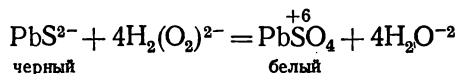
**Химические свойства пероксида водорода.** 1) Пероксид водорода является сильным окислителем. Это обусловлено тем, что ион  $(\text{O}_2)^{2-}$  принимает два электрона и переходит в два иона  $\text{O}^{2-}$  (т. е. в воду  $\text{H}_2\text{O}$ ):



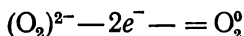
Так, например, при добавлении 3% раствора пероксида водорода в подкисленный серной кислотой раствор иодида калия  $\text{KI}$  выделяется свободный иод, от которого раствор крахмала (индикатор) синеет:



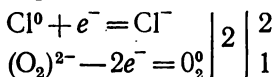
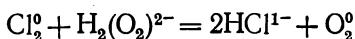
На окислительных свойствах пероксида водорода основано его применение при реставрации картин. Свинцовые белила поглощают следы сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , которые всегда имеются в жилых помещениях, при этом на картине образуется черный сульфид свинца  $\text{PbS}$ , в результате чего она темнеет. При протирании поверхности картины раствором пероксида водорода сульфид свинца превращается в сульфат (белого цвета):



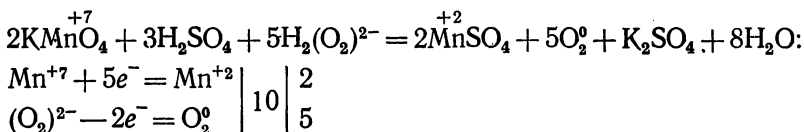
2) Пероксид водорода — восстановитель. Вступая в реакцию с более сильными окислителями, такими как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , пероксид водорода ведет себя как восстановитель, при этом  $(\text{O}_2)^{2-}$  отдает два электрона и превращается в электронейтральную молекулу кислорода  $\text{O}_2^0$ :



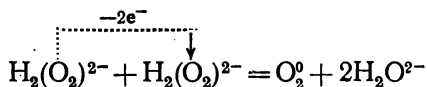
Например:



Если в подкисленный серной кислотой фиолетовый раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  добавить пероксид водорода, то в результате химической реакции бурно выделяется кислород, и раствор обесцветится. Кислород обнаруживают, опуская в реакционный сосуд тлеющую лучинку, в кислороде она ярко вспыхивает:



Так как  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть и окислителем, и восстановителем, то на свету она разлагается:



Пергидроль хранят с предосторожностью в защищенном от света месте, при температуре не выше  $25^\circ$ , в склянках со стеклянными пробками, снабженными отверстиями или фаской для выхода газа (кислорода). 3% раствор пероксида водорода хранят в прохладном, защищенном от света месте в склянках с притертыми стеклянными пробками.

Катализаторами, ускоряющими разложение пероксида водорода, являются: порошки металлов, окислы металлов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), мелко раздробленное стекло и другие вещества. Для замедления разложения пероксида водорода к нему добавляют 0,3% раствор борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  или лимонную кислоту.

**Применение пероксида водорода в медицине.** 3% раствор пероксида водорода применяют как дезинфицирующее средство. При соприкосновении с ферментом каталазой (из крови, гноя, тканей) действует атомарный кислород в момент выделения. Действие  $\text{H}_2\text{O}_2$  кратковременное. Ценность препарата заключается в том, что продукты его разложения безвредны для тканей.

3% раствор пероксида водорода применяют для полоскания, как кровоостанавливающее, дезинфицирующее и противовоспалительное средство.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. В чем заключается сущность окисления? Сущность восстановления? Какие вещества называются окислителями и какие восстановителями?

2. Напишите уравнение реакции окисления — восстановления между алюминием и кислородом. Укажите окислитель и восстановитель и составьте схему электронного баланса.

3. В чем заключается явление аллотропии? Сравните свойства кислорода и озона.

4. За счет какой реакции получится высокая температура в пламени атомарного водорода?

5. Какие соединения называются пероксидами? Как получается пероксид водорода? На каких свойствах основано ее практическое применение?

6. Подберите коэффициенты, составьте схему электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель в следующей реакции:



7. Какой объем займет при нормальных условиях кислород, выделившийся при испарении 1 л жидкого кислорода с плотностью 1,27?

8. Человек в минуту потребляет 20 л кислорода. Сколько литров воздуха в час потребляет человек?

9. Какое количество кислорода находится в 0,5 т воздуха?

10. Сколько граммов пероксида водорода выделяют при разложении кислорода в количестве: а) 8 г; б) 0,1 моля; в) 2,24 л (при нормальных условиях)?



## ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 1. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее

Химические реакции протекают с различными скоростями. Реакции между солями, кислотами и щелочами в водных растворах протекают быстро, в то время как ряд процессов протекает медленно. Например, при обычных условиях водород реагирует с кислородом столь медленно, что потребовались бы миллионы лет, чтобы можно было заметить появление воды. Реакция между водородом и хлором протекает очень медленно в темноте и мгновенно на солнечном свете. Понятие о скорости химических реакций в химии — одно из важнейших. С ним связаны представления о превращении веществ и экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах.

Учение о скорости химических реакций называется *химической кинетикой*. Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществ идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, а потому по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих концентрациях всех остальных. Обычно концентрацию выражают в *моль/л*, а время в секундах или минутах, отсюда единицами изменения скорости реакции служат *1 моль/л·сек* или *1 моль/л·мин*.

Если в течение промежутка времени  $t$  концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от  $C_1$  *моль/л* до  $C_2$  *моль/л*, то скорость реакции  $v$  в течение этого промежутка времени равна:

$$v = \frac{C_1 - C_2}{t} \text{ моль/л·сек.}$$

Таким образом, скорость реакции вычисляется как частное от деления разности концентраций одного из реагирующих веществ на промежуток времени, в течение которого произошло это изменение концентрации. Пусть, например, начальная концентрация одного из веществ равнялась *0,75 моль/л*, а концентрация его спустя *10 сек* от начала реакции уменьшилась до *0,45 моль/л*. Тогда средняя скорость реакции в течение этого промежутка времени была:

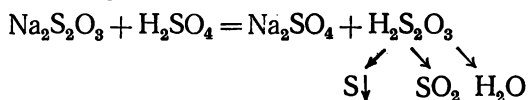
$$v = \frac{0,75 - 0,45}{10} = 0,035 \text{ моль/л·сек.}$$

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, катализаторов, давления и других факторов.

**Влияние концентрации на скорость реакции.** Закон действия масс был открыт норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге. Однако несколькими годами раньше (в 1865 г.) точную зависимость между скоростью реакций и концентрацией реагирующих веществ установил профессор Харьковского университета Н. Н. Бекетов.

Чтобы атомы или молекулы смогли вступить в реакцию, необходимо их столкновение друг с другом, так как силы химического взаимодействия действуют только на очень малом расстоянии. Чем больше молекул реагирующих веществ в единице объема, т. е. чем больше их концентрация, тем чаще будут происходить столкновения и тем быстрее будут идти химические реакции. Поэтому увеличение концентраций реагирующих веществ ускоряет ход химической реакции.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции можно продемонстрировать на следующем опыте. Для демонстрации берут 1 М раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В три стакана емкостью 500 мл, предназначенных для тиосульфата натрия, с помощью мерного цилиндра (точно отмеривая) вливают: в стакан I — 10 мл, в стакан II — 20 мл, в стакан III — 40 мл раствора тиосульфата натрия и доливают все три стакана дистиллированной водой до метки (200 мл). В стаканы 1, 2 и 3, предназначенные для серной кислоты, наливают соответственно 10, 20 и 40 мл 1 М раствора серной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой. Затем одновременно сливают растворы попарно в один стакан (I и I, 2 и II, 3 и III), тотчас замечают время, включая секундомер, а позади стаканов ставят черный экран. Через 15 сек в стакане с наибольшей концентрацией растворов (по 40 мл каждого реактива) появляется слабая опалесценция от выделяющейся серы, постепенно усиливающаяся до интенсивной мути. Во втором стакане (с меньшей концентрацией) результат реакции становится заметным через 30 сек и, наконец, в стакане с наименьшей концентрацией опалесценция появляется через 60 сек:



На основании опыта можно сделать вывод: *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Это положение получило название **закона действия масс**. Для обозначения концентрации формулы веществ заключают в квадратные скобки, например  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ .

Скорость реакции обозначают буквой  $v$ .

Константу скорости обозначают буквой  $k$ . Она численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л. Для необратимой реакции тиосульфата натрия с серной кислотой можно записать выражение скорости реакции (математическое выражение закона действия масс) следующим образом:

$$v = k [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4].$$

В тех случаях, когда  $m$  молекул вещества А одновременно реагируют с  $n$  молекулами вещества В, уравнение скорости реакции имеет вид:

$$v = k [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n.$$

**Влияние температуры на скорость реакции.** С повышением температуры скорость реакции водорода с иодом резко увеличивается:



При 100 °С	реакция завершится через	314000 лет
» 200 °С	»	» 110 »
» 700 °С	»	» 0,12 сек

Опытным путем установлено, что при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2—3 раза. При понижении температуры скорость реакции во столько же раз уменьшается.

Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $v_{t_2}$  и  $v_{t_1}$  — скорости реакций, соответственно, при конечной  $t_2$  и начальной  $t_1$  температурах,  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10°. Нетрудно заметить, что правило Вант — Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Значительные изменения скорости реакции с изменением температуры объясняет *теория активации*. Согласно этой теории, в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные молекулы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется *активацией*. Один из способов активации молекул — увеличение температуры: при повышении температуры число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется *энергией активации*. Ее величина определяется опытным путем, обозначается буквой  $E_a$  и обычно выражается в ккал/моль. Так, например, для распада иодистого водорода  $E_a = 44,5$  ккал/моль, а для соединения водорода и иода  $E_a = 40$  ккал/моль.

Величина энергии активации  $E_a$  зависит от природы реагирующих веществ и служит одним из параметров, определяющих скорость реакции. Для того чтобы реагирующие вещества А и В образовали продукты реакции С и D,

они должны преодолеть энергетический барьер  $ML$  (рис. 43). На это затрачивается энергия активации  $E_a$ , на величину которой возрастает энергия системы.

При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (точка  $L$ ), последующий распад которого приводит к образованию конечных продуктов  $C$  и  $D$ . Если при распаде активированного комплекса энергии выделится больше, чем это необходимо для активации молекул, то реакция будет экзотермической, в противном случае — эндотермической.

Примером эндотермической реакции может служить обратный процесс — образование из веществ  $C$  и  $D$  вещества  $A$  и  $B$ . В этом случае начальному

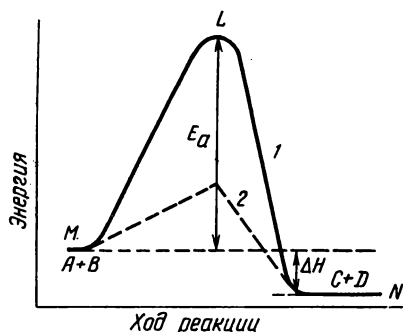


Рис. 43. Изменение энергии реагирующей системы.

$M$  — энергетическое состояние системы до реакции (исходные вещества);  $N$  — то же, после реакции (продукты реакции);  $E_a$  — энергия активации;  $L$  — активированный комплекс;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции.

состоянию системы соответствует уровень энергии  $N$ , конечному —  $M$ , а энергия активации составляет  $E_a + \Delta H$  ( $\Delta H$  — тепловой эффект реакции). Для протекания эндотермической реакции требуется непрерывный подвод энергии извне.

Скорость реакции непосредственно зависит от энергии активации. Если энергия активации мала, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер сумеет преодолеть большое число молекул и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция будет идти медленно. При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и реакция протекает с очень большой скоростью.

**Влияние катализаторов на скорость реакции.** Скорость химической реакции можно увеличить, не повышая темпе-

ратуры, для этого применяют катализаторы. Часто это выгоднее, чем повышать температуру.

**Катализаторами** называются вещества, изменяющие скорость химических реакций. Одни катализаторы ускоряют реакцию — положительный катализ, другие замедляют — отрицательный катализ.

Примером положительного катализа может служить получение серной кислоты контактным способом, разложение пероксида водорода в присутствии диоксида марганца  $MnO_2$  или бурное взаимодействие порошков магния с иодом в присутствии воды.

Примером отрицательного катализа является очень медленное разложение пероксида водорода  $H_2O_2$  в присутствии 0,3% раствора борной кислоты.

Вещества, замедляющие, а иногда и останавливающие течение реакции, называются *ингибиторами*.

Так, при перевозке соляной кислоты в стальных цистернах для замедления коррозии стали к соляной кислоте прибавляют ингибиторы в количестве менее 1%, при этом реакция коррозии замедляется в 150—200 раз.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются *каталитическими*.

Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна. Она определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором. Сам катализатор в конечные продукты реакции не входит.

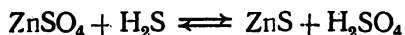
Для каждой химической реакции имеется свой катализатор. Поиски новых, все более совершенных катализаторов приводят к повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции. Большая роль принадлежит биологическим катализаторам, так называемым *ферментам*. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

**Влияние давления на скорость реакций.** Если реакции протекают между газами, то надо учитывать давление. При повышении давления уменьшается объем газов и увеличивается концентрация вещества. При этом увеличивается число столкновений между молекулами газов, а следовательно, увеличивается и скорость реакций.

## 2. Обратимые реакции

Помимо реакций, протекающих необратимо (при которых взятые вещества целиком превращаются в продукты реакции), часто встречаются и *обратимые реакции*.

Обратимые реакции характеризуются тем, что при одних и тех же условиях протекают две прямо противоположные реакции. Например:



Реакцию, которая протекает в направлении слева направо, принято называть *прямой*, а противоположную — *обратной*. В тех случаях, когда прямая и обратная реакции идут с одинаковыми скоростями, т. е.  $v_1 = v_2$ , наступает химическое равновесие и концентрации веществ не изменяются.

Применим закон действия масс к обратимой реакции, находящейся в состоянии химического равновесия. Тогда скорость прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций выразятся уравнениями:

$$v_1 = k_1 [\text{ZnSO}_4] [\text{H}_2\text{S}];$$

$$v_2 = k_2 [\text{ZnS}] [\text{H}_2\text{SO}_4].$$

В первый момент скорость прямой реакции будет наибольшей, так как концентрации исходных веществ максимальные, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере израсходования  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и образования  $\text{ZnS}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной возрастает. Спустя некоторое время обе скорости уравниваются и в системе уста-

навливается динамическое равновесие, т. е. число образующихся молекул и число получающихся исходных молекул в единицу времени становится одинаковым. Так как при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны ( $v_1 = v_2$ ), то

$$k_1 [\text{ZnSO}_4] [\text{H}_2\text{S}] = k_2 [\text{ZnS}] [\text{H}_2\text{SO}_4],$$

или

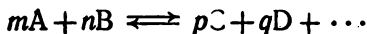
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{ZnS}] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{ZnSO}_4] [\text{H}_2\text{S}]}.$$

Поскольку  $k_1$  и  $k_2$  при данной температуре постоянны, то будет постоянным и их отношение. Обозначая его через  $K$ , получим уравнение.

$$K = \frac{[\text{ZnS}] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{ZnSO}_4] [\text{H}_2\text{S}]},$$

где  $K$  — константа химического равновесия.

Если в уравнении реакции имеются стехиометрические коэффициенты, то в общем случае для реакции вида



выражение для константы равновесия принимает вид:

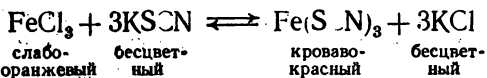
$$K = \frac{[C]^p [D]^q \dots}{[A]^m [B]^n \dots}.$$

Это уравнение является математическим выражением закона действия масс в применении к химическому равновесию. Этот закон можно сформулировать так: *при обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ становится равным некоторой постоянной величине, называемой константой химического равновесия.*

### 3. Сдвиг химического равновесия при изменении концентрации

Нарушение химического равновесия вследствие изменения концентрации называется *сдвигом* или *смещением равновесия*.

Смещение равновесия при изменении концентрации удобно разбирать на взаимодействии растворов хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  с роданидом калия  $\text{KSCN}$ , так как получается окрашенное вещество — роданид железа (III), по интенсивности окраски которого можно судить о сдвиге равновесия:



Применив к ней закон действующих масс, получим:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3] [\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3] [\text{KSCN}]^3}.$$

Из этого выражения вытекает, что при увеличении концентрации веществ, стоящих в левой части уравнения, например KSCN, равновесие сдвинется в сторону увеличения концентрации веществ, стоящих в правой части уравнения (окраска станет кроваво-красной). При увеличении концентрации веществ, стоящих в правой части уравнения, например KCl, равновесие сдвинется в сторону увеличения концентрации веществ, стоящих в левой части уравнения (окраска станет бледно-розовой).

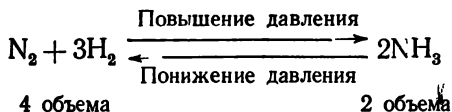
Если требуется подвергнуть полному превращению одно из вступающих в реакцию веществ, например FeCl<sub>3</sub>, то нужно действовать на него избытком KSCN, т. е. KSCN надо взять в 1,5 раза больше, чем требуется по уравнению реакции.

#### 4. Принцип Ле Шателье

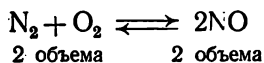
Если на химическую систему, находящуюся в равновесии, действует какая-либо сила (давление, температура или концентрация), то равновесие смещается в сторону ослабления этой силы.

**Влияние давления на смещение химического равновесия.**  
*При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, а при уменьшении давления — в сторону образования большего числа молекул.*

Этот вывод является следствием из закона Бойля—Мариотта. Если уменьшается объем, то надо повышать давление, чтобы произведение объема на давление осталось постоянной величиной:

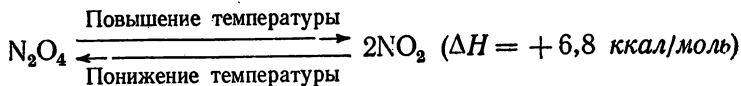
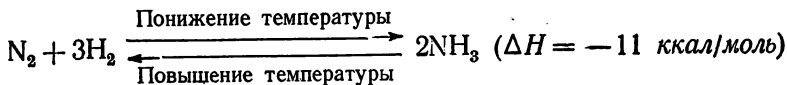


Если при реакции число молекул газов в левой и правой части уравнения равны, то изменение давления не влияет на сдвиг равновесия:

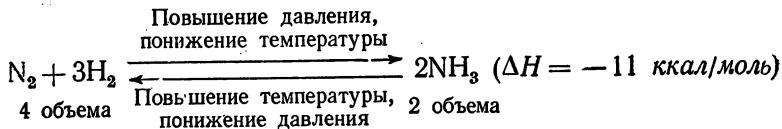


**Влияние температуры на смещение химического равновесия.**  
*Если температура системы, находящейся в равновесии, изменяется, то повышение температуры вызывает сдвиг равновесия*

в сторону эндотермической реакции, а понижение температуры — сдвиг в сторону экзотермической реакции:



### Влияние температуры и давления на сдвиг равновесия.



Принцип Ле-Шателье используется в промышленности для синтеза аммиака и для управления обратимыми реакциями.

## 5. Теория электролитической диссоциации

Вещества, проводящие электрический ток в растворенном или расплавленном состоянии, называются *электролитами*. К электролитам относятся вещества, имеющие ионную связь: соли, основания и полярные молекулы кислот.

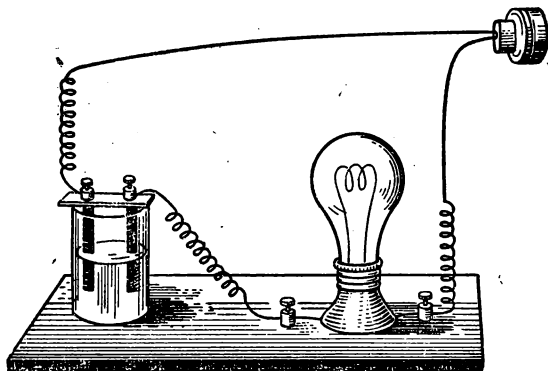


Рис. 44. Прибор для наблюдения электропроводности растворов.

Вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии не проводят электрического тока, называются *неэлектролитами*. К ним относятся многие органические вещества (сахар, спирт, глицерин, вода и др.). Интересно, что сухие соли и безводные кислоты и основания в твердом виде электрического тока не проводят.



Все это свидетельствует о том, что при растворении в воде молекулы кислот, оснований и солей претерпевают какие-то изменения, обуславливающие электропроводность полученных растворов (рис. 44).

Электропроводность водных растворов электролитов объясняется теорией электрической диссоциации. Эта теория, разра-



*С. Аррениус (1859—1924)*



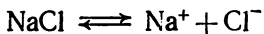
*И. А. Каблуков (1857—1942)*

ботанная в 1887 г. шведским ученым С. Аррениусом, получила дальнейшее развитие после создания учения о строении атома.

В процессе совершенствования этой теории большое значение имели труды русских ученых, особенно И. А. Каблукова.

### **6. Основные положения теории электролитической диссоциации**

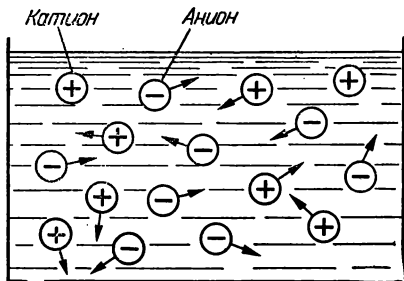
*Электролиты при растворении в воде частично или полностью распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы, называемые ионами.* Так, например, хлорид натрия NaCl образует в водном растворе положительно заряженный ион натрия  $\text{Na}^+$  и отрицательно заряженный ион хлора  $\text{Cl}^-$ .



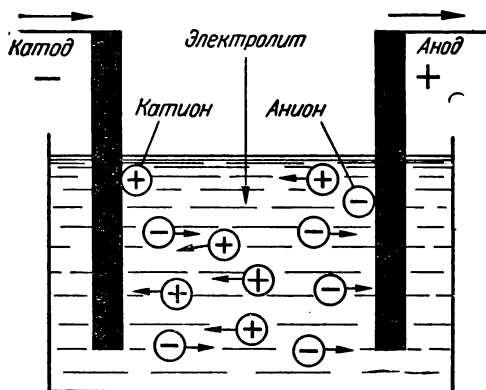
Заряды ионов обозначают следующим образом: справа от иона арабскими цифрами обозначают величину заряда, а затем указывают его знак. Например:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Количество положительных и отрицательных ионов в растворе может быть различным, но суммарный заряд всех положительных ионов всегда равен суммарному заряду отрицательных ионов. Поэтому весь раствор в целом остается электрически нейтральным.

*Распад электролитов на ионы под действием растворителя получил название ионизации, или электролитической диссоциации.*



А

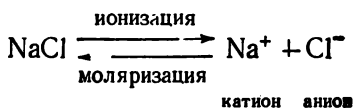


Б

Рис. 45. Механизм прохождения электрического тока через раствор электролита.

а — хаотическое движение ионов до пропускания электрического тока; б — направленное движение ионов при пропускании электрического тока.

Диссоциация — процесс обратимый. Это означает, что наступает такое состояние равновесия, при котором число молекул, распадающихся на ионы (диссоциация), равно числу вновь образующихся из ионов (моляризация). Поэтому уравнения диссоциации изображаются с помощью знака обратимости, но не равенства, например:



В растворах электролитов ионы совершают беспорядочное движение.

*При пропускании через раствор электрического тока ионы приобретают направленное движение (рис. 45).*

Положительно заряженные ионы направляются к отрицательно заряженному электроду —

*катоде*, поэтому они получили название *катионов* (катион — идущий к катоду). Отрицательно заряженные ионы перемещаются в противоположную сторону, т. е. к положительному электроду — *аноду*. Соответственно они получили название *анионов* — (анион — идущий к аноду).

Достигнув электродов, катионы и анионы разряжаются, т. е. превращаются в электронеutralные атомы или группы атомов.

При этом катионы получают электроны от катода, а анионы отдают их аноду.

Пропускание электрического тока не вызывает распада молекул электролита на ионы. Ионы образуются уже при растворении электролитов в воде без воздействия электрического тока.

Ионы отличаются от нейтральных атомов или молекул не только наличием электрического заряда. Они обладают совсем иным свойством, например ионы хлора не имеют ни запаха, ни цвета, ни других свойств газообразного хлора.

## 7. Механизм диссоциации

Диссоциация кислот, оснований и солей в водной среде обусловлена ионным строением этих веществ и строением молекул воды.

Для выяснения процесса диссоциации электролита в водном растворе вспомним гидратную теорию растворов Д. И. Менделеева.

В основе этой теории находится представление о химическом взаимодействии растворенного вещества с молекулами воды, выражающемся в образовании неустойчивых соединений, называемых гидратами.

Выдающийся русский ученый И. А. Каблуков развил это положение Д. И. Менделеева, высказав мысль о возможности гидратации не только молекул, но и ионов. Диссоциация электролита в водном растворе обусловлена полярным строением молекул воды.

Рассмотрим процесс диссоциации щелочей и солей. При растворении соли или щелочи в воде полярные молекулы воды своими противоположно заряженными концами ориентируются вокруг ионов, т. е. притягиваются отрицательными концами к положительно заряженным ионам. Силы взаимного притяжения возникают между ионами и диполями воды. В результате этого притяжение между противоположными ионами в электролите ослабевает в 81 раз, и достаточно энергии движения молекул воды, чтобы электролит распался на ионы. При этом образуются гидратированные ионы, связанные с переменным количеством молекул воды (рис. 46).

Следствие движения и столкновения ионов противоположные ионы, встретившись, могут вновь образовать молекулу исходного вещества. Следовательно, диссоциация — процесс обратимый.

Точно так же при диссоциации кислот ионы  $H^+$  не просто отрываются от их молекул, а образуют гидрат постоянного состава, он удерживает одну молекулу воды. Этот гидратированный протон  $H^+$  ( $H_2O$ ) в литературе изображают  $H^+ + H_2O = H_3O^+$  и называют ионом *гидроксония*.

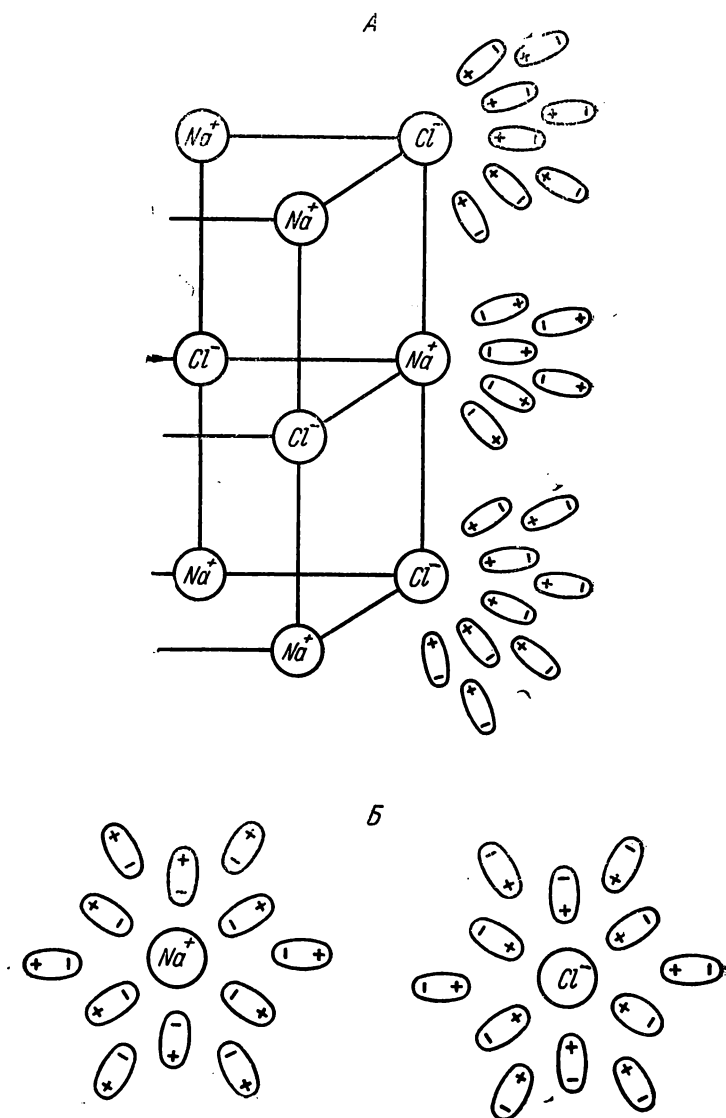
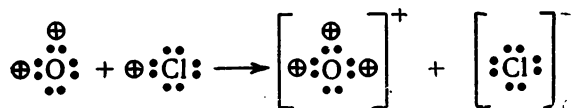


Рис. 46. Распад кристалла хлорида натрия на ионы под действием диполей воды.

а — механизм отрыва отдельных ионов; б — гидратированные ионы натрия и хлора.

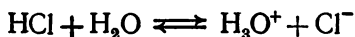
Таким образом, электролитическая диссоциация кислот обусловливается перемещением ионов водорода от молекул кислоты к молекулам воды, например:



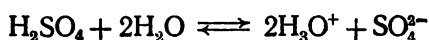
(кружок с крестиком здесь обозначает протон  $\text{H}^+$ ).

Электроотрицательный атом кислорода, содержащийся в молекуле воды, сильнее притягивает протон, содержащийся в молекуле кислоты, чем кислотный остаток. Поэтому ион водорода отщепляется от молекулы кислоты и присоединяется к атому кислорода через одну из двух неподеленных пар. Координативная связь в таком ионе очень прочная, поэтому в растворе нет ионов  $\text{H}^+$ , а есть ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , хотя для простоты пишут  $\text{H}^+$  вместо  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Таков механизм превращения ковалентной связи в молекулах кислот при взаимодействии их с водой в ионную связь.

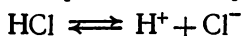
Поэтому правильнее записывать диссоциацию кислот в следующем виде:



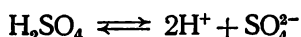
или



а для простоты пишут



или



**Свойства ионов.** Атомы и ионы имеют различное количество электронов. У положительно заряженных ионов — катионов — электронов меньше, чем у нейтральных атомов, а у отрицательно заряженных ионов — анионов — их больше, чем у атомов. Новые свойства иону придает его заряд:

Атом $\text{Na}^0$	Ион $\text{Na}^+$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6$
1. Серебристый металл	1. Бесцветный ион
2. Бурно разлагает воду	2. Не действует на воду
3. Сильный восстановитель	

Например, газообразный хлор ядовит, имеет резкий неприятный запах и желто-зеленый цвет. Ионы хлора безвредны, не имеют запаха, лишены цвета. Многие ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) известны только в растворах: нейтральные молекулы с таким же составом не существуют. Ионы в растворе свободно передвигаются в разных направлениях.

## 8. Степень электролитической диссоциации

Диссоциация — процесс обратимый, поэтому не все вещество распадается на ионы. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита, выраженное в процентах, называется *степенью диссоциации* и обозначается  $\alpha$ :

$$\alpha\% = \frac{C_1}{C} \cdot 100,$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации;  $C_1$  — концентрация молекул, распавшихся на ионы;  $C$  — общая концентрация всех растворенных молекул.

Например, из 0,05 моля сернистой кислоты, растворенных в воде, на ионы распалось 0,01 моля. Вычислить степень диссоциации сернистой кислоты:

$$\alpha = \frac{C_1}{C} \cdot 100 = \frac{0,01 \cdot 100}{0,05} = 20\%.$$

Степень диссоциации соляной кислоты 92% означает, что из 100 растворенных молекул на ионы распалось 92 молекулы. Так, у борной кислоты из 10 000 молекул на ионы распадается одна молекула. Вычислим величину степени ее диссоциации:

$$d = \frac{1 \cdot 100}{10\,000} = 0,01\%.$$

Степень диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0,17% означает, что из 10 000 растворенных молекул на ионы распалось 17 молекул.

В зависимости от степени электролитической диссоциации кислот, оснований и солей в 0,1 н. растворах, различают три группы электролитов.

1. *Сильные электролиты* имеют степень диссоциации от 30% и больше.

$\text{HNO}_3$ — 91%	$\text{H}_2\text{SO}_3$ — 34%
$\text{HCl}$ — 92%	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ — 92%
$\text{HBr}$ — 92%	$\text{KOH}$ — 84%
$\text{H}_2\text{SO}_4$ — 58%	$\text{NaOH}$ — 84%
$\text{KCl}$ — 86%	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ — 69%
$\text{NaCl}$ — 84%	$\text{MgCl}_2$ — 76,5%
$\text{NH}_4\text{Cl}$ — 85%	$\text{MgSO}_4$ — 44,9%
$\text{K}_2\text{SO}_4$ — 73%	

За очень редким исключением, к числу которых принадлежит хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$ , в растворах солей нерасщепленных на ионы молекул не обнаружено. Соли относятся к сильным электролитам независимо от того, образованы ли они сильными или слабыми основаниями и кислотами, так как сила электролитов

и, в частности, солей определяется отношением числа продиссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул и, таким образом, от меры растворимости не зависит.

2. *Электролиты средней силы* имеют степень диссоциации от 2 до 30%.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  — 26%

$\text{H}_2\text{F}_2$  — 8,5%

$\text{HNO}_2$  — 6,5%

3. *Слабые электролиты* имеют степень диссоциации до 2%; к ним относятся:

Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — 1,3%

Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 1,3%

Угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — 0,17%

Сероводородная кислота  $\text{H}_2\text{S}$  — 0,07%

Синильная кислота  $\text{HCN}$  — 0,01%

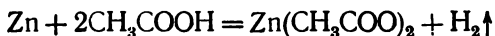
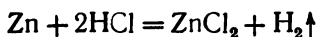
Борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 0,01%

Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  — 0,01%

К слабым электролитам относятся также основания, не являющиеся производными щелочных и щелочноземельных металлов.

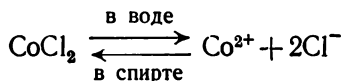
### 9. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации

**Природа электролита (свойства электролита).** Взаимодействие цинка с равными объемами кислот одинаковой молярной концентрации идет с разными скоростями. Реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой протекает бурно и значительно быстрее, чем с уксусной кислотой, так как последняя образует гораздо меньше ионов:



**Природа растворителя, т. е. диэлектрическая постоянная растворителя.** *Диэлектрическая постоянная* — это величина, показывающая, во сколько раз взаимодействие между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве.

Растворим безводный хлорид кобальта (II)  $\text{CoCl}_2$  в спирте и воде — в растворителях с различной диэлектрической постоянной (у воды она равна 81, а у спирта 27,8):

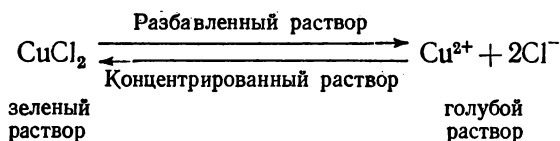


Молекулы  $\text{CoCl}_2$  синего цвета, а ионы  $\text{Co}^{2+}$  — розового цвета. Диэлектрическая постоянная спирта мала и равна 27,8, поэтому в спирте образуется мало ионов  $\text{Co}^{2+}$ , но много молекул  $\text{CoCl}_2$ ,

вследствие чего равновесие смещается влево, в сторону образования молекул, и раствор приобретает синий цвет. У воды большая диэлектрическая постоянная, равная 81, следовательно, в воде много ионов  $\text{Co}^{2+}$ , поэтому равновесие смещается вправо, в сторону образования ионов, и раствор окрашен в розовый цвет.

**Вывод:** чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем больше степень диссоциации электролита в нем.

**Концентрация (разбавление раствора):**



Вещество  $\text{CuCl}_2$  зеленого цвета, а ионы  $\text{Cu}^{2+}$  — голубого цвета.

Чтобы сдвинуть равновесие вправо, в сторону большего числа ионов, надо уменьшить концентрацию, т. е. разбавить раствор.

При уменьшении концентрации, т. е. при разбавлении раствора водой, уменьшается возможность столкновения между ионами, т. е. преобладает процесс распада вещества на ионы, и равновесие смещается вправо в сторону образования ионов меди.

*Поэтому чем больше концентрация, тем меньше степень диссоциации, и чем меньше концентрация (больше разбавление), тем больше степень диссоциации.*

Зависимость диссоциации от концентрации растворов одинакова для всех электролитов, причем при уменьшении концентрации степень диссоциации, как это видно из табл. 19, увеличивается.

Таблица 19

**Зависимость степени диссоциации электролита от концентрации раствора**

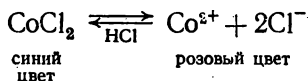
Электролит	Концентрация раствора, моль/л			
	1,0	0,5	0,1	0,001
$\text{HNO}_3$	82	86	92	99,3
$\text{NaOH}$	73	79,5	92	96,6
$\text{NH}_4\text{OH}$	0,4	0,68	1,3	14,1

Табл. 19 показывает, что при уменьшении концентрации от 1 М до 0,001 М степень диссоциации возрастает (для  $\text{NaOH}$ , например, от 73 до 96,6%). Объясняется это тем, что, во-первых, в разбавленных растворах имеется избыток воды (по сравнению с растворенным веществом) и это облегчает диссоциацию и образование гидратов ионов; во-вторых, в разбавлен-



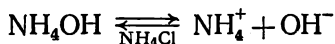
ных растворах обратная реакция между ионами с образованием исходной молекулы будет идти труднее, чем в концентрированных, так как ионы находятся на большем расстоянии друг от друга и их встречи, приводящие к образованию исходной молекулы, будут происходить значительно реже, чем в концентрированных растворах.

**Добавление к раствору первого электролита второго электролита с одноименным ионом:**



Мы имеем разбавленный водный раствор  $\text{CoCl}_2$ , окрашенный в розовый цвет. Для того чтобы сдвинуть равновесие влево, можно увеличить концентрацию одного из ионов в правой части равновесия — или  $\text{Co}^{2+}$ , или  $\text{Cl}^-$ . Увеличим число одноименных ионов  $\text{Cl}^-$ , добавляя концентрированную соляную кислоту  $\text{HCl}$ , они свяжут почти все ионы  $\text{Co}^{2+}$  в молекулы  $\text{CoCl}_2$  и розовый раствор станет синим, так как ионов  $\text{Co}^{2+}$  будет очень мало. Следовательно, *прибавление к раствору электролита I электролита II с одноименным ионом уменьшает степень диссоциации электролита I.*

**Опыт.** В пробирку нальем 1 мл воды и добавим по 2 капли растворов гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и фенолфталеина. Раствор окрасится в малиновый цвет. Затем добавим электролит с одноименным ионом — хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (твердый), при этом раствор обесцветится:



Для того чтобы сдвинуть равновесие влево, нужно увеличить концентрацию одноименных ионов аммония  $\text{NH}_4^+$ . Добавив твердый хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , мы достигаем того, что его ионы  $\text{NH}_4^+$  свяжут почти все гидроксильные ионы  $\text{OH}^-$  в молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и ранее малиновый раствор обесцветится.

**Влияние числа атомов кислорода в молекуле кислоты на ее степень диссоциации.** Степень диссоциации зависит от числа атомов кислорода в молекуле кислородсодержащей кислоты. *Чем больше атомов кислорода в молекуле кислоты, тем больше степень ее диссоциации.*

Чтобы определить энергию связи или усилие валентных связей между водородом и кислородом и неметаллом и кислородом, нужно разделить число атомов водорода и валентность неметалла на число атомов кислорода, содержащихся в молекуле кислоты.

Так например, в хлорноватистой кислоте  $\text{HClO}$

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{1} = 1; \quad E_{\text{Cl}} = \frac{1}{1} = 1$$

энергия связи между водородом и кислородом, с одной стороны, и хлором и кислородом — с другой, велики и равны между собой. Поэтому хлорноватистая кислота почти не распадается на ионы и даже слабее угольной кислоты.

В хлорноватой кислоте  $\text{HClO}_3^{5+}$

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{3} = 0,33; \quad E_{\text{Cl}} = \frac{5}{3} = 1,66;$$

т. е. энергия связи между водородом и кислородом мала, а между хлором и кислородом — велика, поэтому водород легко отщепляется и хлорноватая кислота имеет большую степень диссоциации, равную 90 %.

В хлорной кислоте:  $\text{HClO}_4^{+7}$

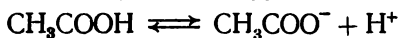
$$E_{\text{H}} = \frac{1}{4} = 0,25; \quad E_{\text{Cl}} = \frac{7}{4} = 1,75$$

энергия связи между водородом и кислородом мала, а энергия связи между хлором и кислородом велика, поэтому водород еще легче отщепляется и хлорная кислота на 95 % распадается на ионы.

Следовательно, положение о том, что с увеличением числа атомов кислорода в кислоте возрастает степень диссоциации, справедливо для элемента, образующего несколько кислот. Например, для сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  степень диссоциации равна 34 %, а для серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 58 %. Для азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  степень диссоциации равна 6,5 %, а для азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  — 91 %.

## 10. Константа электролитической диссоциации

Диссоциация молекул слабых электролитов представляет собой обратимый процесс, приводящий к состоянию химического равновесия. Например, ионное равновесие раствора уксусной кислоты выражается уравнением:



Применив к указанному равновесию закон действия масс, получим:

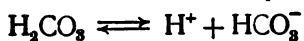
$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,86 \cdot 10^{-5}.$$

Величина  $K_{\text{дис}}$ , в отличие от констант равновесия других обратимых реакций, называется *константой диссоциации электролита*.

*Отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул слабого электролита называется константой электролитической диссоциации.*

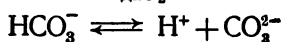
При вычислении константы значения концентраций ионов и молекул возводятся в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

По величине константы диссоциации можно судить о силе электролита. Чем больше величина  $K_{\text{дис}}$ , тем больше концентрации ионов, тем сильнее электролит. Так, у угольной кислоты для диссоциации по первой ступени  $K_{\text{дис}1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ .



$$K_{\text{дис}1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

Диссоциация по второй ступени меньше, соответственно меньше и  $K_{\text{дис}2}$ .



$$K_{\text{дис}2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Степень диссоциации при разбавлении раствора увеличивается, а константа диссоциации остается практически неизменной.

### 11. Изменение свойств гидроксидов элементов в зависимости от размеров радиуса и степени окисления центрального атома

Объясним причину различного характера гидроксидов. Для наглядности выпишем формулу гидроксидов 3-го периода:

NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
щелочь	основание	амфотерный гидроксид	слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	сильная кислота

Из курса физики нам известно, что одноименно заряженные тела отталкиваются, а разноименно заряженные притягиваются с тем большей силой, чем больше их заряды и чем меньше расстояние между ними. При этом в случае шарообразных тел за расстояние между ними принимается расстояние между их центрами.

Таблица 20

Гидроксиды, заряды и ионные радиусы их центральных ионов (R)

Формула гидроксида	Заряд R-иона	Радиус R-иона, Å
NaOH	+1	0,98
Mg(OH) <sub>2</sub>	+2	0,78
Al(OH) <sub>3</sub>	+3	0,57
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	+4	0,39
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+5	0,35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+6	0,30
HClO <sub>4</sub>	+7	0,26

Характер диссоциации гидроксида зависит главным образом от величины заряда R-иона и его радиуса (табл. 20): в молекулах гидроксидов с увеличением заряда R-иона или с уменьшением его радиуса связь между противоположно заряженными ионами R и O усиливается, одновременно с этим увеличивается отталкивание между одноименно заряженными ионами  $R^{n+}$  и  $H^+$ .

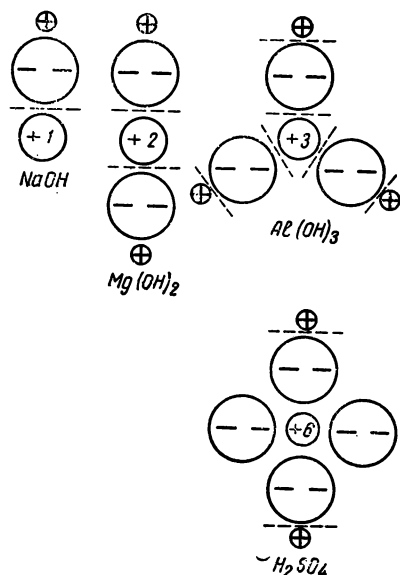


Рис. 47. Схема диссоциации гидроксидов металлов и серной кислоты в зависимости от радиуса и заряда центрального атома.

Является ли данный гидроксид основанием или кислотой, определяется тем, на какие ионы он диссоциирует в водном растворе.

В случае отщепления свободных гидроксильных ионов — это основание, а при отщеплении ионов водорода — кислота. Если же гидроксид, в зависимости от среды, может давать как гидроксильные, так и водородные ионы — это амфотерное соединение. От чего же зависит тот или иной тип диссоциации? Если связь центрального атома R с кислородом прочнее связи с водородом, то при диссоциации образуются только ионы водорода — это кислота. Если же связь между центральным атомом R и кислородом  $O^{2-}$  менее прочна, чем между кислородом  $O^{2-}$  и водородом  $H^+$ , то отщепляются только гидроксильные ионы — это основание. Для ам-

фотерных же гидроксидов прочность связи центрального атома R и кислорода  $O^{2-}$  и водорода  $H^+$  почти одинакова.

По какому типу (кислотному или щелочному) диссоциируют гидроксид, зависит от величины заряда и размеров радиуса центрального атома (иона). На рис. 47 дана схема диссоциации гидроксидов. Пунктирной линией показаны места разрыва связей при электролитической диссоциации. С уменьшением радиуса и увеличением заряда центрального атома связь его с ионом кислорода увеличивается и в то же время ослабляется связь с ионами водорода. У гидроксида натрия заряд центрального иона  $Na^+$  наименьший, а радиус наибольший, поэтому связь его с кислородом менее прочна, чем кислорода с водородом. При диссоциации отщепляются только гидроксильные ионы. Ион магния имеет меньший, чем у иона натрия, радиус и больший

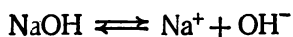
заряд. В соединении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ионы кислорода притягиваются к центральному атому сильнее. Поэтому способность отщеплять ионы гидроксила у гидроксида магния ослаблена. Гидроксид магния — более слабое основание, чем гидроксид натрия.

Ион алюминия имеет еще больший заряд и меньший радиус, чем ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В гидроксиде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  связь с кислородом еще прочнее, кроме того, здесь сказывается и взаимное отталкивание положительно заряженных ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$ . Вследствие этого прочность связи между ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  с одной стороны и ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{H}^+$  — с другой почти одинакова. Гидроксид алюминия диссоциирует как кислота и как основание.

Для серной кислоты, где заряд центрального атома  $\text{S}^{6+}$  большой, а радиус его мал, связь кислорода с центральным атомом больше, чем с ионом водорода. При диссоциации серной кислоты отщепляются только ионы водорода. Это соединение — типичная кислота.

Рассматривая с этой точки зрения основания и кислоты, зная заряд центрального атома и размеры радиуса, можно заранее сказать, являются данные кислоты и основания слабыми или сильными.

*Основаниями называются вещества, отщепляющие в водных растворах анионы гидроксила:*



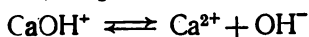
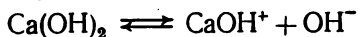
Связь гидроксильных ионов с ионами металла тем прочней, чем больше заряд иона металла и чем меньше его радиус.

В периоде с возрастанием порядкового номера элемента уменьшается его радиус. Поэтому сила оснований, образуемых элементами одного и того же периода, уменьшается с возрастанием порядкового номера элемента. Например, в III периоде  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ .

В каждой из главных подгрупп с возрастанием порядкового номера элемента заряд его иона остается одним и тем же, но радиус иона возрастает (из-за увеличения числа электронных слоев). Поэтому сила оснований, образуемых элементами одной и той же главной подгруппы, возрастает с увеличением порядкового номера элемента. У щелочных металлов, например, это проявляется в возрастании растворимости их гидроксидов.

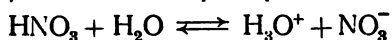
Если один элемент образует несколько оснований, в которых степень окисления иона металла различна, но радиусы ионов мало отличаются, то с увеличением заряда иона  $R$  степень диссоциации основания уменьшается. Например: у  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  степень диссоциации больше, чем у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , или у  $\text{CuOH}$  степень диссоциации больше, чем у  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Диссоциация оснований, содержащих несколько гидроксильных групп в молекуле, происходит по ступеням. Это имеет место у гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Число положительных зарядов у катиона равно количеству отщепившихся гидроксильных ионов.

*Кислотой называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы водорода (протон), образующие с водой катионы гидроксония.* Например:



Связь ионов водорода с ионом кислотного остатка также тем прочнее, чем больше заряд иона кислотного остатка и чем меньше его радиус. Приведем в качестве примера табл. 21.

Т а б л и ц а 21

Степень диссоциации в растворах двухосновных кислот при концентрации 0,1 моль/л

Кислота	Степень диссоциации	Радиус аниона, Å
$\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-9}$	1,32
$\text{H}_2\text{S}$	0,001	1,74
$\text{H}_2\text{Se}$	0,05	1,91
$\text{H}_2\text{Te}$	0,1	2,11
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1	2,98

В ряду, приведенном в табл. 21, возрастание силы кислот обусловлено возрастанием радиуса аниона при неизменном его заряде. В ряду же высших кислородных кислот элементов одного и того же, например 5-го периода, наоборот, возрастание силы кислот обусловлено уменьшением заряда анионов при почти одинаковых радиусах (табл. 22).

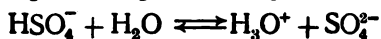
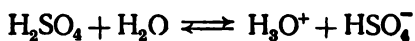
Т а б л и ц а 22

Степень диссоциации в растворах высших кислородных кислот

Группа	Кислота	Степень диссоциации (при концентрации 1 моль/л)
VI	Теллуровая $\text{H}_6\text{TeO}_6$	0,0001
VII	Иодная $\text{H}_5\text{IO}_6$	0,03
VIII	Ксеноновая $\text{H}_4\text{XeO}_6$	0,7

Если один элемент образует несколько кислот, например хлор:  $\text{HClO}^{\overset{+1}{\text{O}}}$ ,  $\text{HClO}_3^{\overset{+5}{\text{O}}}$ ,  $\text{HClO}_4^{\overset{+7}{\text{O}}}$ , то с увеличением положительного заряда центрального иона его радиус уменьшается, а сила отталкивания на один водородный ион  $\text{H}^+$ , содержащийся в кислоте, увеличивается, в результате ионы водорода  $\text{H}^+$  легче отщепляются и увеличивается сила кислородных кислот. Следовательно, с увеличением числа атомов кислорода в кислоте возрастает ее степень диссоциации.

При диссоциации двух- и многоосновных кислот постепенно образуется несколько видов отрицательно заряженных ионов. Такая диссоциация называется постепенной или ступенчатой. Ступенчатая диссоциация серной кислоты выражается уравнениями:



Диссоциация фосфорной кислоты идет в три ступени:



дигидрофосфат-ион



гидрофосфат-ион

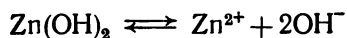


фосфат-ион

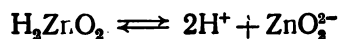
Число отрицательных зарядов у аниона равно числу всех отделившихся ионов водорода. При этом отщепление второго или третьего иона водорода происходит значительно труднее, ему приходится преодолевать более сильное притяжение со стороны двухзарядного или трехзарядного иона. Поэтому диссоциация многоосновных кислот по второй и третьей ступеням происходит слабее, чем по первой.

**Амфотерные гидроксиды.** Кроме кислотных и основных гидроксидов, существуют еще так называемые амфотерные гидроксиды, которые в зависимости от среды ведут себя как кислоты или как основания, например гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Диссоциация  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в кислотной среде происходит по типу диссоциации оснований и выражается уравнением:



В щелочной среде  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  диссоциирует как кислота, поэтому в данном случае это вещество может быть представлено формулой  $\text{H}_2\text{ZnO}_2$  и названо цинковой кислотой; диссоциация его выражается уравнением:

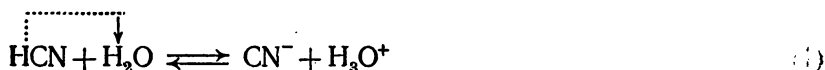


## 12. Кислоты и основания в свете теории электролитической диссоциации

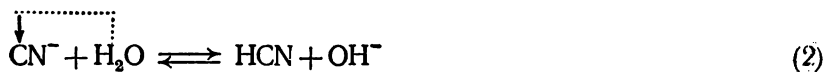
*Частицы — молекулы или ионы, отщепляющие или присоединяющие протоны, называются протолитами, а реакции, заключающиеся в перемещении протонов, — протолитическими реакциями.* Протолит, отщепляющий в рассматриваемой реакции протоны, называют кислотой, а протолит, присоединяющий протоны — основанием. Тем самым понятия «кислота» и «основание», которые ранее мы относили только к молекулам, распространяются и на участвующие в таких реакциях ионы. При этом одни и те же частицы (молекулы или ионы) в одной реакции могут выступать как кислота, а в другой — как основание.

При изучении теории электролитической диссоциации нам встретились химические реакции, ионный механизм которых оказался одним и тем же: он заключается в перемещении ионов водорода  $H^+$ , или протонов, из одних частиц (молекул или ионов) в другие (молекулы или ионы). К таким реакциям относятся:

1) диссоциация кислот



2) гидролиз



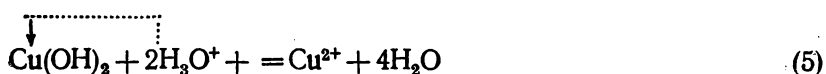
3) диссоциация воды



4) реакции нейтрализации



5) растворение гидроксидов в кислотах

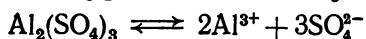
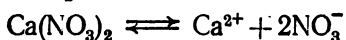
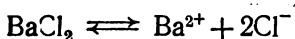


В каждом случае перемещение протонов указано стрелкой.

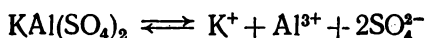


### 13. Электролитическая диссоциация солей

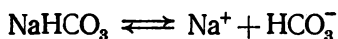
При диссоциации средних солей образуются катионы металла и анионы кислотного остатка. Это можно видеть из следующих примеров:



При диссоциации двойных солей образуется два различных катиона и анион:



При диссоциации кислотных солей образуется катион металла и анион, содержащий в своем составе водород:



При составлении уравнений диссоциаций солей следует помнить, что суммарное число зарядов всех ионов металла равно сумме зарядов всех ионов кислотного остатка, образующихся при диссоциации молекулы соли. Это вытекает из того, что молекула всякого вещества электрически нейтральна.

### 14. Химические реакции между электролитами. Ионные уравнения

При вступлении двух сильных электролитов в обменную реакцию столкновения между их ионами могут привести к одному из двух результатов:

а) к необратимому процессу, когда одно из получающихся веществ не диссоциирует на ионы, т. е. является слабым электролитом;

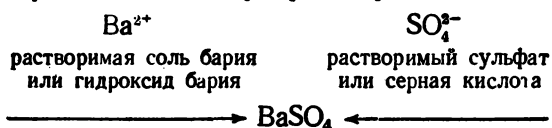
б) к обратимому процессу, когда оба полученных вещества диссоциируют на ионы, т. е. являются сильными электролитами.

*Ионными называются такие уравнения, из которых исключены все ионы, образующие сильные электролиты.* При составлении ионных уравнений вещества, нерастворимые в воде, а также вещества, не диссоциирующие или слабо диссоциирующие на ионы, пишутся в виде молекул. Все остальные вещества пишут в виде ионов, на которые они диссоциируют.

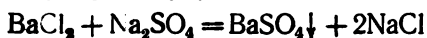
Разберем примеры, при которых взаимодействие между ионами приводит к необратимым реакциям.

**Образование осадка соли.** Для того чтобы получить осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ , следует ввести в раствор ион бария  $\text{Ba}^{2+}$  в виде сильного электролита, т. е. его растворимой соли или гидроксида бария. Необходим и сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , для чего берут растворимый сульфат или серную кислоту.

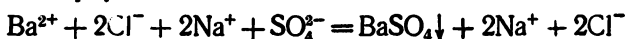
При сливании двух растворов выпадает белый осадок:



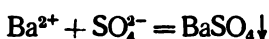
Напишем уравнение реакции образования сульфата бария в молекулярной форме:



Напишем ту же реакцию в ионно-молекулярной или полной ионной форме:



Далее напишем уравнение в краткой ионной форме, т. е. запишем только те ионы, которые образуют осадок:

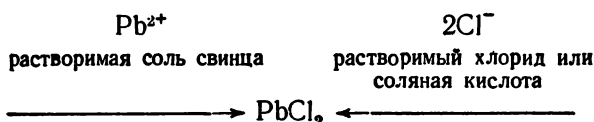


Ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  в реакции не учитывают, они остаются свободными, какими были и до сливания растворов.

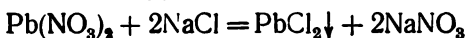
В дальнейшем уравнения реакции будем записывать только в молекулярной и краткой ионной формах.

Разберем еще один пример, при котором получается осадок соли.

Для того чтобы получить осадок хлорида свинца, следует ввести в раствор катион свинца  $Pb^{2+}$  в виде его растворимой соли (нитрата или ацетата). Необходим и хлорид-ион  $Cl^-$ , для чего берут растворимый хлорид или соляную кислоту. При сливании двух растворов выпадает белый осадок хлорида свинца:



Напишем уравнение реакции в молекулярной форме:



в краткой ионной форме:

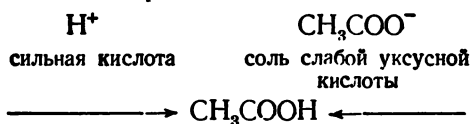


Осадки выпадают в тех случаях, когда образуются вещества, ионную связь в которых вода не может ослабить в достаточной мере.

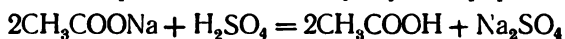
**Образование слабых кислот.** При образовании слабых кислот реакции идут до конца и также необратимы. Следовательно, реакции между ионами в растворах идут в сторону получения слабой кислоты.

К слабым кислотам относятся  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HClO}$  и др.

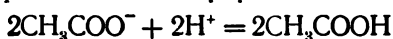
Для того чтобы получить слабую кислоту, необходимо взять соль слабой кислоты и действовать на нее сильной кислотой. Например, для получения слабой уксусной кислоты необходимо взять ее соль  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и подействовать на нее сильной кислотой — серной или соляной:



Уравнение реакции в молекулярной форме:



в краткой ионной форме:

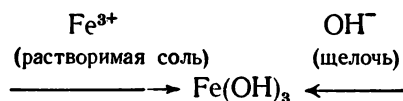


Следовательно, *сильные кислоты вытесняют слабые кислоты из их солей*.

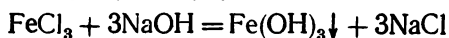
**Образование слабых оснований.** В этом случае реакции также необратимы и идут до конца — в сторону образования слабого основания.

К слабым основаниям относятся  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и другие гидроксиды металлов, нерастворимые в воде.

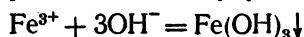
Для того чтобы получить слабое основание, необходимо взять растворимую соль соответствующего металла и подействовать на нее сильной щелочью, обычно  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ . Например, для получения тригидроксида железа необходимо к растворимой соли трехвалентного железа добавить водный раствор щелочи:



в молекулярной форме:



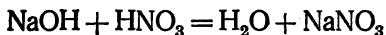
в краткой ионной форме:



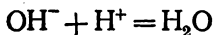
Отсюда следует, что *сильные основания вытесняют слабые основания из их растворимых солей*.

**Образование воды.** Примером необратимых реакций, протекающих с образованием слабого электролита — воды, являются реакции нейтрализации, протекающие между кислотами и основаниями.

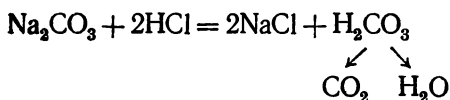
Запишем уравнение реакции, протекающей между раствором едкого натра и азотной кислоты в молекулярной форме:



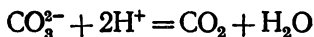
в краткой ионной форме:



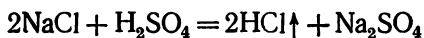
**Образование газов, уходящих из сферы реакции.** При образовании газов реакции необратимы и идут до конца. Примерами таких реакций может служить образование сильных и слабых летучих кислот. Рассмотрим несколько примеров. Так, при добавлении соляной кислоты к раствору карбоната натрия бурно выделяется диоксид углерода:



или в краткой ионной форме:

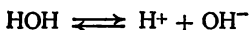


При взаимодействии сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой при нагревании нелетучая серная кислота вытесняет из хлорида летучую соляную кислоту:



## 15. Диссоциация воды. Водородный показатель pH

Вода является очень слабым электролитом и диссоциирует на ионы в незначительной степени:



Диссоциация — процесс обратимый и подчиняется закону действия масс. Для процесса диссоциации воды можно написать:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Из этого равенства получаем:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}].$$

Так как вода диссоциирует на ионы весьма мало (константа диссоциации при 22 °C равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$ ), то концентрацию недиссоциированных молекул в ней можно считать величиной постоянной и равной  $1000 : 18,02 = 55,56$  моль/л (1000 г — масса 1 л воды, а 18,02 — грамм-молекулярный вес воды). Но произведение двух постоянных величин —  $K_{\text{дис}}$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  — есть также величина постоянная. Обозначив эту постоянную величину через  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , получаем:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Из этого уравнения следует, что как бы ни изменялась концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в воде или в разбавленном водном растворе какого-либо

слабого электролита, их произведение равно постоянной величине  $K_{H_2O}$ , называемой ионным произведением воды.

Численное значение  $K_{H_2O}$  можно найти, подставив величину концентрации недиссоциированных молекул воды, равную 55,56 моль/л, в выражение для константы равновесия:

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = K_{дис} [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов в растворе (ионное произведение воды) при 22 °С равно  $10^{-14}$ . В чистой воде и нейтральных растворах  $[H^+] = [OH^-]$ . Следовательно, концентрация этих ионов при 22 °С будет равна:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

При повышении температуры ионное произведение воды  $K_{H_2O}$  возрастает, так как увеличивается степень ее диссоциации. При 100 °С она достигает величины  $74 \cdot 10^{-14}$ .



Рис. 48. Реакция растворов при различных значениях pH.

Если к чистой воде прибавить кислоты, то ее ионы  $H^+$  соединятся с ионами  $OH^-$ , образуя недиссоциированные молекулы воды. При этом  $[H^+]$  возрастает, а  $[OH^-]$  одновременно уменьшается. Численное значение  $K_{H_2O}$ , т. е. ионное произведение, остается постоянным, равным при 22 °С  $10^{-14}$ . Допустим, что концентрация ионов водорода при добавлении кислоты увеличилась в 1000 раз и достигла  $10^{-4}$  г-ион/л, тогда концентрация ионов  $OH^-$  в растворе будет равна:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, в растворах с различной средой всегда присутствуют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . В нейтральной среде  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ; в кислой среде  $[H^+] > 10^{-7}$  (т. е.  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$  и т. д.). В щелочной среде  $[H^+] < 10^{-7}$  (т. е.  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$  и т. д.).

Концентрация ионов водорода выражается очень малыми величинами, которыми трудно пользоваться при вычислениях. Поэтому практически концентрацию ионов водорода выражают не в грамм-ионах на литр, а более удобной формой — через водородный показатель, который обозначают pH.

Водородный показатель pH численно равен отрицательному логарифму концентрации водородных ионов:  $pH = -\lg [H^+]$ . Например, если  $[H^+] = 10^{-2}$  г-ион/л, то  $pH = -\lg 10^{-2} = 2$ ; если  $[H^+] = 4,2 \cdot 10^{-5}$ , то  $pH = -\lg (4,2 \cdot 10^{-5}) = -\lg 4,2 + 5 = 5 - 0,62 = 4,38$ ; если  $[H^+] = 10^{-7}$ , то  $pH = 7$ .

Следовательно, в нейтральной среде  $pH=7$ , в кислой среде  $pH<7$ , в щелочной среде  $pH>7$ . Зависимость между величиной  $pH$  и реакцией раствора можно видеть из рис. 48.

## 16. Гидролиз. Типы гидролиза

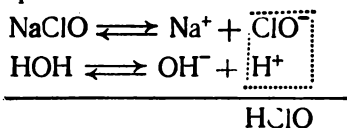
Вода в малой степени распадается на ионы. Так как этот процесс эндотермический, то повышение температуры увеличивает концентрацию водородных  $H^+$  и гидроксильных ионов  $OH^-$  воды:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  ( $\Delta H = +13,7$  ккал/моль).

Повышение температуры от  $0^\circ$  до  $100^\circ C$  увеличивает концентрацию ионов воды  $H^+$  и  $OH^-$  в 74 раза. При диссоциации молекулы воды образуется равное количество ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Необходимо учесть, что химически взаимодействовать между собой могут только противоположно заряженные ионы соли и воды. При растворении многих солей в воде происходит химическое взаимодействие ионов соли с водородными  $H^+$  и гидроксильными  $OH^-$  ионами воды, в результате чего получаются слабые электролиты, и в растворе накапливаются свободные ионы воды:  $H^+$  или  $OH^-$ . При этом растворы приобретают кислую или щелочную реакцию.

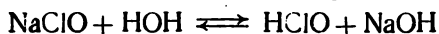
*Гидролизом называется взаимодействие ионов вещества с ионами воды с образованием слабых электролитов.*

Различают три типа гидролиза солей.

**I. Гидролиз по аниону.** Соль образована сильным основанием и слабой кислотой. Примером гидролиза такой соли может служить взаимодействие гипохлорита натрия  $NaClO$  с водой в присутствии раствора фенолфталеина. При этом раствор приобретает малиновую окраску и образуется слабый электролит — хлорноватистая кислота



Запишем уравнение гидролиза соли в молекулярной форме:



Ион  $ClO^-$  взаимодействует с ионами  $H^+$  воды с образованием молекулы слабого электролита — хлорноватистой кислоты. В результате водородные ионы воды  $H^+$  прочно связаны в малодиссоциирующие молекулы хлорноватистой кислоты. Кроме хлорноватистой кислоты, образуется сильный электролит — едкий натр  $NaOH$ , который почти полностью распадается на ионы  $Na^+$  и  $OH^-$ . Таким образом, появляется избыток гидроксильных ионов и за счет этого появляется щелочная реакция среды, поэтому фенолфталеин изменяет окраску в малиновый цвет.

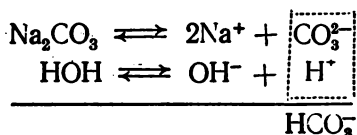
При записи уравнения реакции гидролиза в сокращенной ионной форме указывают тот ион соли, который образует слабый электролит, в данном случае это ион  $\text{ClO}^-$ :



Следовательно, гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, ведет к накапливанию в растворе ионов  $\text{OH}^-$  воды; раствор такой соли обладает щелочной реакцией.

Если соль образована одновалентным катионом сильной щелочи и слабой двух- или многоосновной кислотой, гидролиз протекает по ступеням. В результате гидролиза по первой ступени образуются кислые соли, по второй ступени гидролиз практически не протекает, так как диссоциация кислотных остатков, содержащих водород, ничтожно мала по сравнению с первой ступенью диссоциации двух- и многоосновных кислот.

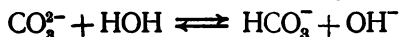
Например, гидролиз карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 2 н. растворе идет практически только по первой ступени с образованием кислой соли:



Запишем уравнение реакции гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в молекулярной форме:

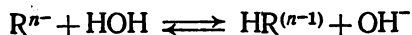


Ионам  $\text{CO}_3^{2-}$  свойственно связывать ионы водорода. Они могут даже отнимать  $\text{H}^+$  от молекул воды:



При этом ион водорода нейтрализует одну единицу отрицательного заряда иона кислотного остатка  $\text{CO}_3^{2-}$ , а из молекулы воды освобождается ион гидроксидов. Эти ионы гидроксидов и придают раствору соды щелочную реакцию.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, заключается в присоединении ионами кислотного остатка ионов водорода от молекулы воды с освобождением ионов гидроксидов

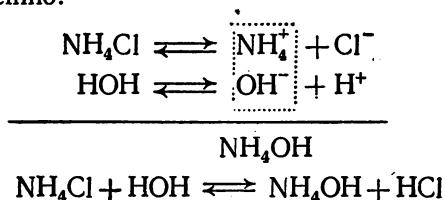


( $\text{R}^{n-}$  — ион кислотного остатка любой слабой кислоты). При гидролизе по аниону получается щелочная среда ( $\text{pH} > 7$ ).

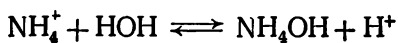
II. Гидролиз по катиону. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Примером гидролиза такой соли может служить хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Если стеклянной палочкой

перенести одну каплю водного раствора этой соли на синюю лакмусовую бумажку, то она порозовеет.

При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы аммония  $\text{NH}_4^+$  и хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  и гидролизуется водой по уравнению:



Ионы  $\text{OH}^-$  воды прочно связываются с ионами аммония  $\text{NH}_4^+$  соли в малодиссоциирующие молекулы гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Кроме слабого электролита гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , образуется сильный электролит — соляная кислота  $\text{HCl}$ , которая почти полностью распадается на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ; таким образом, ионы  $\text{H}^+$  оказываются свободными, в отличие от ионов  $\text{OH}^-$  воды, прочно связанных в молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В результате избытка свободных ионов воды  $\text{H}^+$  среда приобретает кислую реакцию — синяя лакмусовая бумажка краснеет. Запишем гидролиз хлорида аммония в ионной форме:



При гидролизе хлорида аммония в растворе находятся в эквивалентных количествах гидроксид аммония и соляная кислота. Последняя как сильная кислота обладает высокой степенью диссоциации и дает в раствор большое количество ионов  $\text{H}^+$ , которое не может быть нейтрализовано незначительным количеством ионов  $\text{OH}^-$ , посылаемых в раствор слабо диссоциирующим гидроксидом аммония, и раствор получается кислым.

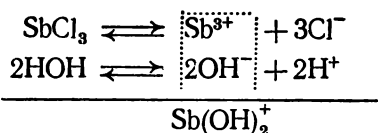
*Следовательно, гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, заключается в присоединении ионами металла ионов гидроксила из воды с освобождением из них ионов водорода. Раствор такой соли приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).*

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым многокислотным основанием, протекает ступенчато и, как правило, до конца не доходит. При этом образуются основные соли. Число молекул воды в уравнении гидролиза должно быть на единицу меньше валентности металла, так как само основание лучше диссоциирует на ионы, чем катион, содержащий гидроксильные группы.

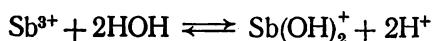
Например, при добавлении к нескольким каплям раствора хлорида сурьмы ( $\text{SbCl}_3$ ) 2—3 мл воды в результате гидролиза раствор приобретает молочно-белый цвет и кислую реакцию. При этом синяя лакмусовая бумажка краснеет.



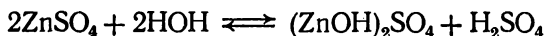
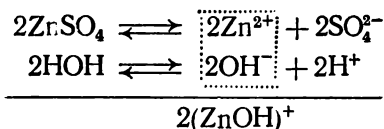
Запишем в молекулярной форме уравнение реакции гидролиза:



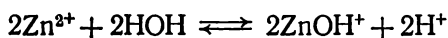
в сокращенной ионной форме:



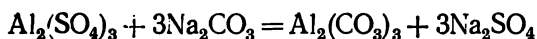
При растворении в воде сульфата цинка гидролиз идет по первой ступени с образованием основной соли, в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$  воды, раствор приобретает кислую реакцию:



в сокращенной ионной форме:

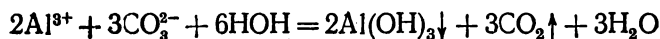


**III. Гидролиз по катиону и аниону. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.** Сольем в одну пробирку растворы сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом выделяется белый студенистый осадок и пузырьки газа.



Если добавить в пробирку раствор щелочи, то осадок вследствие амфотерности гидроксида алюминия растворится. Разберем, что же произошло в пробирке при сливании двух растворов солей?

При растворении в воде двух солей произошла их диссоциация, и в растворе появились ионы, образующие слабые электролиты и подвергающиеся гидролизу, т. е. взаимодействующие с  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионами воды. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  прочно связываются с гидроксильными ионами воды, образуя гидроксид алюминия  $\text{Al(OH)}_3$  и анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  с  $\text{H}^+$ -ионами воды, образуя слабую угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , распадающуюся на диоксид углерода и воду. При сливании растворов двух солей в результате полного гидролиза получается два слабых электролита, почти не распадающихся на ионы



Так как по первым двум типам гидролиза получалось только по одному слабому электролиту, а по третьему типу гидролиза образуется два слабых электролита, то гидролиз по третьему типу идет на 90% и приближается к 100%.

*Реакция раствора солей третьего типа гидролиза зависит от относительной силы соответствующих слабых кислот и оснований и может быть нейтральной, слабокислой или слабоосновной.*

В водном растворе вследствие полного гидролиза не может существовать ряд солей, таких как  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  и др. Вместо этих солей образуются гидроксиды металлов и слабая угольная или сероводородная кислота. Поэтому в таблице растворимости солей и оснований в воде вместо карбонатов и сульфидов алюминия, хрома и трехвалентного железа стоят черточки, указывающие на отсутствие в растворах указанных солей вследствие их полного гидролиза.

Если в растворе содержится соль, образованная сильной щелочью и сильной кислотой, например  $\text{KNO}_3$ , то ионы этой соли  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  не образуют с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  воды слабо диссоциирующих соединений. Растворы таких солей ионами воды не гидролизуются и имеют нейтральную среду.

## 17. Степень гидролиза.

### Как увеличить и уменьшить гидролиз

*Степенью гидролиза соли называется отношение количества гидролизованной соли к общему количеству растворенной соли. Она показывает, какая часть растворенной соли подверглась гидролизу. Например, если из 2 молей соли, растворенных в воде, 0,01 моля подвергалась гидролизу, то степень гидролиза равна:*

$$h = \frac{0,01}{2} = 0,005.$$

Эта величина может быть выражена в процентах:

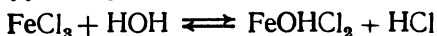
$$h\% = 0,005 \cdot 100 = 0,5\%.$$

Для разных солей степень гидролиза различна: чем слабее кислота или основание получается при гидролизе, тем больше степень гидролиза. Так, например, следующие соли гидролизуются в 0,1 н. растворах при 25°C: ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  на 0,08%; бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на 0,5%; карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 2,9%.

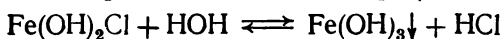
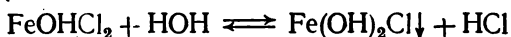
Чтобы проследить влияние температуры на степень гидролиза, сделаем два опыта.

Опыт 1. В пробирку нальем 2 мл раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , добавим 2 капли раствора фенолфталеина; в результате раствор окрасится в бледно-розовый цвет. При нагревании содержимое пробирки приобретает розовый цвет.

Опыт 2. Нальем в колбу 50 мл дистиллированной воды и добавим несколько капель раствора соли  $\text{FeCl}_3$  до изменения окраски раствора в бледно-желтый цвет. При обычной температуре гидролиз соли  $\text{FeCl}_3$  протекает по уравнению:



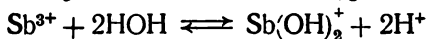
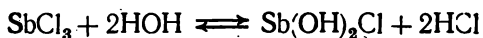
При нагревании раствор приобретает темно-коричневый цвет, а при кипячении выпадают хлопья основных солей и даже тригидроксид железа. Следовательно, при нагревании раствора гидролиз идет значительно дальше, до образования  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и даже  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



При повышении температуры степень гидролиза увеличивается, так как диссоциация воды с повышением температуры возрастает, вследствие чего усиливается взаимодействие ионов соли с ионами воды.

Степень гидролиза большинства солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, очень мала, поэтому получающиеся при гидролизе основные соли, практически нерастворимые в воде, все же обычно остаются в растворе вследствие их ничтожной концентрации.

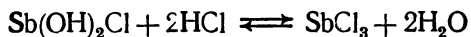
**Влияние разбавления.** Влияние разбавления на гидролиз проследим на следующем опыте. К 1 мл воды добавим 3 капли раствора соли хлорида сурьмы (III)  $\text{SbCl}_3$ . При разбавлении раствора увеличивается концентрация ионов воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , и вследствие усиления гидролиза раствор приобретает молочный цвет:



Следовательно, *разбавление раствора увеличивает степень гидролиза.*

Чтобы уменьшить гидролиз, нужно понизить температуру раствора, увеличить концентрацию соли или добавить к раствору кислоту, если при гидролизе получаются основные соли. При образовании кислых солей следует добавить щелочь.

Например, для подавления гидролиза хлорида сурьмы (III) раствор подкисляют соляной кислотой, и равновесие сдвигается влево, т. е. гидролиз подавляется:



При приготовлении растворов солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  для уменьшения гидролиза добавляют серную кислоту, для  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  — соляную, для  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  — азотную кислоту.

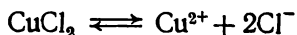
## 18. Электролиз. Практическое применение электролиза

Теория электролитической диссоциации хорошо объясняет сущность процесса электролиза. Из физики известно, что электрический ток в металлических проводниках — это поток электронов, передвигающихся от катода (—) источника тока к аноду (+). Если в раствор электролита опустить электроды и соединить их с источником электрического тока, то по цепи тоже

пойдет электрический ток. Механизм прохождения тока через растворы электролитов совершенно иной, чем в металлических проводниках.

Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида меди (II)  $\text{CuCl}_2$  с применением угольных электродов (рис. 49).

В водном растворе соль диссоциирует на положительно заряженные ионы меди и отрицательно заряженные ионы хлора:



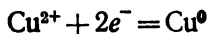
Ионы меди и ионы хлора находятся в растворе в беспорядочном движении.

При пропускании тока ионы приобретают направленное движение. Испытывая на себе притяжение разноименно заряженных электродов, ионы пе-

Рис. 49. Электролиз раствора хлорида меди (II).

редвигаются к соответствующим полюсам: ионы меди — к отрицательному, а ионы хлора — к положительному.

Катионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ , подходя к катоду, получают от него электроны, необходимые для превращения в нейтральные атомы, т. е. восстанавливаются. Каждый катион меди приобретает от катода два электрона:



Анионы хлора  $\text{Cl}^-$ , подходя к аноду, отдают свои электроны, т. е. окисляются до нейтральных атомов:

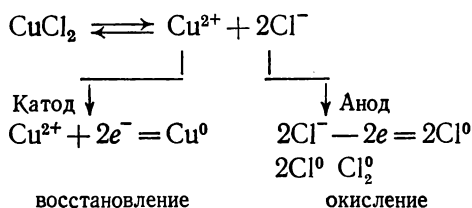


которые в свою очередь перегруппировываются в молекулы:



Таким образом, происходит непрерывный процесс удаления электронов с катода (с помощью катионов) и поступление их на анод (с помощью анионов), благодаря чему во внешней цепи поддерживается непрерывный поток электронов — электрический ток.

При пропускании электрического тока через раствор электролита у электродов происходит окислительно-восстановительный процесс: на катоде — восстановление, а на аноде — окисление ионов. Этот процесс называется *электролизом*. Иногда процесс электролиза раствора изображают в виде схемы. В качестве примера рассмотрим схему электролиза раствора хлорида меди (II):



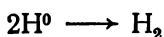
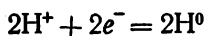
Согласно теории электролитической диссоциации, распад молекул электролитов на ионы происходит не под влиянием электрического тока, а при растворении в воде, т. е. под влиянием полярных молекул воды. Действие же электрического тока на раствор заключается лишь в перемещении заряженных ионов к электродам, где они разряжаются.

Следует различать электролиз и электролитическую диссоциацию. Это не только разные, но даже противоположные по своему существу процессы. При электролитической диссоциации электронейтральные молекулы превращаются в заряженные частицы (ионы). При электролизе, наоборот, заряженные частицы (ионы) превращаются в электронейтральные (атомы, молекулы), т. е. происходит окислительно-восстановительный процесс.

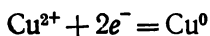
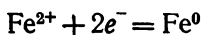
Во всяком водном растворе, помимо ионов электролита, присутствуют, хотя и в ничтожно малых количествах, продукты диссоциации воды — ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При электролизе они, как и ионы электролита, приобретают направленное движение: катионы  $\text{H}^+$  движутся к катоду, а анионы  $\text{OH}^-$  — к аноду. Поэтому у катода могут находиться одновременно два вида ионов — катионы электролита и катионы водорода. У анода при электролизе также могут находиться два иона: анион электролита и анион  $\text{OH}^-$ .

Восстановление положительных ионов у катода подчиняется следующей закономерности. При электролизе водных растворов солей наиболее активных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) на катоде восстанавливаются почти исключительно ионы  $\text{H}^+$ , а не ионы металлов. Так, при электролизе водного раствора хло-

рида натрия NaCl на катоде выделяется газообразный водород, ион Na<sup>+</sup> не восстанавливается и остается в растворе.



Если в состав соли входят металлы средней и малой активности, например, Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup> и др., то на катоде восстанавливаются ионы металлов, а не ионы H<sup>+</sup>:

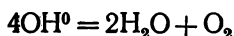


Окисление отрицательных ионов на аноде подчиняется следующей закономерности. Анионы, не содержащие кислорода (например, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> и т. п.), окисляются на аноде легче, чем анионы OH<sup>-</sup>:



Если же анионы электролита содержат кислород (как, например, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), то окисляются не они, а анионы (OH<sup>-</sup>).

При окислении гидроксильных ионов получаются нейтральные группы (OH<sup>0</sup>), которые не могут существовать в свободном виде. Они разлагаются с выделением кислорода и воды по уравнению:



Почти все легкие металлы — калий, натрий, кальций, магний и другие получают электролизом расплавленных солей или щелочей. Метод получения металлов при помощи электролиза называется *электрометаллургией*.

Важными случаями применения электролиза являются гальваностегия и гальванопластика.

Покрытие металлической поверхности тонким слоем другого металла (например, покрытие железа медью, хромом, никелем и т. п.) называется *гальваностегией*. Для этого изделие, которое хотят покрыть другим металлом, например медью, погружают в раствор соли этого металла, покрываемое изделие служит катодом. В качестве анода берут пластинку из того же металла, которым хотят покрыть изделие (медную). При включении такой электролитической ванны в сеть постоянного тока положительные ионы меди направляются к катоду, разряжаются, вследствие чего на изделии осаждается слой меди. Одновременно с анодной пластинки в раствор переходят ионы меди и образуют с ионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> новые порции соли сульфата меди (II).

Таким образом, в процессе электролитического покрытия из-

делий анодная пластинка все время растворяется и концентрация соли в растворе остается неизменной до тех пор, пока анодная пластинка полностью не растворится. Так производится покрытие медью (меднение), серебром (серебрение), золотом (золочение), никелем (никелирование), хромом (хромирование) и другими стойкими против окисления металлами.

По такому же принципу осуществляется и очистка металлов от примесей (рафинирование). При электролитическом рафинировании металлов, например меди, толстые пластинки «сырой» (неочищенной) меди подвешиваются в электролитической ванне, наполненной раствором соли меди (например,  $\text{CuSO}_4$ ), и соединяются с анодом источника тока. Катодом служат тонкие пластинки из чистой меди, покрытые графитом. В процессе электролиза анодные пластинки из сырой меди будут все время растворяться, а катодные — наращиваться чистой медью. Слой графита на катодных пластинках служит для снятия наращенной меди.

*Гальванопластика* изобретена русским академиком Б. С. Якоби в 1837 г. Она состоит в приготовлении точных металлических копий с монет, медалей, рельефных изображений и других изделий. При этом сначала получают восковой (или гипсовый) слепок с изделия. Наносят на слепок тонкий слой графита и, сделав его катодом, опускают в раствор соответствующего электролита. При пропускании электрического тока слепок покрывается тонким слоем металла (меди, серебра, золота и т. п.).

Известны и другие случаи практического применения электролиза. Использование его в промышленности из года в год расширяется.

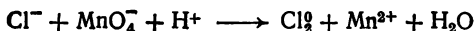
### **19. Расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом составления электронно-ионных уравнений**

Следует иметь в виду, что ради простоты при написании окислительно-восстановительных процессов с помощью электронных уравнений допускаются значительные упрощения. Так, в действительности не существуют такие многозарядные ионы, как  $\text{N}^{+5}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$  и т. п.

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, коэффициенты подбирают с помощью электронно-ионных уравнений. Последние отличаются от электронных уравнений тем, что в них записывают ионы того состава, которые действительно существуют в водном растворе с точки зрения теории электролитической диссоциации. Так, если реакция проходит с участием перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ), то окислителем будет ион  $\text{MnO}_4^-$ , а не ионы  $\text{Mn}^{7+}$ , которые не существуют. В электронно-ионном методе составляют частные уравнения реакций восстановления иона (молекулы) окислите-

ля и окисления иона (молекулы) восстановителя, с последующим суммированием их в общее уравнение. При написании ионных уравнений сильные электролиты записывают в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы и осадки — в виде молекул. Не изменяющиеся в результате реакции ионы в ионную схему не включаются.

**Пример 1.** Схему реакции получения хлора записывают в ионной форме:



Определяют восстановитель и окислитель и составляют уравнения для процессов окисления и восстановления.

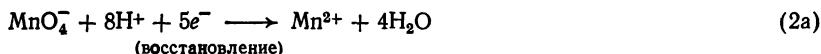
Восстановителем в этой реакции является ион  $\text{Cl}^-$ , который отдает ( $2\text{Cl}^-$ ) два электрона, окисляясь до элементарного хлора



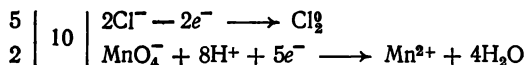
При описании процесса восстановления иона ясно, что перманганат-ион в кислой среде переходит в положительно двухзарядный ион марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ), отщепляет четыре иона кислорода. Для связывания их в четыре молекулы воды требуется восемь ионов водорода. Поэтому для уравнивания числа атомов кислорода в левой части уравнения (2) пишут восемь ионов водорода, а в правой части — четыре молекулы воды:



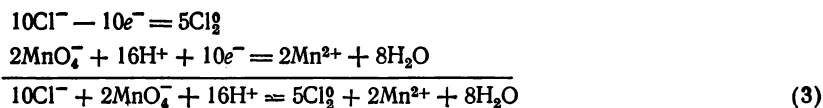
Когда выполнено требование, чтобы число атомов в левой и правой частях уравнения было одинаково, переходят к балансу зарядов, т. е. к уравниванию алгебраической суммы зарядов левой и правой частей уравнения. Алгебраическая сумма зарядов правой части уравнения (2) составляет плюс два ( $\text{Mn}^{2+}$ ), а левой — плюс семь ( $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4$ ), чтобы алгебраическая сумма зарядов обеих частей уравнения (2) была одинакова, нужно в левую часть уравнения прибавить пять электронов (условно мы всегда алгебраическую сумму зарядов левой части уравнения приравниваем к правой, поэтому электроны отнимаются или прибавляются к левой части уравнения). Тогда получим уравнение для процесса восстановления:



Затем производят балансирование уравнений процессов окисления и восстановления, т. е. числа отданных и принятых электронов. По правилам нахождения наименьшего общего кратного находят соответствующие дополнительные множители: для уравнивания процесса окисления множителем является 5, а для уравнивания процесса восстановления — 2:

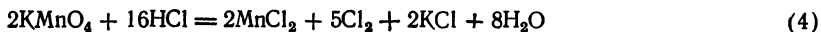


Проставляют по найденным множителям соответствующие коэффициенты перед ионами, суммируют уравнения окисления и восстановления и получают уравнение реакции окисления — восстановления в ионной форме:

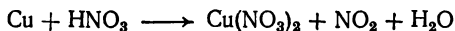




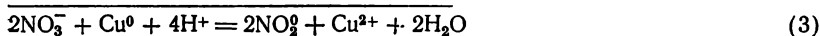
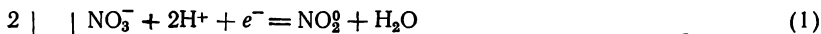
На основании электронно-ионного уравнения расставляются коэффициенты в уравнении реакции (4), написанном в молекулярной форме:



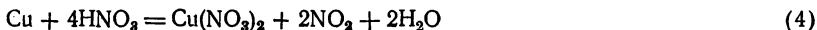
**Пример 2.** Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой протекает с образованием соли — нитрата меди (II), газа — диоксида азота и воды:



Напишем электронно-ионные уравнения (1, 2, 3), характеризующие процессы окисления и восстановления, учитывая, что процесс идет с уменьшением количества кислорода ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ), т. е. реакция идет в кислой среде.

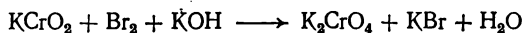


Уравнение в молекулярной форме

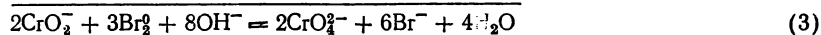
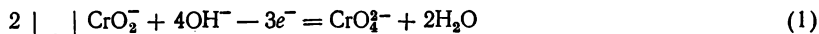


Из четырех молекул азотной кислоты две молекулы проявляют свойства окислителя, восстанавливаясь с образованием двух молекул  $\text{NO}_2$ , а остальные две молекулы азотной кислоты идут на образование соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

**Пример 3.** Взаимодействие бромной воды с хромитом калия в щелочной среде. Реакцию можно представить следующей схемой:

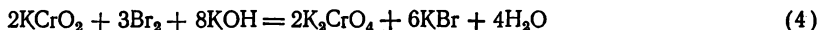


Напишем электронно-ионные уравнения (1, 2, 3), характеризующие процессы окисления и восстановления, учитывая, что процесс идет с увеличением количества кислорода ( $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), т. е. реакция идет в щелочной среде:

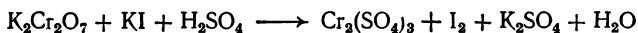


Для уравнивания числа атомов кислорода в левую часть уравнения (1) включено четыре иона гидроксила, потому что в состав хромат-иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  входит на два атома кислорода больше, чем в хромит-ион  $\text{CrO}_2^-$ ; для каждого иона кислорода требуется два иона гидроксила. Соответственно, в правой части уравнения (1) следует написать две молекулы воды.

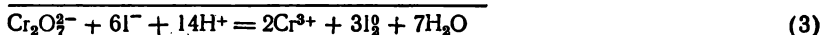
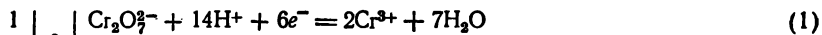
На основании коэффициентов суммарного уравнения (3) расставляют коэффициенты в уравнении реакции, написанном в молекулярной форме (4):



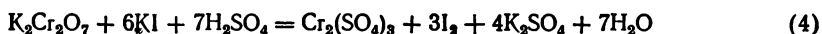
**Пример 4.** Взаимодействие бихромата калия с иодидом калия в кислой среде. Реакцию можно представить следующей схемой:



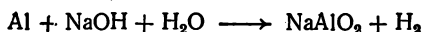
Напишем электронно-ионные уравнения (1, 2, 3), характеризующие процессы окисления и восстановления, учитывая, что процесс идет с уменьшением количества кислорода:



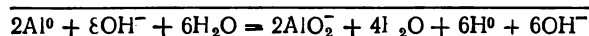
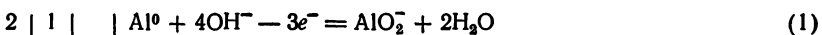
Уравнение в молекулярной форме



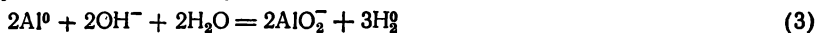
**Пример 5.** Реакцию получения водорода путем взаимодействия алюминия с 20% водным раствором едкого натра можно представить следующей схемой:



Напишем электронно-ионные уравнения (1, 2, 3), характеризующие процессы окисления и восстановления, учитывая, что процесс идет с увеличением количества кислорода ( $\text{Al}^0 \rightarrow \text{AlO}_2^-$ ), т. е. реакция идет в щелочной среде



Сократив подобные, получим:



Для уравнивания числа атомов кислорода в левой части уравнения (1) указано четыре иона гидроксила, потому что в состав алюминат-иона ( $\text{AlO}_2^-$ ) входит два атома кислорода, а для каждого иона кислорода требуется два иона гидроксила. Соответственно, в правой части уравнения (1) следует написать две молекулы воды.

На основании коэффициентов суммарного уравнения (3) расставляют коэффициенты в уравнении реакции, написанном в молекулярной форме:



### Вопросы для самопроверки

1. Как влияет концентрация на скорость реакции?
2. Как влияют температура и давление на сдвиг равновесия:



3. Как называются и чем различаются между собой следующие частицы:

а)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^0$ ,  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; в)  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ?

4. Раствор хлористого водорода в бензоле не проводит электрического тока и не действует на цинк. Объясните, почему?

5. Соляная кислота хорошо вступает в реакцию с железом, а сухой хлористый водород можно хранить в стальных баллонах. Чем это объяснить?

6. Какие из перечисленных ниже жидкостей проводят электрический ток:

а) 100% серная кислота; б) водный раствор серной кислоты; в) раствор азота

в воде; г) раствор хлорида калия?

7. Перечислите основные положения теории электролитической диссоциации. В чем заключается ступенчатая диссоциация кислот?

8. Что называется степенью диссоциации электролита и как на нее влияет разбавление, природа растворителя и прибавление одноименного иона?

9. По какой ступени будет больше константа диссоциации сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ : по первой или второй?

10. Запишите в сокращенной ионной форме образование хлорида серебра; сульфата бария; сульфида железа (II); фосфата кальция.

11. Как влияет на характер диссоциации гидроксида величина заряда и радиус иона?

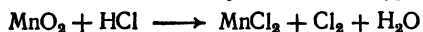
12. Как изменяется концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе солей сильного основания и слабой кислоты? pH этих растворов станет больше или меньше?

13. Как будет протекать гидролиз солей, формулы которых  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ? Укажите, больше или меньше семи водородные показатели растворов указанных солей?

14. Растворы каких солей имеют нейтральную реакцию? кислую? щелочную?

15. Приведите примеры электролиза растворенных и расплавленных веществ.

16. Напишите электронно-ионное уравнение, если дана схема процесса:

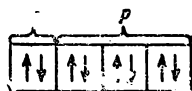


## ГЛАВА X

### ИНЕРТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

(He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

К инертным элементам относятся гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радиоактивный элемент радон. Они составляют VIII A группу периодической системы. На внешнем энергетическом уровне атомы этих элементов (кроме гелия) имеют по 8 электронов ( $s^2p^6$ ); атом гелия характеризуется электронной оболочкой, состоящей только из двух электронов ( $s^2$ ). У всех рассматриваемых  $p$ -элементов (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) внешний энергетический уровень атома является завершенным (отсутствуют неспаренные электроны):



что и обуславливает их исключительную инертность.

В периодах слева направо происходит уменьшение радиусов атомов и только у инертных газов очень стойкая конфигурация из восьми (у He из двух) электронов противостоит этому — радиус их атомов в периоде увеличивается (см. табл. 23).

Т а б л и ц а 23

Изменение радиусов атомов с увеличением атомного веса

H 0,3							He 0,93
Li 1,52	Be 1,12	B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64	Ne 1,12
Na 1,86	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,54

У благородных газов увеличивается и энергия ионизации по сравнению с предшествующими элементами данных периодов.

Все элементы VIII A группы в нормальных условиях — газы. Молекулы этих газов одноатомны. Несмотря на свою инертность, Ar, Kr, Xe и Rn способны образовывать комплексные соединения типа  $\text{Э} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ковалентные соединения — фториды ( $\text{KrF}_2$ ,  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeF}_8$ ), оксиды ( $\text{XeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$ ) и некоторые другие.

Температуры кипения, плавления и плотность благородных газов с увеличением порядковых номеров повышаются (см. табл. 24).

Т а б л и ц а 24

Физические константы элементов и простых веществ

Z	Элемент	Символ	Атомный вес	Радиус атома, Å	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d_{возд}$ , см <sup>3</sup>
2	Гелий	He	4,0026	0,93	—272,1	—268,2	0,1380
10	Неон	Ne	20,183	1,12	—248,6	—246,03	0,6972
18	Аргон	Ar	39,948	1,54	—189,4	—185,87	1,3786
36	Криптон	Kr	83,80	1,69	—156,1	—152,9	2,8892
54	Ксенон	Xe	131,30		—111,5	—107,1	4,5322
86	Радон	Rn	[222]		—71	—65	7,659

**Нахождение в природе благородных газов и их получение.** Благородные газы являются редкими элементами; в природе они встречаются только в свободном виде. Они входят в состав воздуха в следующих количествах:

Элемент	Вес. %	Ат. %
Гелий	0,000072	0,00046
Неон	0,0013	0,0016
Аргон	1,29	0,9325
Криптон	0,00029	0,00011
Ксенон	0,0000036	0,000008
Радон	$4,6 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Благородные газы содержатся также в минеральных и грунтовых водах, природных, вулканических и рудничных газах, нефти и радиоактивных минералах. Основную массу аргона с небольшими примесями других благородных газов выделяют из воздуха.

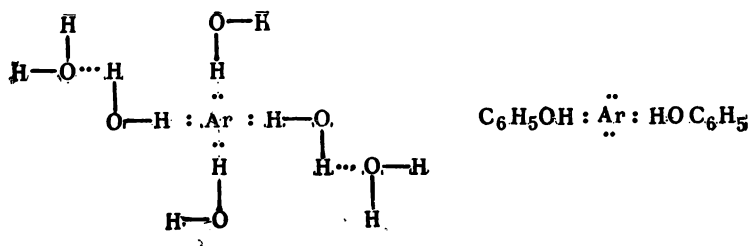
**Свойства благородных газов.** При обычных условиях гелий и все его аналоги являются бесцветными газообразными веществами без запаха и вкуса. Для них характерна высокая тепло- и электропроводность, малая растворимость в воде и органических растворителях, а также низкая адсорбционная способность. В ряду  $He \rightarrow Rn$  уменьшается их тепло- и электропроводность, возрастает растворимость и увеличивается склонность к адсорбции.

Эти элементы отличаются характерными спектрами (гелий излучает ярко-желтый свет, неон — кораллово-красный, аргон — синий, криптон — зеленовато-голубой, ксенон — голубой и радон — ярко-белый).

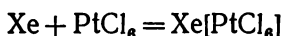
Гелий не образует химических соединений. Неон по своим свойствам близок к гелию. Б. А. Никитину впервые в 1939 г. удалось при низкой температуре и под давлением синтезировать кристаллогидрат состава  $Ne \cdot 6H_2O$ . Это соединение состоит из

кристаллической решетки воды, в пустотах которой находятся молекулы неона. Другие соединения для неона неизвестны.

Аргон образует соединения с водой  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и с фенолом —  $\text{Ar} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Эти соединения можно рассматривать как комплексы, образующиеся за счет проявления координативной связи. Так, например, в  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , атом аргона является донором (он имеет четыре пары электронов), а атом водорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  — акцептором:

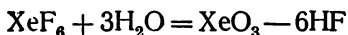
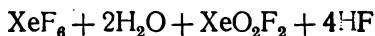
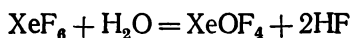


Для криптона и ксенона также известны кристаллогидраты —  $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , комплексы с фенолом —  $\text{Kr} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{Xe} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (выделены Б. А. Никитиным в 1940 г.). Первое соединение ксенона состава  $\text{Xe}[\text{PtCl}_6]$  (твердое вещество оранжевого цвета) впервые в 1962 г. синтезировал канадский химик Бартлетт из газообразных  $\text{PtCl}_6$  и  $\text{Xe}$  при комнатной температуре:



Советские ученые В. М. Хуторецкий и В. А. Шпанский при повышении давления смеси  $\text{Xe}$  и  $\text{F}_2$  (1:1) до 35 атм наблюдали бурную экзотермическую реакцию с образованием бесцветного кристаллического дифторида  $\text{XeF}_2$ .

Все фториды ксенона подвергаются гидролизу. Например, гидролиз  $\text{XeF}_6$  сопровождается образованием оксифторидов и триоксида ксенона:



О соединениях криптона и радона имеется мало сведений. Установлено, что при пропускании электрического разряда через смесь криптона и фтора, охлажденную до  $-190^\circ\text{C}$ , образуется тетрафторид криптона  $\text{KrF}_4$  — бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое при  $-78^\circ\text{C}$ .

**Применение благородных газов.** Благородные газы имеют широкое применение. Ими наполняют электрические лампы накаливания и рекламные трубки (гелий дает желтое свечение,

неон — ярко-красное, аргон — синее, криптон — зелено-голубое, ксенон — голубое).

Около 75% добываемого гелия и аргона используется при выплавке и получении чистых металлов, а также при их сварке (в атмосфере этих газов сварные швы получают высокого качества). Гелиево-кислородная смесь используется в водолазном деле (гелий заменяет азот в качестве инертного разбавителя), а также в медицине для лечения больных при болезни гортани, астмы. Смесь 85 объемн. % гелия и 15 объемн. % водорода характеризуется большой подъемной силой. Ею наполняют дирижабли и воздушные шары. Неоновыми лампами освещаются фонари маяков.

Радон и его препараты применяются в медицине (радоновые ванны), при лечении расстройства обмена веществ, нервной системы, раковых и злокачественных опухолей. Фториды благородных газов используются в качестве фторирующих веществ.

## ГЛАВА XI

### ГАЛОГЕНЫ

#### 1. Общие сведения о галогенах

Элементы главной подгруппы VII группы периодической системы являются резко выраженными неметаллами и встречаются в природе в виде солей галогеноводородных кислот, почему и называются галогенами, что означает на греческом языке солероды, т. е. образующие соли.

На внешнем валентном слое атомов галогенов находится по 7 электронов, поэтому они энергично присоединяют недостающий восьмой электрон и проявляют степень окисления —1. Высшую положительную степень окисления, равную 7, проявляют хлор, бром и йод, у фтора степень окисления в соединениях всегда равна —1. С увеличением порядковых номеров убывает процентное содержание галогенов в земной коре (табл. 25).

Таблица 25

Содержание галогенов в земной коре

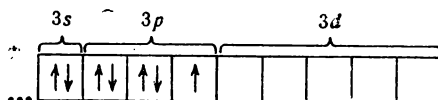
Элемент		Порядковый номер	Атомный %
Фтор	F	9	0,02
Хлор	Cl	17	0,02
Бром	Br	35	$3 \cdot 10^{-5}$
Йод	I	53	$4 \cdot 10^{-6}$

Образование водородных соединений галогенов идет с большим выделением тепла, чем кислородных, поэтому водородные соединения устойчивее кислородных. Из кислородных соединений наиболее устойчивы соли кислородных кислот и наименее устойчивы оксиды.

#### 2. Хлор

Химический знак . . . . .	Cl
Латинское название . . . . .	Chlorum
Атомный вес . . . . .	35,453
Положение в периодической системе	3-й период, VII группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,02
весовых % . . . . .	0,031

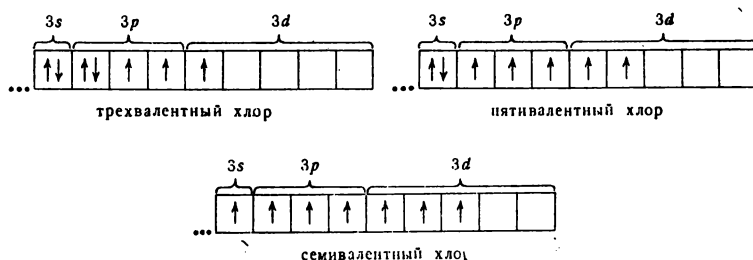
Электронная структура . . . .





Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Радиус атома, Å . . . . .	0,99
Электроотрицательность . . . . .	2,83
Степени окисления . . . . .	-1,0, +1, +3, +5, +7
Плотность жидкого хлора, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,557
T <sub>пл.</sub> , °C . . . . .	-101,3
T <sub>кип.</sub> , °C . . . . .	-34,1
Растворимость в воде при 20 °C . . . . .	В 1 объеме воды 2,5 объема хлора
Химическое свойство . . . . .	Окислитель
Окраска баллонов . . . . .	Стальные баллоны, давление 6 атм. Баллоны окрашены в защитный цвет. В верхней части поперечная полоса шириной 25 мм.

Хлор открыт шведским аптекарем Шееле в 1774 г. У атома хлора на внешнем энергетическом уровне имеется семь электронов. На  $3p$ -подуровне один непарный электрон и хлор может быть одновалентным. Но хлор находится в 3-м периоде, и у него появляется пять ячеек  $3d$ -подуровня, в которых могут распределиться 10 электронов. При сообщении хлору энергии атом хлора окажется в «возбужденном» состоянии, в этом случае произойдет «распаривание» электронов  $3p$ - и  $3s$ -подуровней и часть электронов перейдет на  $3d$ -подуровень. В зависимости от числа появившихся неспаренных электронов хлор может проявить валентность 3, 5 и 7.



Обладая большой химической активностью, хлор в природе встречается только в виде солей. Хлор входит в состав большинства горных пород. Природная вода в течение многих тысячелетий вымывала из них хлориды, а они слабо поглощаются почвой. Поэтому ионы хлора  $\text{Cl}^-$  постепенно скапливались в океанах.

Вода морей и океанов содержит от 0,8 до 3,5%  $\text{NaCl}$ . При высыхании их во многих местах земного шара образовались отложения хлорида натрия — «каменной соли».

В природе встречаются и другие хлориды, но значительно реже.

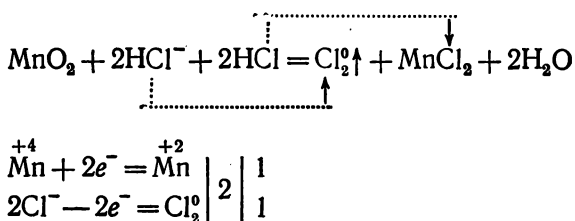
Каменная соль — это бесцветное кристаллическое вещество. Кристаллы  $\text{NaCl}$  имеют форму кубов и не содержат кристаллизационной воды. В СССР залежи каменной соли встречаются на

Урале в районе г. Соликамска, в Казахстане вблизи Илецка, в Донецком бассейне в районе г. Артемовска. Крупные месторождения ее имеются и за рубежом, например в Германии, в Польше (Галиция). Значительное количество поваренной соли добывают в СССР в соляных озерах Эльтон и Баскунчак. Их вода представляет собой насыщенный раствор хлорида натрия. Летом соль оседает на дно озера, поэтому такую соль называют самосадочной.

Важными природными соединениями хлора являются хлорид калия  $\text{KCl}$  — *сильвин* или смесь кристаллов хлорида калия и хлорида натрия  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  — *сильвинит*. Богатейшее месторождение, содержащее миллиарды тонн сильвинита, залегает вблизи Соликамска. В районе Соликамска находится и *карналлит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

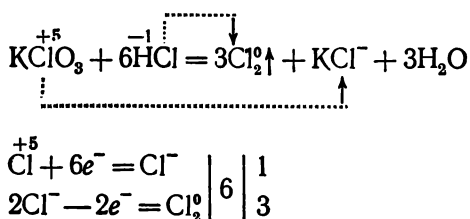
**Получение хлора.** В лаборатории хлор получают из концентрированной соляной кислоты, действуя на нее какими-либо сильными окислителями: диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$ , бертолетовой солью  $\text{KClO}_3$ , перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ .

В кислой среде соединения марганца, окисляя вещества, переходят в соли со степенью окисления марганца +2. При нагревании диоксида марганца с соляной кислотой выделяется хлор по следующему уравнению:

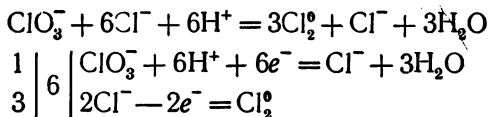


Из уравнения видно, что две молекулы соляной кислоты окисляются до свободного хлора, а еще две молекулы кислоты идут на образование соли. Таким способом хлор был получен впервые Шееле в 1774 г.

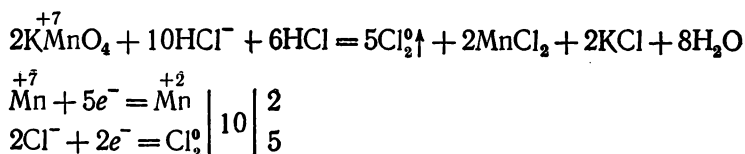
Реакция между бертолетовой солью и соляной кислотой протекает при осторожном нагревании по уравнению:



Запишем электронно-ионное уравнение взаимодействия бертолетовой соли с соляной кислотой:

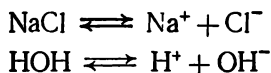


Для получения хлора удобнее пользоваться в качестве окислителя перманганатом калия. При приливании концентрированной соляной кислоты к  $\text{KMnO}_4$  реакция идет энергично по уравнению:

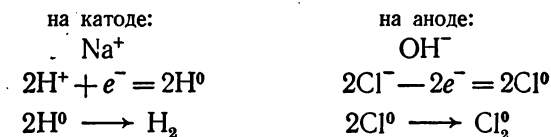


Из уравнения видно, что 10 ионов  $\text{Cl}^-$  окисляется до электро-нейтральных атомов (образующих затем 5 молекул хлора), а 6 ионов  $\text{Cl}^-$  образуют соли  $2\text{MnCl}_2$  и  $2\text{KCl}$ .

В промышленности хлор получают электролизом концентрированного раствора поваренной соли с применением диафрагмы. К насыщенному раствору поваренной соли добавляют немного соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для очистки от примесей кальциевых и магниевых солей. В электролизной ванне анодами служат графитовые пластины, а катодом железная сетка. В растворе соль распадается на ионы и частично происходит диссоциация воды по схеме:



Под действием постоянного тока происходит электролиз, т. е. электрохимический процесс на электродах по схеме:



На аноде окисляются ионы  $\text{Cl}^-$  и выделяется хлор, а на катоде восстанавливаются ионы  $\text{H}^+$ , выделяется водород и образуется щелочь.

Для того чтобы анодная жидкость, содержащая хлор, не взаимодействовала с катодной жидкостью, содержащей щелочь, в ванну помещают пористую асбестовую перегородку — *диафрагму*. Без перегородки хлор поглотился бы щелочью по уравнению:



В 1879 г. русские изобретатели Ф. Ващук и Н. Глухов получили впервые в мире патент на получение хлора электролизом водного раствора поваренной соли.

**Физические свойства хлора.** Хлор — удушливый газ желто-зеленого цвета. Цветом хлора объясняется его название (от греч. «хлорос» — зеленый). Молекула хлора двухатомна, построена по ковалентному виду связи, неполярна. Газ хлор в 2,5 раза тяжелее воздуха, поэтому его можно собрать в стеклянный сосуд, из которого хлор вытесняет воздух. При повышении давления до 6 атм уже при обыкновенной температуре или при понижении температуры до  $-50^{\circ}\text{C}$  газообразный хлор превращается в легко подвижную, оранжевого цвета жидкость. Жидкий хлор имеет плотность 1,557, кипит при температуре  $-34,1^{\circ}\text{C}$  и застывает при  $-101,3^{\circ}\text{C}$ .

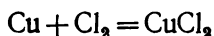
Хлор растворяется в воде, спирте, эфире, четыреххлористом углероде. При растворении хлора в воде один объем воды растворяет при  $0^{\circ}\text{C}$  около 5 объемов хлора, при  $20^{\circ}\text{C}$  — 2,5 объема хлора. Раствор хлора в воде называется *хлорной водой* и окрашен в зеленоватый цвет.

Значительно хуже хлор растворяется в насыщенном растворе поваренной соли, которым и пользуются для собирания хлора над жидкостью.

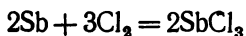
**Химические свойства хлора.** Хлор — очень активный неметалл и непосредственно реагирует почти со всеми элементами, кроме углерода, азота и кислорода. Соединяясь с элементами, хлор принимает электрон, проявляет отрицательную степень окисления, равную единице, являясь окислителем.

Отношение хлора к простым веществам. Многие предварительно нагретые металлы, например натрий, медь, алюминий, олово и др., горят в хлоре, т. е. соединяются с ним, выделяя тепло и свет.

Если в сосуд с хлором внести нагретый пучок тонких медных проволочек, то реакция идет с выделением большого количества тепла; образуются зелено-бурые пары хлорида меди (II) по уравнению:



Такие вещества, как тонкоизмельченная сурьма, томпак (сплав цинка с медью), самовоспламеняются в атмосфере хлора:



В отсутствие влаги хлор на железо не действует, поэтому его хранят в стальных баллонах или цистернах в жидком состоянии под давлением. При наличии влаги хлор разрушает железо, так как при взаимодействии его с водой получаются кислоты, окисляющие и растворяющие железо.

Хлор активно реагирует с неметаллами. Так, при сгорании фосфора в хлоре получается бесцветная жидкость — трихлорид фосфора:

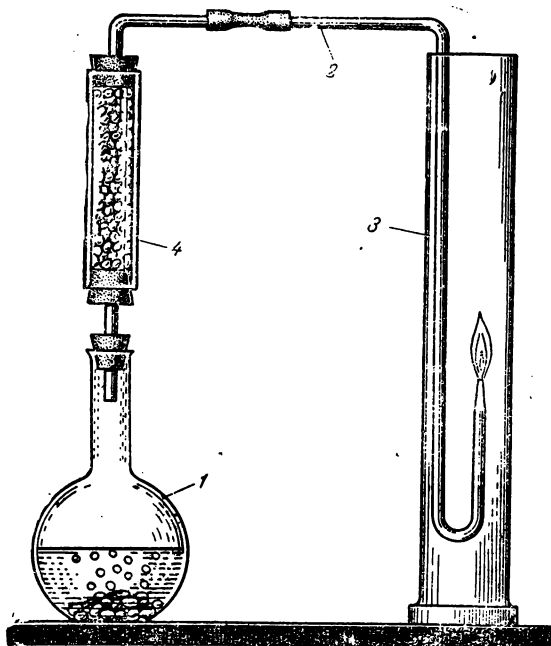
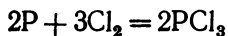
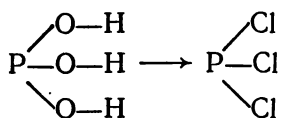
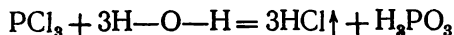


Рис. 50. Горение водорода в хлоре.  
1 — колба с цинком и серной кислотой; 2 — газоотводная трубка; 3 — цилиндр с хлором; 4 — трубка с хлоридом кальция для осушения водорода.

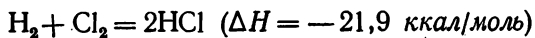
При замещении в кислотах гидроксильных групп на хлор получаются хлорангидриды кислот:



При гидролизе водой хлорангидриды образуют две кислоты — бескислородную и кислородную. Например:

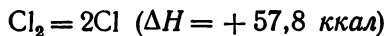


Водород, зажженный у выхода из трубки, продолжает гореть в хлоре с образованием хлористого водорода (рис. 50):

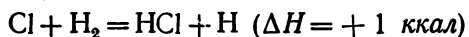


Смесь газообразных хлора и водорода может оставаться без изменения только в темноте. На рассеянном свете, хотя и медленно, происходит их соединение. Под действием яркого света реакция протекает со взрывом. Процессы, происходящие под действием света, называются фотохимическими реакциями.

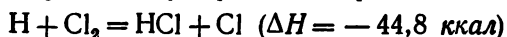
Поглощая энергию солнечных лучей или под действием ультрафиолетовых лучей молекулы хлора распадаются на атомы с поглощением энергии:



Атомы хлора более активны, чем молекулы, и немедленно реагируют с молекулами водорода, выделяя атомарный водород:



Атомный водород реагирует с молекулами хлора и выделяет атомарный хлор, процесс сопровождается выделением тепла:

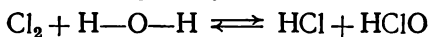


Атомы хлора взаимодействуют с новыми молекулами  $\text{H}_2$  и т. д., до полного исчерпывания водорода и хлора. Реакции, состоящие как бы из целой цепи последовательно протекающих процессов, называются цепными реакциями.

Акад. Н. Н. Семенов разработал теорию цепных реакций, на основе которой им создана теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.

Хлор с кислородом непосредственно не взаимодействует, но кислородные соединения хлора получаются косвенным путем.

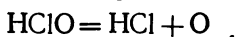
Отношение хлора к сложным веществам. Хлор частично гидролизуется водой с образованием хлорной воды:



При растворении  $\frac{2}{3}$  хлора в воде устанавливается подвижное равновесие, которое было изучено в 1899 г. А. А. Яковкиным.

В правой части уравнения находятся окислитель — хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  и восстановитель — хлористоводородная кислота  $\text{HCl}$ ; реагируя между собой, они образуют свободный хлор, поэтому реакция образования хлорной воды не идет до конца.

Хлорная вода на свету из зеленовато-желтой становится бесцветной, потому что разлагается и выделяет атомарный (активный) кислород:



Выделяющийся при этом атомарный кислород способен убивать микроорганизмы и обесцвечивать краски. Если в сосуд с хлором внести две полосы ярко-красной ткани, то обесцветится та из них, которая предварительно была смочена водой, а сухая ткань остается без изменения. Этот опыт показывает, что хлор

сам обесцвечивать не может; обесцвечивает атомарный кислород, образующийся в результате взаимодействия хлора с водой.

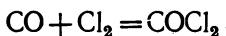
Сродство хлора к водороду настолько велико, что он отнимает атомы водорода от многих сложных органических веществ.

Если зажечь парафиновую свечу и опустить ее в цилиндр с хлором, она будет гореть сильно коптящим пламенем. Это происходит потому, что хлор соединяется только с водородом парафина, а углерод выделяется в виде копоти.

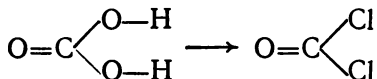
Окислительные свойства хлора и еще в большей мере его свойство отнимать связанный водород тканей ведут к нарушению их жизненных функций, что и лежит в основе действия хлора на организм человека. При взаимодействии хлора с водой получается соляная кислота, поэтому вдыхание хлора вызывает воспаление дыхательных путей и разъедание легочных тканей.

Первая помощь при отравлении хлором: свежий воздух и покой; теплые щелочные полоскания, внутрь теплое молоко с содой и боржомом; при кашле — дионин, кодеин, вдыхание паров смеси спирта с эфиром или паров нашатырного спирта.

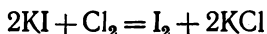
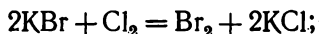
Хлор соединяется с оксидом углерода на свету в присутствии катализатора древесного угля. При этом образуется чрезвычайно ядовитый газ — *фосген* («светорожденный») по уравнению:



Фосген является хлорангидридом угольной кислоты:

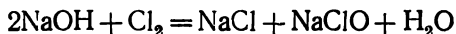


Хлор как более активный неметалл способен вытеснять галогены бром и йод из бромидов и йодидов, а также серу из сульфидов:



Следовательно, хлор является сильным окислителем.

С щелочами хлор образует соли. В зависимости от условий реакции получают гипохлориты или хлораты. На холоде получают гипохлориты:



При нагревании растворов щелочей с хлором получают хлораты:



**Применение хлора.** Хлор применяется для отбеливания хлопчатобумажных тканей и бумаги. Шерсть и шелк нельзя обесцвечивать хлором, так как они представляют собой белковые веще-

ства, которые хлор разрушает так же легко, как и красители. Широкое применение нашел хлор в качестве средства для дезинфекции. С его помощью обеззараживают (хлорируют) питьевую воду; при этом на 1 м<sup>3</sup> ее расходуют 1,5 г хлора.

В 1915 г. хлор был применен Германией как боевое отравляющее вещество. Для защиты от него Н. Д. Зелинский изобрел противогаз.

В настоящее время хлор широко используют в химической промышленности для получения соляной кислоты, хлоридов, гипохлоритов, хлорной извести, бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ , пластических масс, красителей, лекарственных веществ и др.

### 3. Хлористый водород

В лабораторных условиях хлористый водород получают при взаимодействии поваренной соли или хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрированной серной кислотой при нагревании. При этом

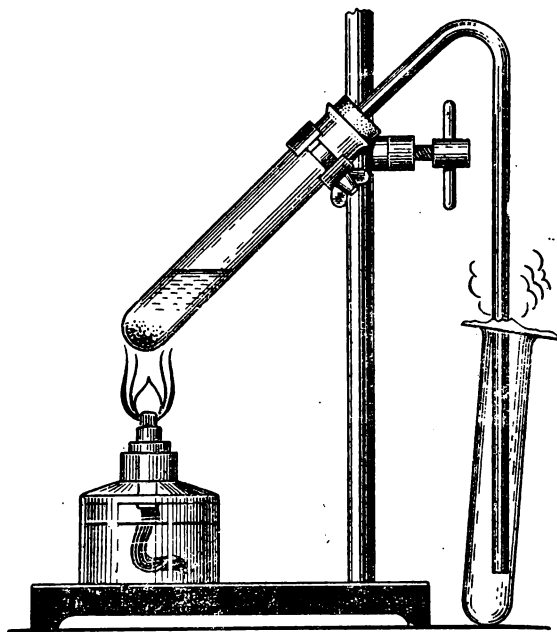
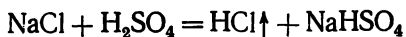


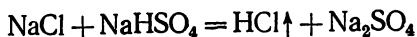
Рис. 51. Получение хлористого водорода.

нелетучая серная кислота вытесняет летучий хлористый водород из его соли. Процесс протекает в две стадии: вначале при слабом нагревании (до 450 °С) получается кислая соль — гидросульфат натрия:





Затем при более сильном нагревании (до 700—800°C) процесс идет до образования средней соли — сульфата натрия:



Для получения хлористого водорода хлорид аммония предпочтительнее поваренной соли вследствие образования более рыхлого остатка  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Так как хлористый водород — газообразное вещество, то он легко удаляется из смеси реагирующих веществ, поэтому реакция необратима (рис. 51).

**Физические свойства.** Хлористый водород — бесцветный газ с резким запахом, сильно раздражающий слизистые оболочки дыхательных путей. Грамм-молекула его при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.; 1 л  $\text{HCl}$  весит  $\frac{36,5}{22,4} = 1,64$  г. Он немного тяжелее воздуха:  $D_{\text{воз}} = \frac{36,5}{29,0} = 1,268$ . Хлористый водород не горит и горения не поддерживает.

Ввиду полярности молекул хлористый водород имеет низкие температуры кипения и плавления. Он сжижается при  $-112^\circ\text{C}$  и кипит при  $-84^\circ\text{C}$ . При температуре выше  $1000^\circ\text{C}$   $\text{HCl}$  начинает разлагаться.

**Химические свойства.** В безводном состоянии и при обычной температуре хлористый водород не обладает кислотными свойствами, на железо не действует, вследствие чего, как и хлор, может храниться и транспортироваться в сжиженном состоянии (под давлением около 70 атм) в стальных баллонах.

**Взаимодействие с водой.** Во влажном воздухе хлористый водород дымит. Это происходит потому, что он образует с водяными парами воздуха мельчайшие капельки соляной кислоты, имеющие вид тумана. В сухом воздухе этого не происходит. Хлористый водород очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды при  $0^\circ\text{C}$  поглощает 500 объемов  $\text{HCl}$ , а при  $15^\circ\text{C}$  — 450 объемов. Это можно иллюстрировать следующим опытом (рис. 52). Слянку 1 с узким горлом наполняют хлористым водородом, закрывают пробкой, через которую пропущена трубка с оттянутым концом. Наружный конец трубки погру-

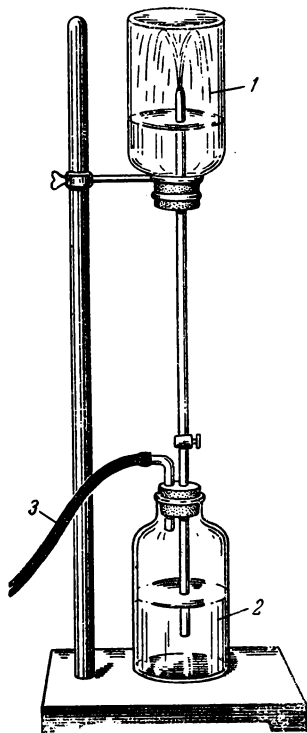


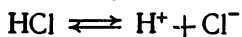
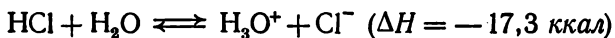
Рис. 52. Прибор для демонстрации растворимости хлористого водорода.

жают в сосуд 2 с водой. Через трубку 3 вдувают воздух. Первые капли воды, попавшие в верхнюю склянку, тотчас растворяют почти весь хлористый водород, создается разрежение, и вода начинает бить фонтаном.

При растворении 1 моля (36,5 г) хлористого водорода в воде выделяется 17,3 ккал тепла. Это доказывает, что хлористый водород не только растворяется в воде, но и взаимодействует с ней химически.

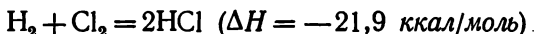
#### 4. Соляная кислота

Раствор хлористого водорода в воде называется хлористоводородной или соляной кислотой (*Acidum hydrochloricum purum*). При растворении полярных молекул хлористого водорода в воде происходит ионизация с образованием гидратированного иона водорода — гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  — носителя кислотных свойств — по уравнению:



**Получение соляной кислоты.** Известно два способа промышленного получения соляной кислоты: сульфатный и синтетический. *Сульфатный метод* является устаревшим. Он основан на рассмотренной выше реакции взаимодействия поваренной соли с серной кислотой. Получающийся при этом хлористый водород абсорбируется, т. е. поглощается водой. Сульфатный способ сопряжен с большим расходом серной кислоты. Он постепенно заменяется в промышленности синтетическим способом.

*Синтетический метод* получения соляной кислоты складывается из двух процессов: синтеза хлористого водорода и поглощения его водой. Синтез  $\text{HCl}$  осуществляют в так называемой контактной печи, представляющей собой вертикальную стальную трубу (высота 7 м, диаметр 0,6 м). В нижней части ее расположена кварцевая или стальная горелка, состоящая из двух трубок (рис. 53). По внутренней трубке горелки подается хлор, а по внешней — водород. Сжигание водорода в атмосфере хлора без доступа кислорода воздуха в присутствии паров воды как катализатора идет спокойно с образованием хлористого водорода:



Полученный таким образом хлористый водород поступает в поглотительную колонну. Она наполнена кислотоупорными кольцами, обеспечивающими большую поверхность соприкосновения газа с водой. Более полное поглощение достигается еще и тем, что вода и хлористый водород движутся навстречу друг другу по так называемому *принципу противотока*, т. е. хлори-

стый водород в поглотительные башни поступает снизу, а вода — навстречу ему, сверху.

Концентрированная соляная кислота получается в первой колонне. Вторая колонна служит для улавливания остатков хлористого водорода. Необходимые для синтеза хлористого водорода хлор и водород получают электролизом раствора поваренной соли.

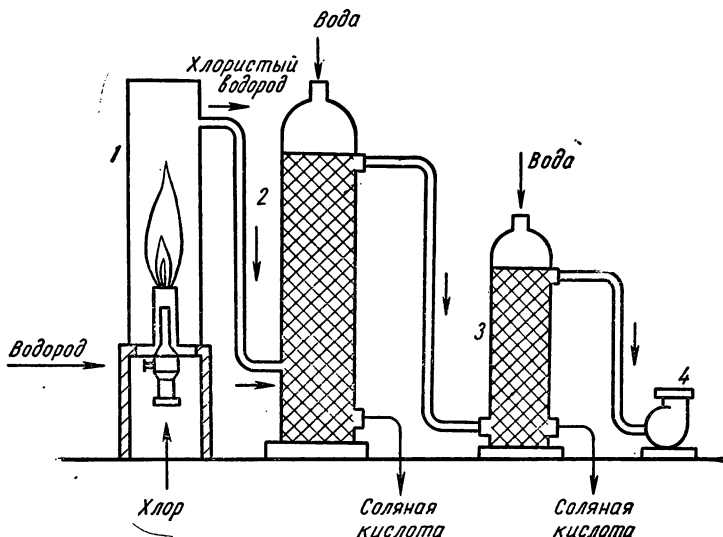


Рис. 53. Схема заводской установки для получения соляной кислоты синтетическим методом.

1 — печь для синтеза хлористого водорода; 2 — первая поглотительная колонна; 3 — вторая поглотительная колонна; 4 — насос.

Синтетический метод получения соляной кислоты имеет ряд преимуществ перед сульфатным способом: он более производительен и проще, чем сульфатный; синтетическая соляная кислота получается химически чистой и не требует специальной очистки.

**Физические свойства соляной кислоты.** Чистая соляная кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, свойственным хлористому водороду, наибольшая концентрация хлористого водорода при 18 °С достигает 42,0% (табл. 26).

Техническая соляная кислота окрашена примесями (соли железа  $\text{FeCl}_3$  и др.) в желтый цвет.

Для растворов соляной кислоты имеет место следующая эмпирическая закономерность: удвоенная величина десятичных долей плотности довольно точно соответствует процентному содержанию хлористого водорода. Поэтому, зная концентрацию соляной кислоты, можно легко, даже без таблиц, узнать ее

Т а б л и ц а 26

## Сорта соляной кислоты и некоторые их физические константы

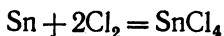
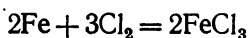
Сорт соляной кислоты	Концентрация, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура застывания, °С	Температура кипения, °С
Дымящая	37—38	1,17—1,19	—25	110
Синтетическая	31—32	1,16	—40	
Техническая	27,5	1,14	—80	

плотность, и, наоборот, по плотности можно судить о концентрации.

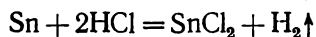
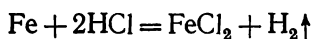
При перегонке соляной кислоты различной концентрации температура кипения постепенно повышается и при максимальной температуре 110 °С (при атмосферном давлении) идет погон постоянного состава, содержащий 20,2% хлористого водорода.

**Химические свойства соляной кислоты.** Соляная кислота является одноосновной сильной кислотой, ее степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна 92%. Она проявляет свойства, общие для всех кислот, но имеет и некоторые отличительные свойства.

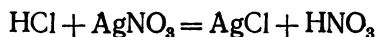
При взаимодействии с хлором образуются соли с высшими степенями окисления



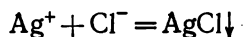
В отличие от хлора, при действии соляной кислоты на железо и олово получаются соли с низшими степенями окисления, так как она является слабым восстановителем



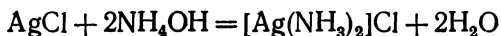
Для распознавания соляной кислоты и растворимых хлоридов пользуются раствором нитрата серебра. При этом выпадает белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в воде и азотной кислоте:



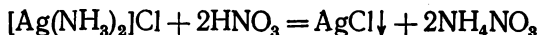
или, в сокращенной ионной форме,



Осадок хорошо растворяется в растворе аммиака с образованием комплексной соли по уравнению:



Комплексное соединение разрушается азотной кислотой и снова выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра



**Хранение и применение соляной кислоты.** Соляная кислота хранится и транспортируется в стеклянных бутылках, керамических сосудах или в гумированных (т. е. выложенных внутри листовой резиной) контейнерах или цистернах.

Соляная кислота применяется в производстве красителей, лекарственных веществ, хлорида аммония, угольной кислоты, в кожевенной промышленности для обработки сырых кож, в текстильной и пищевой промышленности. В последнее время ингибированную соляную кислоту применяют для очистки черных металлов от ржавчины и для травления их, т. е. снятия окалины. Ингибиторы замедляют реакцию растворения металла в кислоте, почти не изменяя скорости реакции кислоты с окалиной.

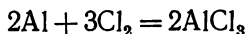
Соляная кислота является составной частью желудочного сока человека и животных, содержание ее в желудочном соке в здоровом организме доходит до 0,5%, она играет большую роль в процессе пищеварения. Чистую разведенную хлористоводородную кислоту (8,2—8,4%) применяют внутрь в каплях и микстурах (часто вместе с пепсином) при недостаточной кислотности желудочного сока.

Больше всего соляной кислоты расходуется в промышленности на производстве хлоридов.

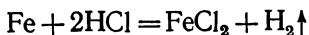
## 5. Хлориды

Соли соляной кислоты называются хлоридами или хлористыми солями. Их можно получить:

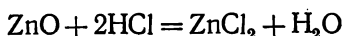
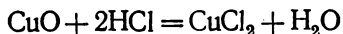
1) сжиганием металлов в хлоре:



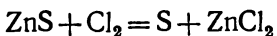
2) взаимодействием активных металлов с соляной кислотой:



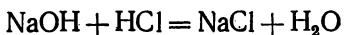
3) взаимодействием основных и амфотерных оксидов с соляной кислотой:



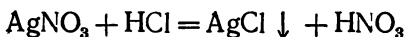
4) замещением серы хлором в сульфидах:



5) взаимодействием оснований с соляной кислотой



6) взаимодействием некоторых солей с соляной кислотой:



Хлориды — большей частью кристаллические тугоплавкие вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением следующих хлоридов:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Наибольшее практическое значение из хлоридов имеет **хлорид натрия**, или **поваренная соль**,  $\text{NaCl}$ . Хлорид натрия представляет собой дешевое сырье для химической промышленности. Он используется в производстве едкого натра, хлора, водорода, соляной кислоты, жавелевой воды, соды; в кожевенном, мыловаренном и других производствах. Поваренная соль служит приправой к пище и средством консервирования продуктов. Человек ежегодно в среднем употребляет 5—7 кг поваренной соли.

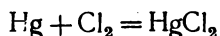
**Хлорид калия**, или **сильвин**,  $\text{KCl}$  является калийным удобрением в сельском хозяйстве, используется также для производства едкого калия.

**Хлорид кальция**  $\text{CaCl}_2$  при кристаллизации образует кристаллогидрат состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Прокаленная обезвоженная соль очень гигроскопична и потому применяется в качестве водоотнимающего средства в эксикаторах и других приборах. Электролизом расплавленного хлорида получают металлический кальций.

**Хлорид кальция**  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  широко применяется в медицине, понижает проницаемость стенок кровеносных сосудов. Хирурги пользуются им для повышения свертываемости крови, терапевты — при лечении воспаления легких, бронхита, плеврита. Больной принимает 5—10% раствор внутрь.

**Хлорид цинка**  $\text{ZnCl}_2$ . Раствором соли пользуются для пропитки железнодорожных шпал, телеграфных столбов для предохранения от их гниения. Применяется в паяльном деле для удаления тугоплавкой оксидной пленки с поверхности металла. Для получения пергаментной бумаги: непроклеенную бумагу опускают в концентрированный раствор хлорида цинка, при этом происходит частичное разложение поверхностных слоев клетчатки; продукты разложения заполняют поры, после чего бумага становится устойчивой к действию разбавленных кислот и щелочей. Для придания бумаге мягкости и гибкости ее после промывки обрабатывают раствором глицерина.

**Дихлорид ртути**, или **сулема**,  $\text{HgCl}_2$ . В промышленности сулему (*Nudrargyri dichloridum*) получают пропусканием хлора через кипящую ртуть:



Сулема — белый мелкокристаллический порошок. Растворим в холодной воде (1:18,5), легко растворим в кипящей воде

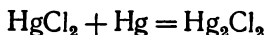
(1:3) и в спирте (1:4). Водные растворы имеют кислую реакцию.

Водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока, следовательно, сулема является одной из немногих солей, которые почти не диссоциируют в растворе на ионы.

Применяют дихлорид ртути в растворах (1:1000, 2:1000) для дезинфекции белья, одежды, для промывания стен, предметов ухода за больными, для дезинфекции кожи. Употребляют также при лечении кожных заболеваний.

Так как сулема очень ядовита, ее растворы окрашивают эозином в розовый цвет, чтобы их легко можно было узнать.

**Монохлорид ртути, каломель,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .** Каломель (Hydrargyrum monochloridum) получают нагреванием сулемы со ртутью:



Каломель — белый мелкокристаллический порошок, практически не растворим в воде, спирте и разведенных минеральных кислотах; медленно разлагается под действием света.

Применяют каломель преимущественно наружно в виде мази при заболеваниях роговицы и как профилактическое средство от заражения венерическими заболеваниями.

Сохраняют в хорошо закупоренных банках из оранжевого стекла в защищенном от света месте.

**Хлорид серебра  $\text{AgCl}$**  под действием света разлагается с выделением свободного серебра. На этом основано применение его в фотопромышленности для изготовления некоторых сортов светочувствительных пластинок и бумаг. Реакции, протекающие под действием света, называются *фотохимическими*.

## **6. Кислородные соединения хлора**

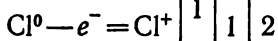
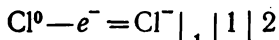
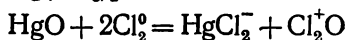
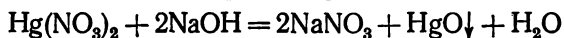
Хлор непосредственно с кислородом не соединяется. Все кислородные соединения хлора получены косвенным путем. Во всех таких соединениях хлор проявляет положительную степень окисления +1, +3, +5, +7.

Кислородсодержащие кислоты хлора малостойки. Все они являются окислителями. С увеличением положительной степени окисления хлора, т. е. с увеличением числа атомов кислорода в кислоте, устойчивость кислоты возрастает, а окислительные свойства их ослабевают. Так, первые три кислоты существуют только в водных растворах, а хлорная кислота известна и в свободном виде.

Самыми сильными окислителями являются наименее прочные кислоты — хлорноватистая и хлористая; у наиболее стойкой хлорной кислоты окислительное действие выражено слабее. Соли всех кислородсодержащих кислот хлора более устойчивы, чем сами кислоты. Поэтому они являются не столь сильными окислителями.

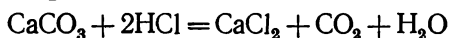
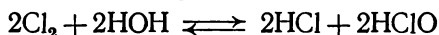
Наибольшее практическое значение имеют соли хлорноватистой и хлорноватой кислот.

**Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  и ее соли — гипохлориты.** Гемиоксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  получается при действии хлора на свежеосажденный оксид ртути при охлаждении:

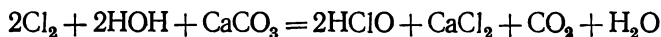


Гемиоксид хлора — газ светло-зеленого цвета, с запахом, напоминающим хлор, нестойк, легко взрывается. Хорошо растворяется в воде, образуя хлорноватистую кислоту.

Водный раствор хлора имеет кислую реакцию, т. е. он представляет собой смесь всех четырех веществ: хлор — вода — соляная кислота — хлорноватистая кислота. Процесс гидролиза хлора водой протекает в течение примерно 2 минут. Если хлор пропускать в воду, в которой находится мел во взвешенном состоянии, то в результате реакции все время будет увеличиваться концентрация хлорноватистой кислоты в растворе, а равновесие реакции сместится слева направо. Хлорноватистая кислота как очень слабая кислота не будет вытеснять угольную из карбоната и реагировать с мелом. Соляная кислота будет взаимодействовать с мелом, выходя из равновесной системы, что приведет к увеличению концентрации хлорноватистой кислоты. Механизм этой реакции можно изобразить уравнениями:

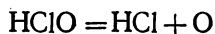


Суммируя, получаем:

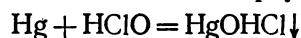


Хлорноватистую кислоту перегоняют в вакууме.

Хлорноватистая кислота ввиду неустойчивости ее молекул не может существовать в чистом виде, а известна только в сильно разбавленных растворах золотисто-желтого цвета с резким запахом. Нестойкая хлорноватистая кислота самопроизвольно превращается в соляную кислоту с выделением атомарного кислорода и является сильным окислителем:



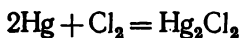
Для распознавания раствора хлорноватистой кислоты и для отличия ее от хлорной воды следует встряхивать растворы со ртутью. При этом хлорноватистая кислота дает коричнево-желтый осадок основной ртутной соли:



гидроксохлорид ртути (II)

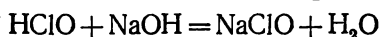
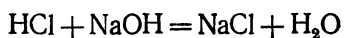


а хлорная вода дает белый осадок каломели:



Ввиду малой прочности хлорноватистой кислоты обычно пользуются ее солями, которые называются *гипохлоритами*. Приставка «гипо» обозначает, что хлор проявляет низшую положительную степень окисления, равную единице.

Рассмотренная реакция хлора с водой лежит в основе получения солей хлорноватистой кислоты. Гипохлориты получают пропусканием хлора в охлажденные растворы едких щелочей. Для этого через холодный раствор едкого натра концентрацией до 30% пропускают газообразный хлор. В конце процесса получения гипохлорита температура не должна превышать 35 °С. Вначале хлор гидролизуются водой. В присутствии щелочи гидролиз идет до конца; равновесие полностью смещается вправо, так как получается слабый электролит — вода, в результате весь хлор, взаимодействуя с щелочью, превращается в хлорид и гипохлорит натрия, в которых хлор имеет степени окисления —1 и +1.



Суммируя и сокращая подобные члены, получаем:

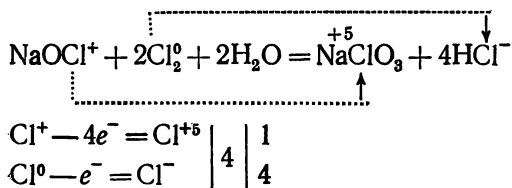


**Жавелевая вода.** В 1789 г. французский химик Бертолле, пропуская хлор в раствор поташа, получил очень сильное белящее средство — жавелевую воду:

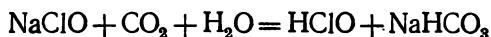


Раствор этих солей был назван «жавелевой водой» от местечка Javell (около Парижа), где находился завод, на котором он впервые был получен. Однако тогда поташ стоил дорого, и это ограничивало применение жавелевой воды для отбеливания тканей. В конце XVIII века английский химик Тенат предложил заменить дорогой поташ дешевой известью.

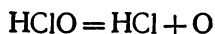
При получении жавелевой воды нельзя допускать избытка хлора, так как последний в отсутствие щелочи превращает гипохлорит в хлорат и создает кислую реакцию среды, что ведет к разложению полученного гипохлорита:



Для получения жавелевой воды в больших масштабах производят электролиз раствора поваренной соли без диафрагмы, вследствие чего хлор вступает в реакцию со щелочью. Отбеливание гипохлоритами основано на том, что более сильная угольная кислота вытесняет хлорноватистую из гипохлоритов:

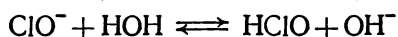
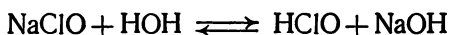


Хлорноватистая кислота под действием света разлагается, выделяя атомарный кислород:



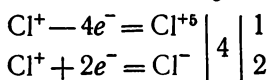
Атомарный кислород разрушает многие красители, т. е. отбеливает. Во избежание разрушения ткани соляной кислотой ее после отбеливания споласкивают водой.

При гидролизе гипохлорита натрия раствор приобретает щелочную реакцию. Уравнения реакции в молекулярной и сокращенной ионной формах:

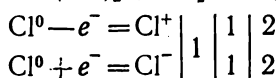
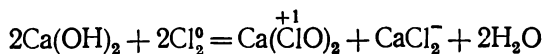


Гипохлорит натрия относительно устойчив только в водных щелочных растворах. Такие растворы при условии сохранения некоторой свободной щелочности (не ниже 2—3%) могут храниться на холоде в течение 10—16 суток. Растворы с меньшей щелочностью быстро разлагаются с выделением хлорноватистой кислоты.

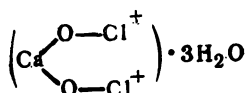
При нагревании гипохлорита выше 40°C он переходит в хлорат:



**Хлорная, или белильная, известь.** Если через взвесь сухой гашеной извести в небольшом количестве воды (известковое молоко) пропустить струю хлора, то получаются соли, в одной из которых весь хлор положительно однозаряден, в другой — отрицательно однозаряден:

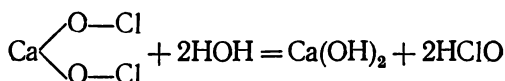


По окончании реакции гипохлорит кальция

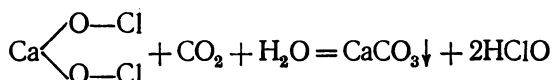


оказывается в твердой фазе. Хлорная известь — вещество гигроскопичное вследствие содержания хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$ .

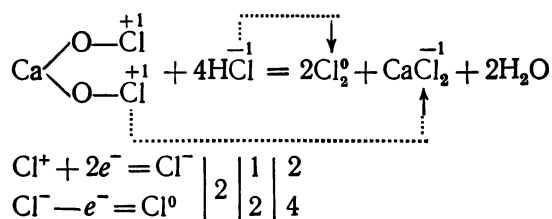
*Действие сложных веществ на хлорную известь.* Гипохлорит кальция является солью, образованной сильной щелочью и очень слабой хлорноватистой кислотой. Он гидролизуется водой по уравнению:



Из влажной хлорной извести более сильная угольная кислота вытесняет хлорноватистую кислоту, на чем основаны дезинфекция воды и отбеливание.



При подкислении хлорной извести соляной кислотой выделяется хлор за счет окисления хлористого водорода. Этот хлор называют активным хлором:



Одна молекула гипохлорита кальция эквивалентна двум молекулам активного хлора. Качество хлорной извести оценивается количеством содержания в ней «активного хлора», т. е. хлора, выделяющегося при действии соляной кислоты.

*Физические свойства хлорной извести и ее применение.* Хлорная известь — белый или слегка сероватый порошок с запахом хлора, частично растворим в воде. Техническая хлорная известь содержит активного хлора не менее 32%. В разведении 1:3 хлорная кашица является сильным окислителем и применяется для отбеливания хлопчатобумажных тканей и бумажной массы, дезинфекции воды, а также для обезвреживания зараженных отравляющими веществами участков и предметов. Белильной известью засыпают возможные источники распространения болезнетворных бактерий — выгребные ямы, трупы животных.

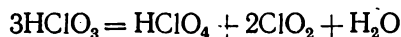
Благодаря дешевизне хлорная известь почти полностью вытеснила из текстильного и бумажного производства все другие отбеливающие средства.

Хранят хлорную известь в плотно закрытой таре в сухих прохладных местах. Во избежание взрыва смешивать хлорную известь с восстановителями, органическими веществами и солями аммония воспрещается.

**Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$  и ее соли — хлораты.** Строение

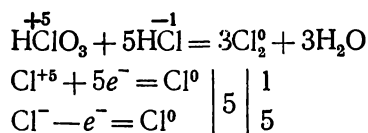
хлорноватой кислоты выражается формулой  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\text{Cl}=\text{O}$ . Ее молекулярный вес равен 84,5. Чем больше атомов кислорода в молекуле кислоты, тем устойчивее молекула и больше степень диссоциации. Поэтому хлорноватая кислота может существовать в 40—50% водном растворе и является сильным электролитом со степенью диссоциации, равной 90%.

Хлорноватая кислота при нагревании разлагается на хлорную кислоту и диоксид хлора по уравнению:

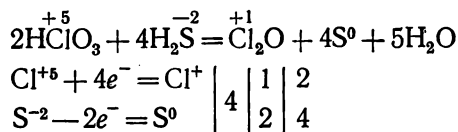


Окислительная активность хлорноватой кислоты меньше, чем хлорноватистой, так как хлорноватистая кислота легче разлагается, выделяя атомарный кислород. Окисляя вещества, хлорноватая кислота, как правило, восстанавливается до гемииоксида хлора.

Хлорноватая кислота окисляет соляную кислоту до хлора:



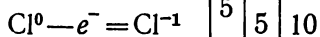
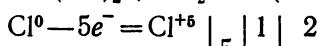
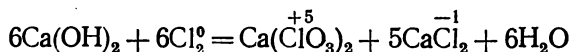
Хлорноватая кислота окисляет сероводород до свободной серы:



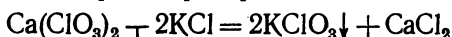
Ангидрид хлорноватой кислоты неизвестен. Соли хлорноватой кислоты называются *хлоратами* или *хлорноватокислыми солями*, в растворах они окислителями не являются.

Хлораты получают при взаимодействии хлора с горячими растворами щелочей при температуре 70—80°C. При этом получают две соли, в одной из которых хлор положительно пятизаряден, в другой — отрицательно однозаряден. В промышлен-

ности дорогостоящее едкое кали заменяют известковым молоком, горячий раствор которого насыщают хлором:

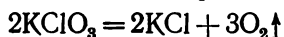


Затем раствор обрабатывают хлоридом калия

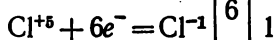
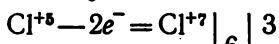


Хлорат калия мало растворим в холодной воде, примерно в 20 раз меньше хлорида, поэтому он выпадает в виде бесцветных кристаллов.

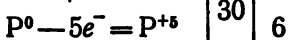
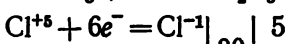
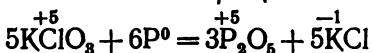
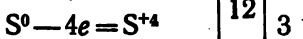
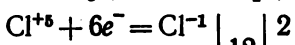
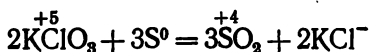
В 1786 г. французский химик Бертолле установил формулу хлората калия, после чего эта соль была названа его именем. Бертолетова соль плавится при 334 °С без разложения. При температуре 350—400 °С соль разлагается в присутствии катализатора диоксида марганца с выделением кислорода:



При температуре 500 °С в отсутствие катализатора в результате разложения бертолетовой соли получают перхлорат калия  $\text{KClO}_4$  и хлорид  $\text{KCl}$ :



Бертолетова соль — сильный окислитель, при растирании ее с порошком серы или красного фосфора реакция сопровождается взрывом. Для этого берут на кончике шпателя бертолетову соль рассыпают по внутренней поверхности большой фарфоровой ступки, затем то же производят с очень малым количеством порошка серы. Каждое вещество необходимо брать отдельными шпателями. Обернув руку полотенцем, берут пестик и, слегка надавливая на него, растирают им рассыпанные соль и серу. При этом происходит ряд следующих друг за другом взрывов. Ни в коем случае не следует брать вещества в больших количествах. Реакции протекают по уравнениям:



Если на смесь 5—10 г бертолетовой соли с равным количеством растертого в пудру сахара капнуть 1—2 капли концентрированной серной кислоты, то бурная реакция быстро распространяется по всей смеси: сахар, сгорая, превращается в пористую углистую массу.

Бертолетова соль — кровавый яд, растворяет красные кровяные тельца. При отравлениях бертолетовой солью принимают рвотные средства — щелочные воды в большом количестве.

Бертолетова соль применяется в спичечном производстве, пиротехнике и сельском хозяйстве (в качестве гербицидов). Гербицидами называются химические средства уничтожения или подавления сорной растительности.

Хлорат кальция  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  — гербицид сплошного действия. Применяется преимущественно для длительного уничтожения сорной растительности на площадях, подлежащих сельскохозяйственному освоению и лесоразведению.

Хлоратом натрия  $\text{NaClO}_3$  опрыскивают полотно железной дороги для уничтожения сорняков. Опыление хлоратом магния  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  применяется для предуборочного удаления листьев с хлопчатника, после чего машинная уборка становится более совершенной и производительной.

## 7. Бром

Химический знак . . . . .	Br
Латинское название . . . . .	Bromum
Атомный вес . . . . .	79,904
Положение в периодической системе	4-й период, VII группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$
весовых % . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-4}$

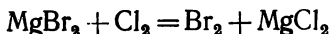
Электронная структура атома . . . . .	
Электронная формула . . . . .	$3d^{10}4s^24p^5$
Радиус атома, Å . . . . .	1,19
Электроотрицательность . . . . .	2,74
Степени окисления . . . . .	—1, 0, +1, +3, +5, +7
Плотность жидкого брома, г/см <sup>3</sup> . . . . .	3,12
$T_{пл}$ , °C . . . . .	—7,3
$T_{кип}$ , °C . . . . .	59,9
Растворимость в воде при 20 °C . . . . .	в 100 г воды — 3,5 г брома
Химическое свойство . . . . .	Окислитель

Бром открыт в 1826 г. французским ученым Балларом.

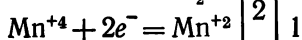
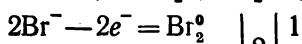
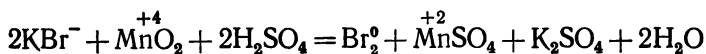
Бром — активный неметалл, в природе встречается преимущественно в виде солей, важнейшей из которых является бромид магния (бромистый магний)  $\text{MgBr}_2$ . Соли брома содержатся в «рапе» (концентрированном растворе) некоторых соля-

ных озер, например Сакского и Перекопского в Крыму, и в виде бромкарналлита  $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в Соликамске.

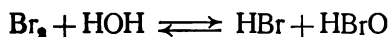
**Получение брома.** Баллар получил бром, пропуская хлор в маточный рассол, взятый из соляного озера. Маточным рассолом называется жидкость, находящаяся над осадком в насыщенном растворе. В настоящее время бром получают вытеснением хлором из «рапы» соляных озер по уравнению:



В лабораториях бром получают окислением бромидов калия или натрия в кислой среде диоксидом марганца при нагревании. При этом ионы брома  $\text{Br}^-$  теряют электроны, окисляясь до свободного брома по уравнению:



**Физические свойства.** Бром — темно-бурая тяжелая жидкость с плотностью 3,12 г/см. Его температура кипения 59,9°C, температура застывания — 7,3°C. Легко испаряясь, бром образует красно-бурые пары, которые почти в 6 раз тяжелее воздуха и обладают зловонным удушливым запахом. За свой неприятный запах бром получил название bromos — зловонный (греч.). Бром мало растворим в воде: растворимость брома в воде около 3,5%, воды в бrome около 0,05%. Раствор брома в воде называется бромной водой:



Так как в правой части уравнения находятся окислитель бромноватистая кислота  $\text{HBrO}$  и восстановитель бромистоводородная кислота  $\text{HBr}$ , то, реагируя между собой, они образуют свободный бром, поэтому реакция образования бромной воды не идет до конца.

Бром вызывает сильные ожоги кожи, пары его действуют разрушающе на слизистую оболочку, поэтому обращение с бромом требует осторожности; необходимо надевать резиновые перчатки, стеклянные очки и работать под тягой.

Бром неудобен для перевозки к центрам химической промышленности. На практике бром соединяют с железными стружками в следующей пропорции:



1 вес. ч. 2 вес. ч.

Такая смесь двух солей удобна для перевозки и получения чистых бромистых солей. При действии на смесь  $[\text{Fe}_3\text{Br}_8]$  вод-

ным раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  получают чистые соли брома по уравнению:



**Химические свойства брома.** У брома металлические свойства ярче выражены, чем у хлора, так как его порядковый номер, радиус атома и отрицательно заряженного иона больше, чем у хлора, поэтому прочность связи валентных электронов с ядром от хлора к бромю уменьшается (табл. 27).

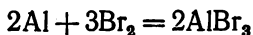
Т а б л и ц а 27

Зависимость сродства к электрону от радиуса ионов галогенов

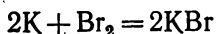
Галоген	Радиус иона, Å	Сродство к электрону, ккал/г-атом
F	1,33	95
Cl	1,81	88
Br	1,96	83
I	2,20	76

1. *Отношение брома к простым веществам.* Металлы энергично реагируют с бромом, что подтверждается следующими опытами.

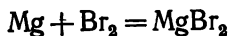
Стружки алюминия или свернутую в комок тонкую алюминиевую проволоку в количестве 0,6—1 г опускают в пробирку с бромом, отверстие которой затем накрывают стаканчиком. Реакция начинается не сразу, примерно через минуту кусочки алюминия раскаляются:



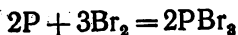
Кусочек очищенного от оксида калия величиной со спичечную головку (не более) бросают в пробирку с бромом, раздается сильный треск от вспышки металла, и стенки пробирки покрываются белым налетом бромида калия:



Стружки магния энергично реагируют с бромной водой и образуется раствор бромида магния:

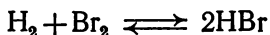


Энергично реагирует бром с неметаллами. Так, красный фосфор сгорает в парах брома, образуя трехбромистый фосфор:



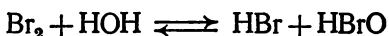


Бром соединяется с водородом при нагревании до 200 °С, при этом получается эндотермическое неустойчивое вещество — бромистый водород:



Бром непосредственно с кислородом не соединяется.

2. *Отношение брома к сложным веществам.* С водой бром образует бромную воду:



Бромная вода является окислителем, но более слабым, чем хлорная вода. Это объясняется тем, что бромноватистая кислота  $\text{HBrO}$  устойчивее хлорноватистой кислоты.

С щелочами бром образует соли. В зависимости от условий реакции получают гипобромиты или броматы: на холоду получают гипобромиты:

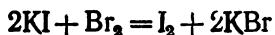


при взаимодействии кипящих щелочей с бромом получают броматы:



Лучше, чем в воде, бром растворяется в бензоле, хлороформе, бензине, керосине и других органических растворителях. Если в сосуд влить бромную воду, а затем немного бензина и хорошо взболтать, то почти весь бром перейдет из водного слоя в слой бензина. Этот слой окрасится в коричневый цвет, а водный — в слабо желтый. Процесс перемещения вещества из одного растворителя в другой называется *извлечением* или *экстракцией*.

Бром реагирует с солями, являясь более сильным окислителем, он вытесняет иод из иодидов:



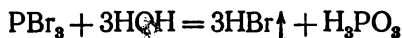
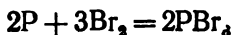
**Применение брома.** Бром применяется для получения солей — бромидов. Наибольшие количества брома расходуются на производство бромистого этила  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и дибромэтана  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . Эти продукты применяются для синтеза антидетонаторов, используемых в качестве примеси к горючему для двигателей внутреннего сгорания.

В медицине применяются неорганические и некоторые органические соединения брома (бромизовал, бромистая камфора, ксеформ).

Из металлов бром у противостоит серебро, из неметаллических материалов — стекло, керамика, эмаль. Транспортируется бром в стеклянных бутылках емкостью 3 л с притертыми пробками, залитыми алебастром (гипсом).

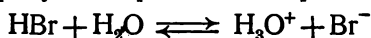
## 8. Бромистый водород и бромистоводородная кислота

Бромистый водород получается прибавлением жидкого брома к смоченному водой красному фосфору. Реакция идет в две ступени: вначале образуется бромангидрид фосфористой кислоты — трехбромистый фосфор  $PBr_3$ , который затем гидролизуются водой:



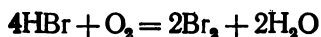
**Физические свойства бромистого водорода.** Бромистый водород — бесцветный газ с резким запахом, дымит во влажном воздухе. 1 л бромистого водорода при нормальных условиях весит  $\frac{81}{22,4} = 3,644$  г. Бромистый водород тяжелее воздуха в 2,82 раза  $\left(\frac{81}{29}\right)$ .

Сухой бромистый водород химически не активен. Являясь резко полярным веществом, он отлично растворяется в воде: в 1 л воды растворяется 580 л бромистого водорода, при этом образуется бромистоводородная кислота:

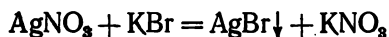


являющаяся сильным электролитом: в 0,1 н. растворе ее степень диссоциации равна 92%;

Бромистоводородная кислота легко окисляется кислородом воздуха до свободного брома и является активным восстановителем:



Качественной реакцией на бромистоводородную кислоту и бромиды является нитрат серебра, при этом выпадает желтоватый творожистый осадок бромида серебра:



Осадок нерастворим в воде и азотной кислоте, мало растворим в концентрированном нашатырном спирте в отличие от хлорида серебра  $AgCl$ .

Хранят бромистоводородную кислоту в герметически закрытой стеклянной посуде.

## 9. Бромиды

Соли бромистоводородной кислоты называются *бромидами* или *бромистыми солями*. Их получают действием брома на металлы: железо, магний, алюминий и др.

Бромиды щелочных металлов (Na, K) получают действием на смесь бромидов железа (II) и железа (III)  $Fe_3Br_8$  водными растворами карбонатов натрия  $Na_2CO_3$  или калия  $K_2CO_3$ .

**Бромид натрия** (Natrii bromidum) — белый кристаллический порошок, без запаха, соленого вкуса; гигроскопичен.

Применяют препараты брома при неврастении, неврозах, истерии, повышенной раздражительности, бессоннице, при эпилепсии и хорее. Препарат назначают внутрь в растворах (микстурах), таблетках, вводят также внутривенно. Выпускается бромид натрия в виде порошка, таблеток по 0,15—0,5 г и в ампулах, содержащих по 10 мл 5%, 10% и 20% раствора.

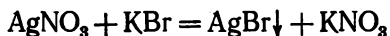
Порошок сохраняют в хорошо закупоренных стеклянных банках в сухом, защищенном от света месте.

**Бромид калия** (Kalii bromidum) — белые блестящие кристаллы или мелкокристаллический порошок сильно соленого вкуса; растворим в воде, мало — в спирте. На воздухе устойчив.

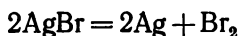
Назначают бромид калия только внутрь при тех же показаниях и в тех же дозах, что и бромид натрия. В вену не вводят из-за возможного угнетающего влияния ионов калия на возбудимость сердечной мышцы.

Сохраняют препарат в хорошо закупоренных банках, в сухом, защищенном от света месте.

Бромиды калия и натрия применяют для изготовления светочувствительных эмульсий, фотобумаги и фотопленок. К раствору желатина, содержащему бромиды калия или натрия, добавляют раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , при этом образуется нерастворимый в воде бромид серебра.



Микроскопически мелкие зернышки бромида серебра являются светочувствительным компонентом фотопленки. Под действием света они разлагаются на металлическое серебро и бром:



## 10. Кислородные соединения брома

В кислородных соединениях бром проявляет степени окисления +1, +5, +7. Кислородсодержащая кислота с однозарядным бромом  $\text{HBrO}$  называется бромноватистой кислотой, а ее соли — гипобромитами, например гипобромит калия —  $\text{KBrO}$ . Кислородсодержащая кислота с пятизарядным бромом  $\text{HBrO}_3$  называется бромноватой кислотой, а ее соли — броматами, например бромат калия —  $\text{KBrO}_3$ .

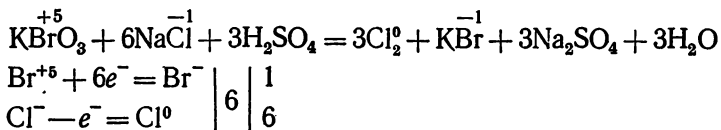
При действии на растворы щелочей свободным бромом образуются соли: при комнатной температуре — соль бромноватистой кислоты — гипобромит и соль бромистоводородной кислоты — бромид:



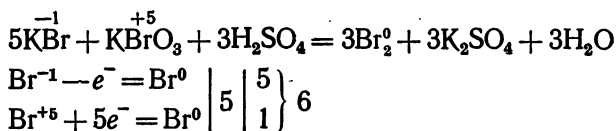
при кипячении раствора щелочи — соль бромноватой кислоты — бромат и соль бромистоводородной кислоты — бромид:



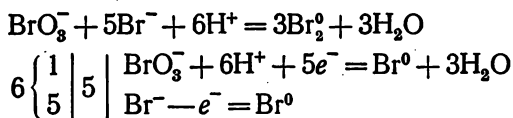
Броматы являются сильными окислителями в кислой среде: а) они окисляют хлориды и иодиды до свободного хлора и иода, восстанавливаясь до бромида по уравнению реакции:



б) если восстановителем является отрицательно заряженный ион галогена, а окислителем — положительно заряженный ион того же галогена, то выделяется свободный галоген:



Запишем электронно-ионную реакцию взаимодействия бромид- и бромат-ионов:



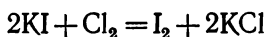
## 11. Иод

Химический знак . . . . .	I
Латинское название . . . . .	Iodum
Атомный вес . . . . .	126,90
Положение в периодической системе	5-й период, VII группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$4 \cdot 10^{-6}$
весовых % . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4s^2 4p^5$
Радиус атома, Å . . . . .	1,33
Электроотрицательность . . . . .	2,21
Степени окисления . . . . .	—1, 0, +1, +3, +5, +7
Плотность в твердом состоянии, г/см <sup>3</sup>	4,93
<i>T</i> <sub>пл.</sub> , °C . . . . .	113,7
<i>T</i> <sub>кип.</sub> , °C . . . . .	182,8
Растворимость в воде при 20 °C . . .	в 100 г воды 0,02 г иода
Химическое свойство . . . . .	Окислитель

Открыт в 1811 г. французским селитроваром Б. Куртуа.

**Получение иода.** Скоплений минеральных соединений иода в природе почти не существует. Чилийская селитра содержит 0,15% примеси  $\text{NaIO}_3$ . Соединения иода содержатся в морской воде (до 2 мг на 1 л), из которой некоторые водоросли: бурая водоросль и морская капуста — ламинария способны извлекать иод и накапливать его в своих тканях. В 50 т морской воды содержится 1—2 г иода, а из 50 т высушенной морской капусты можно получить 250 кг иода.

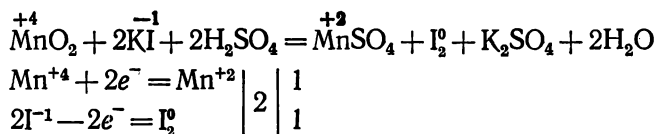
В СССР иод получают главным образом из вод нефтяных буровых скважин. Воды буровых скважин содержат 40—100 мг иода в виде  $\text{KI}$  на 1 л воды. Воду хлорируют:



Выделяющийся иод поглощается из водного раствора активированным древесным углем, способным поглощать иод до 70—75% от своего веса.

По современному методу нефтяные воды пропускают через фильтр из хлорида серебра  $\text{AgCl}$ . Благодаря происходящей реакции обмена иодид серебра остается на фильтре, а растворимые хлориды уходят в фильтрат. Из  $\text{AgI}$  свободный иод выделяют с помощью хлора.

В лабораториях иод получают окислением иодидов ( $\text{KI}$ ) в кислой среде при нагревании с диоксидом марганца



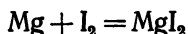
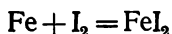
**Физические свойства иода.** Иод — кристаллическое вещество серо-стального цвета с плотностью 4,93 г/см<sup>3</sup>. При нагревании иод, не плавясь, превращается в фиолетовые пары (возгонка). При охлаждении паров иода, он, минуя жидкое состояние, превращается в кристаллы — сублимация.

Свойством иода возгоняться при нагревании пользуются для очистки его от примесей. Иод, очищенный повторной возгонкой, называется *ресублиматом*. Пары иода ярко-фиолетового цвета, за что он и получил свое название (от греч. «иод» — фиолетовый).

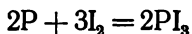
Иод мало растворим в воде, его растворимость при 20 °С — 0,02%.

Свободный иод может быть обнаружен в исследуемом растворе с помощью крахмального клейстера. При действии иода на крахмал появляется синее окрашивание, исчезающее при нагревании и снова появляющееся при охлаждении раствора. Ионы иода такого окрашивания не дают. Значит, крахмал является реактивом на иод.

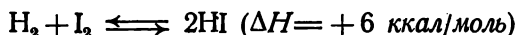
**Химические свойства иода. Отношение к простым веществам.**  
Иод менее активен, чем все остальные галогены. Он реагирует с железом, магнием, цинком, при этом образуются иодиды:



С фосфором иод образует трехиодистый фосфор:

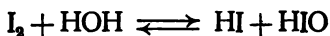


Иод с водородом реагирует при нагревании выше 200 °С. Реакция является эндотермической и обратимой, поэтому полученный иодистый водород парами иода окрашен в фиолетовый цвет:



С кислородом иод непосредственно не взаимодействует.

*Отношение иода к сложным веществам.* Раствор иода в воде называется иодной водой, она окрашена в желто-бурый цвет:

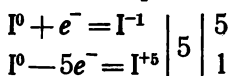
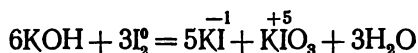


Лучше, чем в воде, иод растворяется в органических растворителях. Если в растворителе нет кислорода, например в бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$ , хлорбензоле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , бензине, то раствор изменяет окраску от малинового до фиолетового цвета. Если же в растворителе содержится кислород, например в этиловом спирте  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , этиловом эфире  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , воде  $\text{H}_2\text{O}$  и других веществах, то окраска раствора переходит в коричнево-бурю.

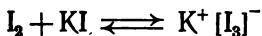
При взаимодействии иода со щелочами на холоду образуются две соли: иодид и гипоиодит:



При взаимодействии иода с горячим раствором щелочи образуются две соли: иодид и иодат:



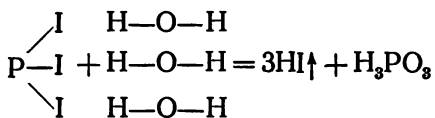
Иод хорошо растворяется в водном растворе иодида калия, образуя неустойчивое комплексное соединение, чем пользуются для растворения больших количеств иода:



**Применение иода.** Иод в виде 5—10% спиртового раствора (иодная настойка) применяется в медицине в качестве дезинфицирующего средства, убивая бактерии, одновременно иод способствует быстрому заживлению ран.

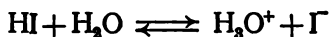
## 12. Иодистый водород. Иодиды

В лабораториях удобно получать иодистый водород гидролизом трииодистого фосфора по уравнению:



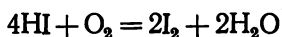
**Физические свойства.** Подобно хлористому и бромистому водороду, иодистый водород — бесцветный газ, дымящийся во влажном воздухе, хорошо растворим в воде.

**Химические свойства.** Сухой иодистый водород химически не активен. Раствор его в воде называется иодистоводородной кислотой; при растворении происходит распад на ионы по схеме:



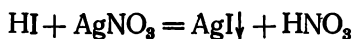
Иодистоводородная кислота проявляет свойства, общие для всех кислот. Отличительные свойства иодистоводородной кислоты:

- 1) она является сильным электролитом;
- 2) ввиду металличности иода его водородные соединения легко окисляются кислородом воздуха до свободного иода:

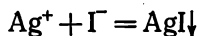


следовательно, иодистоводородная кислота является сильным восстановителем;

- 3) качественной реакцией на кислоту и ее растворимые соли является взаимодействие с нитратом серебра:



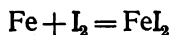
в сокращенной ионной форме:



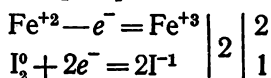
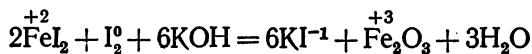
Иодид серебра — желтоватый осадок, нерастворим ни в воде, ни в азотной кислоте, ни в нашатырном спирте.

Соли иодистоводородной кислоты называются *иодидами*, или иодистыми солями, из них наибольшее значение имеет иодид калия.

Получение иодида калия путем обработки иода щелочами или карбонатами щелочных металлов не осуществляется из-за трудности разделения получаемой при этом смеси иодидов и иодатов. Поэтому процесс осуществляют следующим образом. Благодаря слабым окислительным свойствам иод, взаимодействуя с железными стружками, окисляет железо с образованием иодида железа (II):



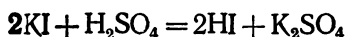
Затем иодид железа (II) перемешивают с иодом и раствором едкого кали:



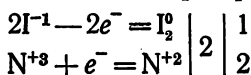
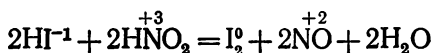
Раствор отфильтровывают от оксида железа (III), упаривают и кристаллизуют.

При недостатке иода в пище и воде человек заболевает базедовой болезнью. Для предотвращения заболевания в районах, где иод отсутствует, пищевые продукты — хлеб, молоко, поваренную соль и воду — иодируют, т. е. вводят в них некоторые количества иодида калия или иода.

Иодид калия применяют для приготовления иодкрахмальной бумаги; для этого фильтровальную бумагу пропитывают раствором иодида калия и крахмальным клейстером. Эту бумагу применяют для определения нитритов и азотистой кислоты в растворах в кислой среде. При подкислении серная кислота вытесняет иодистоводородную кислоту из иодида калия:



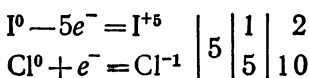
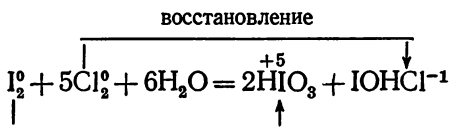
Азотистая кислота окисляет иодистоводородную кислоту до свободного иода, от которого крахмал синее:



### 13. Кислородные соединения иода

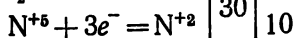
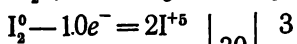
Из галогенов иод легче других отдает электроны и образует более устойчивые кислородные соединения. Из кислородных кислот известны иодноватистая  $\text{HIO}$ , иодноватая  $\text{HIO}_3$  и иодная  $\text{HIO}_4$ .

**Иодноватая кислота и ее соли — иодаты.** При действии избытка хлора на водный раствор иода получается иодноватая кислота:



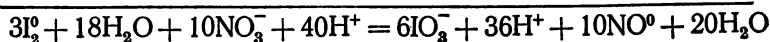
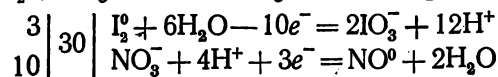
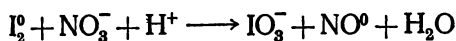


Иодноватая кислота может быть также получена при кипячении азотной кислоты с иодом:

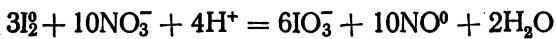


Оксиды азота удаляют продуванием через раствор сильной струи воздуха. Из упаренного охлажденного раствора осаждаются бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы иодноватой кислоты.

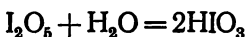
Запишем электронно-ионное уравнение окисления иода азотной кислотой:



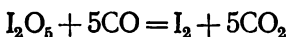
Сократив подобные члены, получим уравнение в окончательном виде:



Иодноватая кислота устойчивее хлорноватой и обладает меньшей окислительной активностью. При нагревании безводной иодноватой кислоты до 200 °С получается белое кристаллическое соединение — гемипентаоксид иода  $\text{I}_2\text{O}_5$ , который с водой образует иодноватую кислоту:

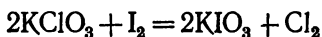


Гемипентаоксид иода медленно разлагается под действием света. С оксидом углерода (II) CO он реагирует уже при комнатной температуре с выделением иода:



На этой реакции основано количественное определение оксида углерода (II) в помещениях.

Так как у иода химическое сродство к кислороду больше, чем у остальных галогенов, при действии иода на хлораты и броматы хлор и бром легко замещаются иодом. Поэтому в промышленности иодаты получают действием иода на хлораты в солянокислой среде при нагревании:

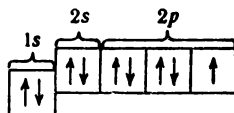


Иодаты применяют в качестве окислителей.

## 14. Фтор

Химический знак . . . . .	F
Латинское название . . . . .	Fluorum
Атомный вес . . . . .	18,99
Положение в периодической системе	2-й период, VII группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,02
весовых % . . . . .	0,08

Электронная структура атома . . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^5$
Радиус атома, Å . . . . .	0,64
Электроотрицательность . . . . .	4,10
Степени окисления . . . . .	—1
Плотность в жидком состоянии, г/см <sup>3</sup>	1,11
$T_{пл}$ , °C . . . . .	—219,6
$T_{кип}$ , °C . . . . .	—188,1
Химическое свойство . . . . .	Окислитель

Фтор открыт в 1866 г. французским химиком Г. Муассаном.

**Получение фтора.** Фтор распространен в природе в виде соединений с металлами, главным образом с кальцием и алюминием. Важнейшими минералами являются *плавиковый шпат*, или *флюорит*  $\text{CaF}_2$ , кроме того, фтор содержится во *фтороапатите*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  и в сравнительно редком минерале *криолите*  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ .

Месторождения соединений фтора — в Забайкалье, Средней Азии и на Урале.

Фтор содержится в организме животных и человека. Он входит в состав костей и зубной эмали. В организм человека поступает с питьевой водой (московская водопроводная вода содержит 0,8 мг фтора в 1 л). Среди растений богаты фтором лук и чечевица.

Фтор является самым активным неметаллом и, следовательно, самым сильным окислителем. Никакой другой элемент не может отнимать электроны у отрицательных ионов фтора и превращать их в электронейтральные атомы. Поэтому свободный фтор получают только электролизом его соединений.

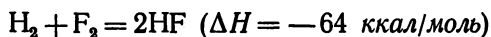
Муассан получил фтор путем электролиза безводного жидкого фтористого водорода.

В настоящее время для получения фтора разложению электрическим током подвергаются расплав состава  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  (т. пл. 70 °C). Электролиз ведут в стальных ваннах, пользуясь угольными электродами.

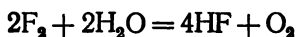
**Физические и химические свойства фтора.** При обычных условиях фтор — бледно-желтый газ с раздражающим запахом. Молекула его состоит из двух атомов, имеет ковалентную связь,

неполярна  $\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}$ . Фтор плавится при  $-219,6^\circ\text{C}$ , кипит при  $-188,1^\circ\text{C}$ . Название «фтор» в переводе на русский язык означает «разрушительный», что и соответствует его свойствам.

С большинством элементов фтор взаимодействует при обычных температурных условиях. Не соединяется непосредственно только с кислородом и азотом. С водородом фтор соединяется со взрывом даже на холоде и в темноте, так, реакция может протекать при температуре  $-253^\circ\text{C}$ .



Сродство к водороду у фтора так велико, что фтор отнимает его даже у воды. Так, если на поверхность нагретой воды направить струю фтора, то вода загорается и горит бледно-фиолетовым пламенем с образованием фтористого водорода и кислорода (одновременно образуется некоторое количество озона):

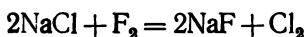


В 1927 г. косвенным путем было получено кислородное соединение фтора, в котором у кислорода положительная степень окисления равна двум:



В атмосфере фтора загораются также сера, фосфор, кремний. Горят в нем металлы: натрий, калий, кальций, алюминий, а также золото и платина, если их предварительно нагреть до  $300^\circ\text{C}$ .

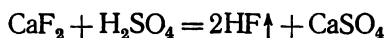
На некоторые металлы при обычных условиях фтор не действует. К металлам, устойчивым по отношению к фтору, относятся: медь, никель, магний, золото и платина. Фтор — самый активный из галогенов, он легко вытесняет хлор из хлоридов:



Фтор используют для получения пластических масс, смазочных веществ, выдерживающих высокую температуру, жидкостей для холодильных установок (фреонов) и др.

## 15. Фтористый водород и плавиковая кислота

Фтористый водород получается действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:



Процесс проводят в чугунных котлах при  $220^\circ\text{C}$  в течение часа. При температуре выше  $220^\circ\text{C}$  получается повышенное содержание паров серной кислоты во фтористом водороде. Части установки, служащие для охлаждения и собирания фтористого водорода, изготавливают из свинца.

Фтористый водород представляет собой бесцветный, легко сжижаемый при 19,6 °С газ с очень резким запахом. Сильно раздражает дыхательные пути, во влажном воздухе дымит. Жидкий фтороводород в отличие от остальных галогеноводородов состоит из ассоциированных молекул (HF)<sub>n</sub>, образование которых происходит за счет водородной связи:

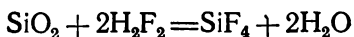


Степень уплотнения молекул *n* зависит от температуры: при 19,5 °С молекулярный вес отвечает формуле (HF)<sub>3</sub>, при 30 °С — (HF)<sub>2</sub>, при 90 °С — HF.

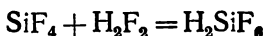
Фтороводородная кислота в растворе существует в виде димера H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, ее называют *плавиковой кислотой*. Плавиковая кислота выпускается в виде 40% водного раствора с плотностью 1,13 г/см<sup>3</sup>, имеет степень диссоциации 8,5%. Пары ее очень ядовиты и при попадании на кожу вызывают тяжелые ожоги.

Плавиковая кислота взаимодействует с большинством металлов, но не действует на золото и платину, а на меди и свинце образует защитные пленки солей, на этом ее действие на металлы прекращается.

Взаимодействуя с диоксидом кремния SiO<sub>2</sub> стекла, плавиковая кислота разрушает его и превращает стекло в растворимую в воде кремнефтористоводородную кислоту H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Реакция протекает в две фазы: сначала плавиковая кислота с диоксидом кремния образует четырехфтористый кремний (газ) по уравнению:



затем четырехфтористый кремний реагирует с плавиковой кислотой, образуя кремнефтористоводородную кислоту:



На этой реакции основано использование плавиковой кислоты для художественной разрисовки и росписи по стеклу. Для этого покрывают поверхность стекла слоем воска, на который кислота не действует, счищают воск там, где должен получиться рисунок, и подвергают обнаженное стекло действию плавиковой кислоты или паров фтористого водорода.

Хранят и транспортируют плавиковую кислоту в сосудах из эбонита или из смеси парафина с воском, или в стеклянных сосудах, покрытых изнутри воском.

Плавиковая кислота имеет различное применение. Так, раствор, содержащий 10 г 30% плавиковой кислоты в 100 л воды (т. е. 0,003% раствор), убивает все бактерии, не препятствуя в то же время спиртовому брожению.

Плавиковая кислота используется в металлургии для очистки чугунных отливок от формовочного песка. В больших количествах плавиковая кислота расходуется для получения искус-

ственного криолита. Криолит применяется при электровыплавке алюминия, в стекольном деле — для изготовления матового стекла, в керамическом — для изготовления эмалей для посуды.

Соли плавиковой кислоты называются *фторидами* или *фтористыми солями*. К хорошо растворимым в воде фторидам относятся фториды серебра, натрия, калия, ртути, олова, алюминия; они очень ядовиты. Все остальные фториды мало растворимы.

Фторид кальция, или фтористый кальций  $\text{CaF}_2$  (флюорит) применяется для получения плавиковой кислоты  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Флюорит применяют при выплавке чугуна и стали в качестве плавня, т. е. вещества, придающего различным рудным примесям легкоплавкость, что способствует отделению примесей в виде шлака от жидкого металла.

Фторид кальция входит в состав костей скелета и эмали зубов. Повышенное содержание фтористых солей в питьевой воде и воздухе некоторых производств ведет к хроническому отравлению фтором, разрушению зубов и понижению прочности костей.

## 16. Фреоны

Широкое распространение в последние годы получили фторированные производные метана  $\text{CH}_4$  и этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , называемые *фреонами*. Эти соединения обладают очень низкими температурами замерзания. Они успешно вытесняют в холодильной технике ранее применявшиеся хладоносители — аммиак, диоксид серы и диоксид углерода. Фреоны позволяют создавать глубокое охлаждение в мощных холодильных установках, в турбокомпрессорах. В то же время они безвредны для здоровья обслуживающего персонала и не вызывают коррозии аппаратуры.

Получают фреоны фторированием четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$ , хлороформа  $\text{CHCl}_3$ , сероуглерода  $\text{CS}_2$ . Изменяя соотношение атомов фтора и хлора в молекуле фреонов, можно получить хладоносители с разной точкой кипения и замерзания. Например: фреон-12, или фтордихлорметан  $\text{CHFCl}_2$ , кипит при  $+8,9^\circ\text{C}$ , а замерзает при  $-111^\circ\text{C}$ . Еще лучшим хладоносителем является фреон-13, или трифторхлорметан  $\text{CClF}_3$ , который кипит при  $-81,5^\circ\text{C}$ , а замерзает при  $-181^\circ\text{C}$ ; его используют в домашних холодильниках.

При температуре выше  $550^\circ\text{C}$  происходит разложение фреонов с образованием хлористого водорода, фтористого водорода  $\text{HF}$ , диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и фосгена  $\text{COCl}_2$ , которые оказывают отравляющее действие на организм человека, вызывая отек легких.

## 17. Обзор группы галогенов

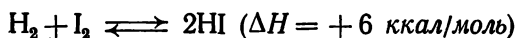
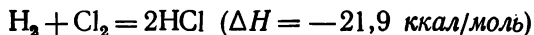
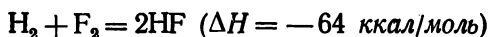
**1. Физические и химические свойства галогенов.** К галогенам относятся неметаллы VII группы таблицы Д. И. Менделеева. У атомов галогенов большая электроотрицательность, и им при-

суща способность присоединять электроны, что характерно для типичных неметаллов. Внутри группы галогенов при переходе от легких к тяжелым элементам наблюдаются не только сходство физических и химических свойств, но и их закономерное изменение. Так, температура плавления и кипения, а также плотность постепенно возрастают, углубляется окраска, уменьшается прочность двухатомных молекул свободных галогенов. Также закономерно изменяются при переходе от фтора к йоду химические свойства, ослабевают окислительные свойства галогенов, падает реакционная способность по отношению к водороду и металлам, но возрастает прочность кислородных соединений, сила галогеноводородных кислот и их восстановительная активность.

**2. Водородные соединения галогенов.** Галогены, соединяясь с водородом, образуют вещества однотопного состава: HF, HCl, HBr, HI. Состав этих веществ может быть выражен общей формулой  $\text{HalH}$ , где под Hal подразумевается один из галогенов — фтор, хлор, бром, иод, астат. Соединения галогенов с водородом — газы, обладающие резким запахом, дымящие на воздухе. Они отличаются большой растворимостью в воде, при этом образуются кислоты с общей формулой  $\text{HalH}$ , сходные по свойствам. По мере повышения зарядов ядер атомов галогенов растет количество промежуточных электронных слоев между ядром атома и его внешним электронным слоем. При этом уменьшается сила связи валентных электронов с ядром атома (уменьшается электроотрицательность с 4,1 у фтора к 2,21 у иода).

У галогенов энергия сродства к электрону, т. е. количество выделяемого тепла при присоединении электрона к атому, с увеличением радиуса атома постепенно убывает, в связи с чем падает химическая активность галогенов от фтора к йоду (см. табл. 28).

Эта закономерность в сильной степени проявляется в энергии образования водородных соединений галогенов, что видно из следующих термодимических данных:



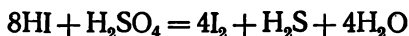
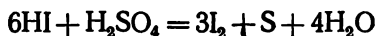
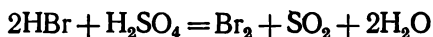
Больше всего энергии выделяется при соединении фтора с водородом, реакция образования иодистого водорода является даже эндотермической. Фтор с водородом соединяется в темноте без нагревания со взрывом, а иод с водородом — только при нагревании выше  $200^\circ\text{C}$ , и реакция является обратимой.

У галогеноводородов разность электроотрицательности падает от HF к HI:

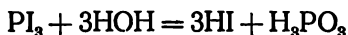
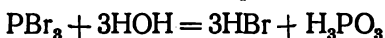
HNaI. . . . .	HF	HCl	HBr	HI
E . . . . .	2	0,73	0,64	0,11

Следовательно, и прочность соединений HNaI падает от HF к HI. Таким образом, наиболее устойчив против разложения на простые вещества фтористый водород, наименее устойчив иодистый водород.

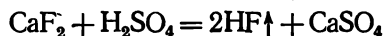
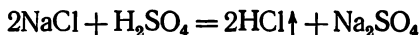
При взаимодействии концентрированной серной кислоты с галогенидами  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  выделяются галогеноводороды. Бромистый водород, а еще легче иодистый водород окисляются серной кислотой до свободного брома и иода:



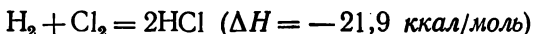
Поэтому водородные соединения брома и иода получают гидролизом галогеноангидридов:



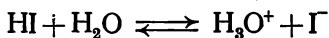
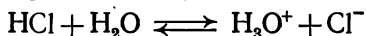
Хлористый и фтористый водород получают взаимодействием нелетучей серной кислоты с кристаллическими хлоридом натрия и фторидом кальция по уравнениям:



Кроме того, хлористый водород получают синтезом из элементов:



Все галогеноводороды хорошо растворимы в воде. Водные растворы их обладают кислотными свойствами и носят название галогеноводородных кислот. Объясняется это сильной полярностью связей  $\text{H}-\text{Hal}$ , приводящей к диссоциации под действием полярных молекул воды по этой связи, например:



Галогеноводородные кислоты — сильные электролиты, причем сила их растет от HF к HI. Решающей причиной этого является не величина полярности связи  $\text{H}-\text{Hal}$  (которая падает от HF к HI), а прочность этой связи, которая максимальна у HF и минимальна у HI.

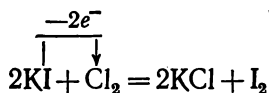
Помимо кислотных свойств, всем галогеноводородам присуща восстановительная способность. Чем менее прочно водородное соединение, тем больше его восстановительная активность. Восстановительная активность в наибольшей степени присуща йодистому водороду в йодистоводородной кислоте, в наименьшей — хлористому и фтористому водороду в соответствующих им соляной и плавиковой кислотах, т. е. она ослабевает в направлении, обратном возрастанию окислительной силы свободных галогенов.

Подытоживая обзор некоторых свойств галогеноводородных соединений, приведем схему их закономерных изменений.

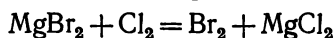


$\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$   
 уменьшение прочности связи;  
 уменьшение полярности связи;  
 увеличение силы кислот;  
 усиление восстановительных свойств.

Различной электроотрицательностью и сродством к электрону объясняется вытеснение одних галогенов другими из их соединений. Так, у фтора наибольшая электроотрицательность и сродство к электрону, он может отнимать электроны от любых галогенов; хлор отнимает электроны только от анионов брома и иода; а бром только от анионов иода. Следовательно, в главной подгруппе с увеличением порядковых номеров элементов окислительная активность галогенов уменьшается от фтора к иоду, поэтому каждый вышестоящий в группе галоген вытесняет нижестоящий из его соли:



Метод получения галогенов из природных соединений основан на окислении. Сильные окислители фтор и хлор получают электролизом, а бром и иод — окислением иодида калия и бромида магния хлором:



**3. Кислородные соединения галогенов.** Кислородные соединения менее характерны для галогенов, чем водородные, их нельзя получить путем непосредственного взаимодействия элементов, а получают обычно косвенным путем. Фтор образует одно кислородсодержащее соединение — гемеоксид фтора  $\text{F}_2\text{O}$ , интересное тем, что это единственное соединение, в котором кислород имеет положительную степень окисления  $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$ .

Причина этого в том, что фтор — самый электроотрицательный элемент и самый сильный окислитель, более сильный чем кислород. Другие галогены образуют ряд кислородных соеди-



нений — оксидов, кислот и солей, некоторые свойства их рассмотрены в табл. 28 на примере соединений хлора.

Галогены реагируют с водой; активность их падает от фтора к йоду.

Таблица 28

Кислородные соединения хлора

Оксид			Кислота			
степень окисления	формула	название	формула	название	сила кислот	название солей
+1	$\text{Cl}_2\text{O}$	Гемноксид хлора	$\text{HClO}$	Хлорноватистая	Слабая	Гипохлориты
+3	$\text{Cl}_2\text{O}_3$	Гемитриоксид хлора	$\text{HClO}_2$	Хлористая	Слабая	Хлориты
+5	$\text{Cl}_2\text{O}_5$	Гемипентаоксид хлора	$\text{HClO}_3$	Хлорноватая	Сильная	Хлораты
+7	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	Гемигептаоксид хлора	$\text{HClO}_4$	Хлорная	Очень сильная	Перхлораты

Из галогенов легче других отдает электроны иод и образует более устойчивые кислородные соединения. С увеличением числа атомов кислорода в молекулах кислородсодержащих кислот устойчивость молекул увеличивается. Поэтому в безводном состоянии могут существовать хлорная  $\text{HClO}_4$ , иодноватая  $\text{HIO}_3$  и иодная  $\text{HIO}_4$  кислоты; все остальные кислоты галогенов, содержащие кислород, существуют только в водных растворах.

Полярность связи  $\text{H}-\text{O}$  в молекулах кислородсодержащих кислот растет с накоплением электроотрицательных атомов кислорода и достигает своего максимума у хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ . Это вытекает из того, что с увеличением числа атомов кислорода в кислородсодержащих кислотах хлора повышается положительный заряд иона  $\text{Cl}^-$  и уменьшается его радиус. В связи с этим увеличивается притяжение электроотрицательных атомов кислорода и одновременно возрастает взаимное отталкивание протонов с положительно заряженным ядром хлора. Поэтому в водных растворах хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  слабо диссоциирует и является слабым электролитом, а хлорноватая  $\text{HClO}_2$  и хлорная  $\text{HClO}_4$  диссоциированы почти нацело и являются сильными электролитами.

В кислородных кислотах галогенов сила кислот увеличивается от иода к хлору по схеме:



Окислительные свойства кислородсодержащих кислот галогенов уменьшаются с увеличением числа атомов кислорода в молекуле кислоты. Это зависит от устойчивости молекулы. Так, хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  разлагается легче, чем хлорноватая  $\text{HClO}_2$  и хлорная  $\text{HClO}_4$ , выделяя атомарный кислород, и является более сильным окислителем. Устойчивость кислородных

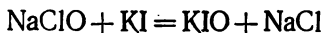
Т а б л и ц а 29

## Обзор группы галогенов

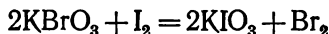
Свойство	F	Cl	Br	I	At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Радиус атома, Å	0,64	0,99	1,19	1,38	1,55
Отрицательная степень окисления	—1	—1	—1	—1	—1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,11 (жидкий)	1,57 (жидкий)	3,12 (жидкий)	4,94 (твердый)	6 (твердый)
Температура плавления, °C	—223	—101	—8	113,5	—
Температура кипения, °C	—188	—34	59	184,5	—
Цвет в газообразном состоянии	Бледно-желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Фиолетовый	Металлический блеск
Растворимость в воде	—	2,5 объема в 1 объеме	3,5 г в 100 г	0,02 г в 100 г	
Изменение неметаллическости	<div> <div>Проявление отрицательной степени окисления уменьшается; с увеличением радиуса атома усиливаются металлические свойства</div> <div></div> </div>				

Основной метод получения	Метод окисления			
Основные свойства	Окислители (окислительная активность уменьшается)			
Энергия присоединения электрона	$F^0 + e^- = F^- - 98 \text{ ккал}$	$Cl^0 + e^- = Cl^- - 88 \text{ ккал}$	$Br^0 + e^- = Br^- - 83 \text{ ккал}$	$I^0 + e^- = I^- - 76 \text{ ккал}$
Как соединяется с водородом	На холоде в темноте & со взрывом	На свету со взрывом	При нагревании	При нагревании выше 200 °C
Способность к вытеснению других галогенов из соединений	Вытесняет хлор, бром, иод	Вытесняет бром и иод	Вытесняет иод	
Разложение воды	Моментально при соприкосновении с водой с выделением кислорода $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$	$Cl_2 + NON \rightleftharpoons HCl + HClO$	$Br_2 + NON \rightleftharpoons HBr + HBrO$	$I_2 + NON \rightleftharpoons HI + HIO$
Увеличение силы кислотсодержащих кислот и окислительной активности	$HClO \xrightarrow{\text{Уменьшение окислительной активности}} HBrO \xrightarrow{\text{Увеличение силы кислот}} HIO$			
Увеличение силы кислот и прочности молекул с увеличением числа атомов кислорода в молекуле	$HClO \xrightarrow{\text{Увеличение силы кислот и их устойчивости}} HClO_2 \xrightarrow{\text{Увеличение силы кислот и их устойчивости}} HClO_3 \xrightarrow{\text{Увеличение силы кислот и их устойчивости}} HClO_4$			

кислот увеличивается от хлора к иоду, поэтому и окислительная активность их уменьшается от кислородных соединений хлора к кислородным соединениям иода:



У иода химическое сродство к кислороду больше, чем у остальных галогенов. При действии иода на хлораты и броматы хлор и бром легко замещаются иодом:

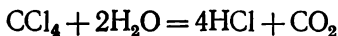
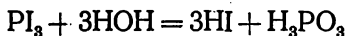
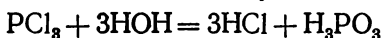


Сделаем заключение о прочности солей типа  $\text{MeHalO}_3$ , сравнивая электроотрицательность между кислородом и галогеном (связь с металлом у всех солей ионная):

$\text{MeHalO}_3$ . . . .	$\text{KClO}_3$	$\text{KBrO}_3$	$\text{KIO}_3$
$E$ . . . . .	0,67	0,76	1,29

т. е. прочность убывает от  $\text{KIO}_3$  к  $\text{KBrO}_3$ . Вообще, чем дальше отстоят друг от друга элементы в шкале электроотрицательности, тем прочнее образующаяся между ними связь.

Галогены с неметаллами образуют галогеноангидриды:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$ . Они гидролизуются водой и дымят на воздухе, так как выделяют галогеноводороды, хорошо растворимые в водяных парах воздуха и образующие туман из капелек соответствующих галогеноводородных кислот:



В табл. 29 представлен обзор группы галогенов.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

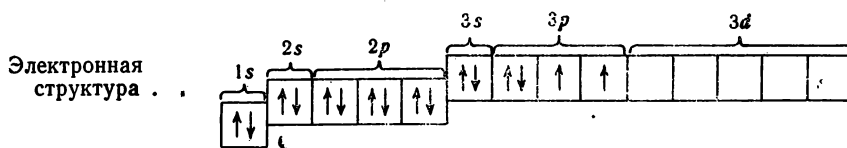
1. Почему хлор не действует на сухое железо и действует на влажное?
2. Чем объясняется большая окислительная активность хлора по сравнению с иодом? Ответ обоснуйте, исходя из строения атома и периодической системы Д. И. Менделеева.
3. Почему хлор не отбеливает сухие ткани, а отбеливает влажные?
4. Каким опытом можно доказать большую растворимость хлористого водорода в воде?
5. Какие реакции протекают в растворе едкого натра при пропускании в него на холоде струи хлора? Какие получаются продукты реакции?
6. Сколько миллилитров 10,52% соляной кислоты с плотностью 1,05 потребуется для растворения 11 г цинка. Какой объем при нормальных условиях займет выделившийся водород?
7. Какие из перечисленных кислот более устойчивы в водных растворах и имеют большие степени диссоциации:  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ?
8. Что называется экстракцией и какое она имеет практическое значение?
9. Как очистить иод от примеси поваренной соли? На чем основан метод очистки?
10. Вычислить, сколько миллилитров 10% раствора соляной кислоты плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup> надо добавить для нейтрализации 40 г 12% раствора едкого натра.

## ГЛАВА XII

### СЕРА

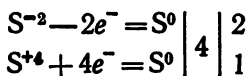
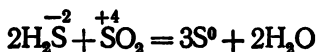
#### 1. Сера

Химический знак . . . . .	S
Латинское название . . . . .	Sulfur
Атомный вес . . . . .	32,064
Положение в периодической системе	3-й период, VI группа; <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,02
весовых % . . . . .	0,1

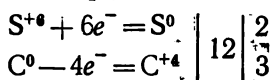


Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Радиус атома, Å . . . . .	1,04
Электроотрицательность . . . . .	2,6
Степени окисления . . . . .	-2, 0, +2, +4, +6
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
ромбическая . . . . .	2,07
моноклиническая . . . . .	1,96
$T_{пл}$ , °C:	
ромбическая . . . . .	112,8
моноклиническая . . . . .	119
$T_{кип}$ , °C . . . . .	444,6
Химическое свойство . . . . .	Окислитель

Сера известна с глубокой древности. Она широко распространена в природе и встречается как в свободном состоянии — «самородная» сера, так и в виде различных соединений. «Самородная» сера бывает вкраплена в горные породы, образуя в них жилы, залегает под землей пластами (США, штат Луизиана), высится над поверхностью земли в виде холмов (пустыня Каракум). Самородная сера встречается вблизи действующих или потухших вулканов, в кратерах потухших вулканов. Эта сера образовалась из вулканических газов, содержащих сероводород  $H_2S$  и диоксид серы  $SO_2$ , реагирующие в присутствии катализатора — паров воды по уравнению:



Предполагают, что залежи серы образовались при восстановлении гипса  $\text{CaSO}_4$  углеродом органических веществ по реакции:



В Советском Союзе месторождения серы имеются в Средней Азии, на Кавказе, на Средней Волге около города Куйбышева, на Камчатке и в других местах. За рубежом наиболее крупные месторождения серы находятся в США, Италии и Японии. Большое значение имеют природные соединения серы с металлами — сульфиды металлов. Многие из них являются ценными рудами, из которых добывают металлы. Среди природных сульфидов металлов различают *колчеданы*, *блески* и *обманки*. Блесками называют сульфиды металлов, обладающие металлическим блеском. Например:  $\text{PbS}$  — свинцовый блеск;  $\text{Cu}_2\text{S}$  — медный блеск;  $\text{Ag}_2\text{S}$  — серебряный блеск.

*Обманки* называются так потому, что они вводили в заблуждение средневековых рудокопов. Обманка имела вид настоящей руды, но никакого металла в то время из нее не умели получать, так как восстановленный углем металл возгонялся. Примером обманок могут служить  $\text{ZnS}$  — цинковая обманка;  $\text{CdS}$  — кадмиевая обманка.

Примерами колчеданов могут служить медный колчедан  $\text{CuFeS}_2$ , или *халькопирит*; железный или серный колчедан  $\text{FeS}_2$ , или *пирит*. Серный колчедан служит сырьем для получения диоксида серы в производстве серной кислоты.

Сера входит в состав солей серной кислоты. Соль  $\text{CaSO}_4$  встречается в природе в виде минерала *гипса*. Сульфат магния  $\text{MgSO}_4$  растворен в морской воде и придает ей горький вкус. Мощные запасы сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеются в заливе Кара-Богаз-Гол Каспийского моря. Сера входит в состав некоторых белковых веществ животных и растительных организмов. Острый вкус и запах лука, чеснока, хрена и горчицы обусловлен органическими соединениями серы. Связанная сера содержится в волосах и шерсти. При разложении белков, содержащих серу, последняя выделяется в воздух в виде сероводорода.

**Получение и очистка серы.** Извлечение серы из сопровождающих ее горных пород или освобождение ее от землистых примесей осуществляется путем выплавки. Выплавка серы основана на ее легкоплавкости, в то время как сопровождающие серу горные породы и примеси тугоплавки. Наиболее старый из способов выплавки серы заключается в ее нагревании до температуры плавления за счет тепла, выделяющегося при горении самой серы или какого-либо топлива. Этот способ был распространен в странах, обладающих большими запасами серных

руд, например в Италии, но в настоящее время утратил свое значение. В США пользуются способом Фраша — способом подземной выплавки серы. Он заключается в том, что серу расплавляют под землей непосредственно в месте ее залегания с

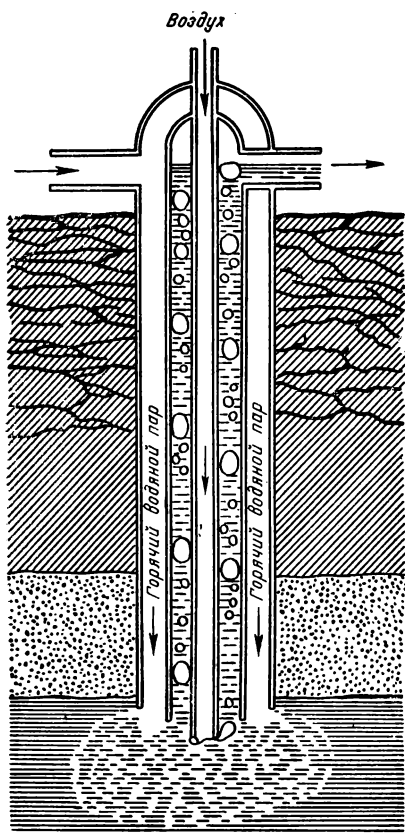


Рис. 54. Схема установки для подземной выплавки серы.

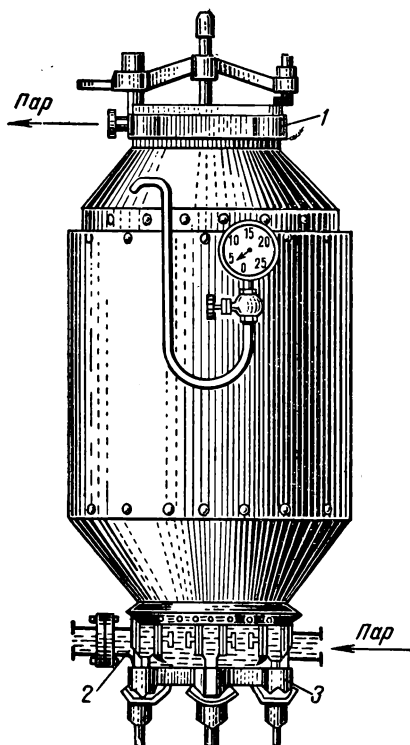


Рис. 55. Автоклав для получения серы.

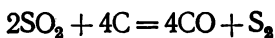
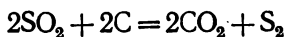
1 — верхний люк; 2 — патрубок; 3 — нижний люк.

помощью перегретой воды, подаваемой под давлением 10—18 атм через систему из трех труб, вложенных одна в другую (рис. 54). В промежуток между наружной и средней трубами нагнетают воду, имеющую температуру около 170 °С, а по внутренней трубе подают под давлением горячий воздух, который вытесняет расплавленную серу на поверхность земли. Избыточная вода удаляется через специальные скважины, расположенные на некотором расстоянии от серных.

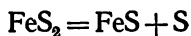
В СССР серу выплавляют в автоклавах перегретым водяным паром по способу А. П. Волкова. При выплавке серы из землистых масс перегретой водой смачиваемая водой пустая порода легко отделяется от несмачиваемой водой серы. Для этого в автоклав загружают 3—4 т измельченной руды, смешанной с небольшим количеством воды, после чего в автоклав пропускают перегретый водяной пар под давлением 5—6 атм, нагревающий всю массу руды до 130—140 °С (рис. 55). Сера плавится при 119 °С и стекает через специально сделанный в нижней части автоклава клапан. Весь процесс плавки длится около 3—4 часов. Один автоклав в сутки дает 12—18 т серы.

Полученная выплавкой сера содержит еще некоторое количество примесей. Она называется комовой серой. Сера для очистки подвергают перегонке и возгонке. Для этого ее помещают в специальные котлы и нагревают до кипения. Образующиеся при этом пары серы отводят в каменные камеры. Первые порции этих паров, попадая в холодное помещение, оседают на стенках в виде мелкого желтого порошка, называемого *серным цветом*. По мере нагревания стенок камеры выше 120 °С поступающие пары серы сгущаются в жидкость. Жидкую серу выпускают из камеры в специальные формы, где она застывает в виде круглых палочек — *черенковая сера*. Химически чистую серу получают перекристаллизацией из раствора в сероуглероде.

В настоящее время распространено получение серы из диоксида серы  $\text{SO}_2$  — побочного продукта при выплавке металлов из сернистых руд, а также из газов, образующихся при переработке каменного угля, содержащего в среднем 1—1,5% серы. Диоксид серы восстанавливают углем до свободной серы:



Весьма важным источником получения серы является железный или серный колчедан  $\text{FeS}_2$  (пирит). Для этой цели пирит нагревают в шахтной печи при температуре выше 600 °С.



**Физические свойства серы.** Сера образует несколько аллотропных модификаций. Из них изучены две кристаллические формы — ромбическая и моноклиническая сера и аморфная модификация — пластическая сера (табл. 30).

При обычных условиях наиболее устойчива ромбическая сера, поэтому природная сера относится к этой модификации (рис. 56, 57).

Атомы серы связаны друг с другом общими парами электронов  $\text{:S:} \ddot{\text{S}} \text{:}$ . Следовательно, ковалентное число серы равно 2,



**Краткие сведения о получении и физических свойствах серы ромбической, моноклинической и пластической**

Сера	Получение	Плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , °C	Растворимость
Ромбическая	При испарении растворов серы в сероуглероде ромбическая сера выделяется в виде светло-желтых кристаллов	2,07	112,8	В воде нерастворима, растворяется в сероуглероде, бензоле
Моноклиническая	При медленном охлаждении расплавленной серы выделяются темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинической серы	1,96	119	Растворяется в сероуглероде
Пластическая	Если расплавленную серу, нагретую до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую резиноподобную коричневую массу, растягивающуюся в нити			

поэтому появляются различные возможности взаимного сочетания атомов. Наряду с двухатомными молекулами (S<sub>2</sub> при 800 °C) существуют молекулы, состоящие из 8 атомов, причем в ромби-

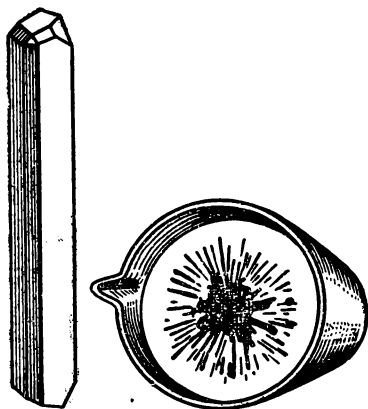


Рис. 56. Моноклиническая сера.

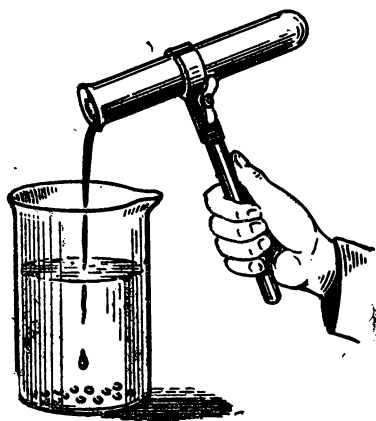
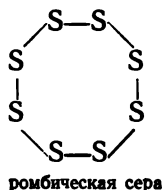


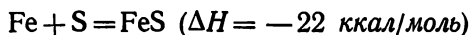
Рис. 57. Получение пластической серы.

ческой сере имеются восьмичленные кольца, а у пластической серы все атомы расположены в одну цепь:

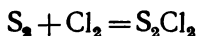


Атомный состав молекул ромбической и моноклинической серы одинаков и выражается формулой  $S_8$ , но свойства видоизменений различны, так как они имеют различную структуру кристаллов. По мере повышения температуры количество атомов в молекуле серы уменьшается, и пары серы при температуре выше  $1700^\circ\text{C}$  одноатомны.

**Химические свойства серы.** Соединяясь с металлами — цинком, железом, медью, ртутью и др., сера принимает два электрона и образует сульфиды — сернистые металлы:



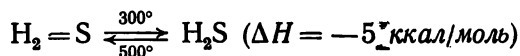
Сера при нагревании реагирует с неметаллами: хлором, фосфором, углеродом и др. Так, расплавленная сера реагирует с хлором, образуя бесцветную жидкость — монохлорид серы:



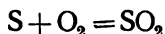
При взаимодействии избытка серы с монохлоридом серы получается жидкость гранатово-красного цвета — дихлорид серы



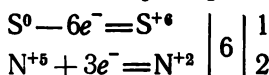
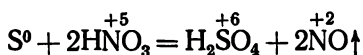
Она применяется для холодной вулканизации каучука. При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород:



При сгорании сера образует диоксид серы:



При кипячении серы с азотной кислотой получается серная кислота и оксид азота (II):



**Применение серы.** Сера имеет самое разнообразное применение. «Серный цвет» используют для борьбы с вредителем

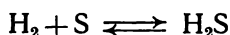
виноградной лозы — филлоксерой, для этого виноградную лозу, хлопчатник посыпают «серным цветом». В промышленности серу применяют в производстве серной кислоты, сероуглерода, спичек, для вулканизации каучука. Сырой каучук при высокой температуре становится липким, а при низкой — ломким. Вулканизацией каучука называют процесс его нагревания в смеси с серой, в результате чего получается резина. К каучуку добавляют до 3% серы, нагревают до 150 °С и получают *резину*. Каучук с большим содержанием серы (20—40%) называется *эбонитом* и применяется в качестве электроизолятора. Сера применяется для получения черного, дымного охотничьего пороха, представляющего собой смесь 75% KNO<sub>3</sub>, 15% С и 10% S.

Сера применяется в медицине наружно — в мазях, пастах для лечения некоторых кожных заболеваний.

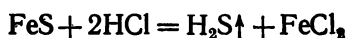
## 2. Сероводород

Состав сероводорода выражается формулой H<sub>2</sub>S, структурная формула его H—S—H.

Соединение серы с водородом в обычных условиях практически не протекает. Лишь при нагревании имеет место обратимая реакция:



Практически сероводород получают действием разбавленных кислот на сульфиды металлов, например сульфид железа (II) FeS или сульфид натрия:



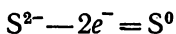
Заменить сульфид железа (II) пиритом FeS<sub>2</sub> для получения сероводорода нельзя, так как на пирит разбавленные кислоты не действуют.

В природе сероводород образуется при гниении белковых веществ или при восстановлении природных сульфатов анаэробными бактериями десульфуризаторами. Таким путем образуется сероводород, заражающий глубины Черного моря.

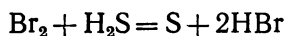
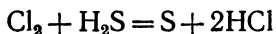
**Физические свойства сероводорода.** Сероводород — удрушливый бесцветный газ, с запахом тухлых яиц. 1 л его весит  $\frac{34}{22,4} = 1,539$  г. Сероводород несколько тяжелее воздуха:  $D_{\text{воз}} = \frac{34}{29} = 1,191$ . Молекулы сероводорода малополярны, связи в нем направлены под углом 92°. Для сероводорода характерны низкие температуры кипения и застывания. При —60,8 °С он переходит в жидкость и затвердевает при —85,7 °С.

**Химические свойства сероводорода.** Так как ион S<sup>2-</sup> не может больше принимать электронов, а может их только отдавать, он

является восстановителем, причем, как правило, окисляется до свободной серы:

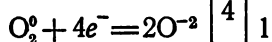
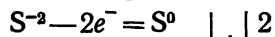
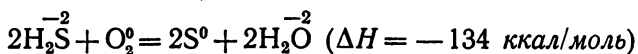


Отношение сероводорода к простым веществам. Хлорная и бромная вода обесцвечиваются сероводородом, так как хлор и бром восстанавливаются в галогеноводороды:

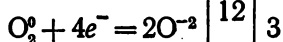
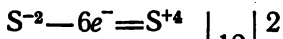
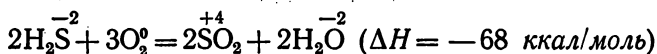


Сероводород — горючий газ. Подожженный на воздухе, он горит голубоватым пламенем, причем благодаря высокой температуре пламени сероводород во внутренней части пламени диссоциирует, поэтому при внесении в пламя холодной фарфоровой чашки она покрывается серой.

При недостатке воздуха и низкой температуре сероводород сгорает до свободной серы и водяного пара:



При достаточном доступе воздуха продуктами горения сероводорода являются диоксид серы и водяной пар:

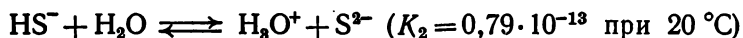


Вследствие горючести сероводорода смесь его с воздухом взрывоопасна.

Взаимодействие сероводорода со сложными веществами. Сероводород растворим в воде. При 0°C один объем воды растворяет 4,62 объема, а при 20°C — 2,5 объема газа. Этот раствор называется *сероводородной водой* или *сероводородной кислотой*. Кислота эта очень слабая, ее степень диссоциации равна 0,07%. Диссоциация кислоты протекает главным образом по первой ступени:

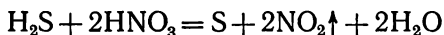


Но наряду с этим, в небольшом количестве образуются сульфид-ионы  $S^{2-}$ .



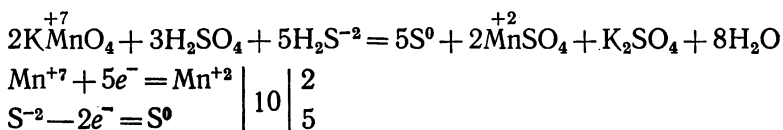
При стоянии сероводородная вода окисляется растворенным кислородом до свободной серы и мутнеет.

Сероводород реагирует с кислотами-окислителями:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ , причем образуется свободная сера и продукт восстановления кислоты-окислителя. Так, если наполнить двухлитровую колбу сероводородом и прилить 5 мл нагретой в пробирке концентрированной азотной кислоты, то стенки колбы покроются серой, а из колбы выделится желто-бурый газ — диоксид азота:

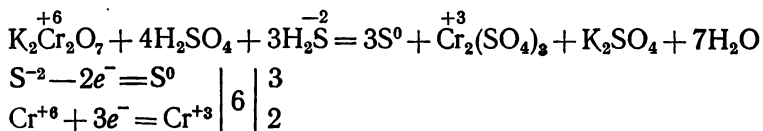


(Опыт проводить под тягой!).

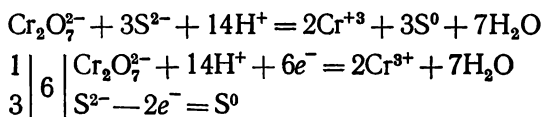
Подкисленный малиновый раствор перманганата калия при пропускании сероводорода обесцвечивается, потому что образуется соль двухзарядного марганца:



Подкисленный оранжевый раствор бихромата калия при пропускании сероводорода изменяет окраску в зеленый цвет, потому что получается соль со степенью окисления хрома +3.



Запишем уравнение реакции взаимодействия бихромата калия в кислой среде с сероводородом в электронно-ионной форме:



**Действие сероводорода на организм.** Сероводород сильно ядовит: вдыхание его вызывает головную боль, головокружение, тошноту. Опасность отравления усугубляется тем, что при продолжительном вдыхании сероводорода запах его перестает ощущаться через 5 минут. Отравляющее действие сероводорода происходит от того, что вследствие химического сродства серы к металлам он разрушает гемоглобин, превращая содержащееся в нем железо в сульфид железа (II). В этом можно убедиться, пропуская сероводород в свежую кровь: красный цвет ее принимает грязную черно-зеленую окраску, свойственную сульфиду железа (II). Лучшим противоядием при отравлении сероводородом является вдыхание небольшого количества хлора, свежего воздуха.

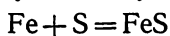
**Применение сероводорода.** Сероводород входит в состав сероводородных источников, которые обладают целебными свойствами при лечении ревматизма и подагры.

На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ. Сероводород широко применяется для этой цели.

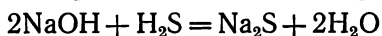
### 3. Сульфиды, или сернистые металлы

Средние соли сероводородной кислоты называются сульфидами. Они могут быть получены следующими путями.

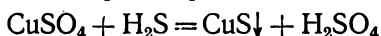
1. Прямым соединением металлов с серой, например при нагревании 4 вес. ч. серного цвета с 6 вес. ч. порошка железа получается сульфид железа (II).



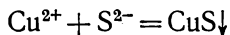
2. При взаимодействии сероводорода со щелочами:



3. Путем воздействия сероводородом или растворимым сульфидом на растворы солей:



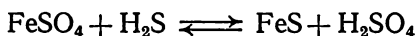
Сокращенное ионное уравнение:



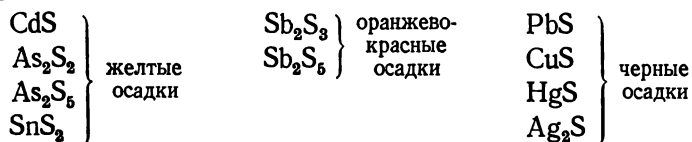
По растворимости сульфиды подразделяются на

1) растворимые в воде:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ;

2) нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных кислотах:  $\text{FeS}$  (черного цвета),  $\text{MnS}$  (светло-розового цвета),  $\text{ZnS}$  (белого цвета); эти сульфиды нельзя получить действием сероводорода на растворимые соли металлов, так как образовавшиеся при этом кислоты растворяют сульфиды железа, марганца и цинка:



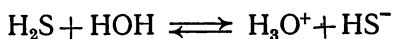
3) не растворимые ни в воде, ни в кислотах; к ним относятся сульфиды малоактивных тяжелых металлов, многие из них окрашены:



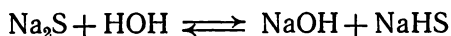
В отличие от сульфидов, кислые соли — *гидросульфиды* — хорошо растворимы в воде. Учитывая цвет, растворимость и другие свойства осадков сульфидов, а также условия их осажде-

ния, можно с помощью сероводорода распознавать некоторые металлы и отделять одни группы сульфидов от других.

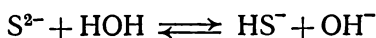
**Гидролиз сульфидов.** Являясь солями очень слабой сероводородной кислоты, сульфиды в растворе сильно гидролизуются. Слабая сероводородная кислота диссоциирует только с отщеплением одного иона водорода:



Ион  $\text{HS}^-$  практически дальше не диссоциирует. Поэтому гидролиз сульфидов идет до образования ионов  $\text{HS}^-$ , т. е. до образования кислых солей:

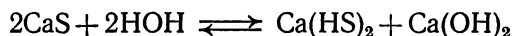
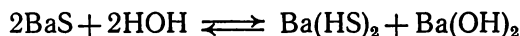


или в сокращенном ионном виде:

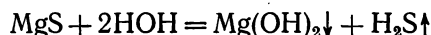


Водные растворы сульфидов имеют, таким образом, щелочную реакцию.

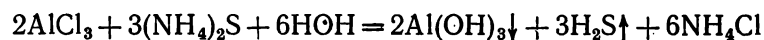
Сульфиды бария и кальция  $\text{BaS}$  и  $\text{CaS}$  — белые твердые вещества, могут быть получены при непосредственном соединении бария и кальция с серой, но водой практически нацело гидролизуются по уравнениям:



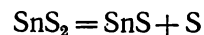
Сульфид магния также может быть получен только сухим путем, водой он полностью разлагается с выделением сероводорода:



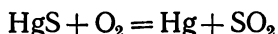
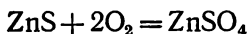
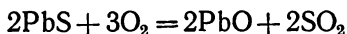
Особенно сильно подвержены гидролизу сульфиды алюминия, хрома и некоторых других многовалентных металлов. Так,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  не могут существовать в присутствии воды вследствие полного гидролитического разложения; поэтому при осаждении катионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  сульфидом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  образуются осадки не сульфидов, а гидроксидов, например:



**Отношение сульфидов к нагреванию.** По отношению к нагреванию в отсутствие воздуха большинство сульфидов весьма устойчиво, однако некоторые из них отщепляют при этом серу, например дисульфид олова:



При накаливании на воздухе сульфиды превращаются в оксиды, иногда в сульфаты, а иногда выделяют свободный металл:

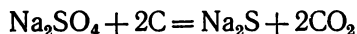


При высоких температурах (порядка 1200 °С) многие сульфиды восстанавливаются углем до металла, на чем основано получение свинца, цинка, меди в промышленности.

**Применение сульфидов.** Сульфиды применяются в красильном деле, так как некоторые из них ярко окрашены. Например, сульфид ртути (II)  $\text{HgS}$  имеет красный цвет (киноварь), сульфид кадмия  $\text{CdS}$  — желтого цвета, трехсернистая сурьма  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  — оранжевого.

В определенном кристаллическом состоянии сернистые металлы обладают способностью после их освещения продолжительно светиться в темноте желтым, красным, голубым, зеленым светом и т. д. Особенно сильно это свойство выражено у сульфидов цинка, кальция и бария. Если же к ним добавить ничтожное количество радиоактивного вещества, они светятся постоянно, без предварительного освещения. На этом свойстве сульфидов основано изготовление светящихся циферблатов часов, компасов, авиационных и других приборов.

Особенно большое применение имеет сульфид натрия. Для его получения печь загружается смесью глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с углем и накаливается до 1000 °С без доступа воздуха:



Плав, содержащий от 65 до 72%  $\text{Na}_2\text{S}$ , растворяют в горячей воде, отфильтровывают от угля, упаривают и выливают в стальные барабаны, где он затвердевает.

Кожевенные заводы потребляют сульфид натрия в смеси с известняком для удаления шерсти со шкур.

Кроме того,  $\text{Na}_2\text{S}$  применяется для получения сернистых красителей, для восстановления нитрогрупп  $\text{NO}_2$  в аминогруппы  $\text{NH}_2$ , для получения тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и полисульфидов.

**Многосернистые металлы — полисульфиды.** Водные растворы сернистых металлов обладают способностью растворять серу с образованием полисульфидов, или многосернистых металлов. Например, для натрия известны полисульфиды переменного состава от  $\text{Na}_2\text{S}_2$  до  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . Если к желтому раствору полисульфида приливать соляную кислоту, происходит полное разложение многосернистых металлов с образованием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}$ .

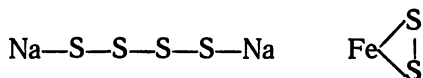


Сера выделяется в виде мелкого белого осадка, алхимики называли ее *серным молоком*. При сплавлении серы с поташом

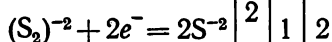
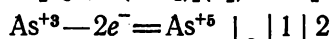
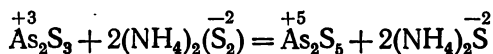


$K_2CO_3$  получается смесь полисульфидов в виде зеленовато-коричневой массы, хорошо растворимой в воде, с сильнощелочной реакцией. Этот продукт был известен еще алхимикам, которые называли его *серной печенью*.

Пирит  $FeS_2$  представляет собой природный полисульфид. Полисульфиды имеют строение, подобное пероксиду водорода, например, строение  $Na_2S_4$  и  $FeS_2$  можно изобразить формулами



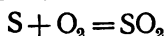
Подобно пероксиду водорода, полисульфиды являются окислителями



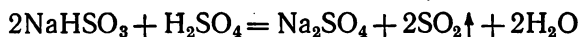
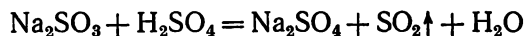
Полисульфиды применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в аналитической химии, при синтезе некоторых видов искусственного каучука.

#### 4. Диоксид серы, или сернистый ангидрид

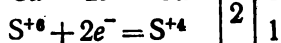
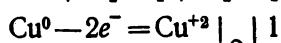
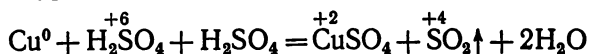
Состав диоксида серы выражается формулой  $SO_2$ . Его графическая формула  $O=S=O$ . В нем сера проявляет положительную степень окисления, равную 4. При горении серы в воздухе образуется диоксид серы:



Для получения диоксида серы в лабораторных условиях можно воспользоваться различными реакциями, более удобными, чем сжигание серы. При этом диоксид серы получают разложением сульфита или гидросульфита натрия концентрированной серной кислотой:

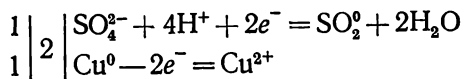
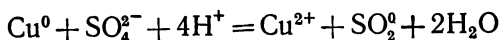


Часто для получения диоксида серы кипятят концентрированную серную кислоту с пассивными металлами (медью, ртутью, серебром) или с неметаллами: углем, серой. Например, растворение меди в концентрированной серной кислоте выражается уравнением реакции:



Одна молекула серной кислоты идет на окисление меди и образование диоксида серы, а вторая — на образование соли.

Запишем уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной серной кислотой в электронно-ионной форме:



Процесс происходит в приборе, изображенном на рис. 58. В пробирку опускают 2 г медных стружек и приливают 5 мл

концентрированной серной кислоты, закрывают пробирку пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, согнутая под прямым углом.

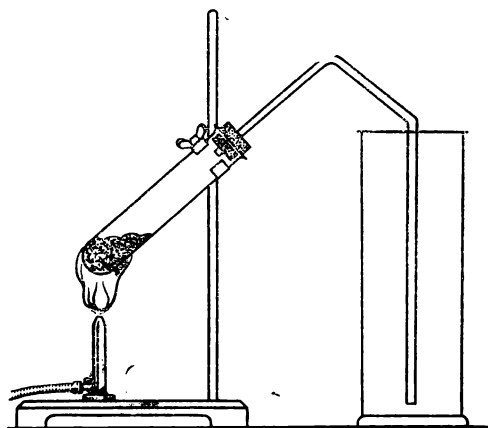
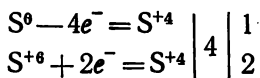
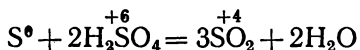


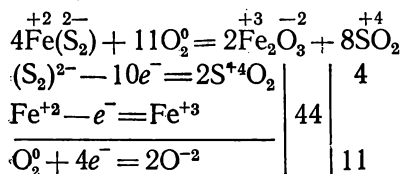
Рис. 58. Прибор для получения диоксида серы.

Пробирку нагревают до начала энергичного выделения газа. Газ собирают в приготовленный цилиндр, пробуя полноту вытеснения воздуха горячей лучиной; при наполнении цилиндра диоксидом серы лучина погаснет, так как  $\text{SO}_2$  не поддерживает горения. При кипячении серы с концентрированной серной кислотой образуется диоксид серы и вода:



В промышленных условиях диоксид серы получают путем прокаливания на воздухе (обжиг) сернистых руд, например пирита  $\text{FeS}_2$ . Пирит  $\text{Fe}(\overset{-2}{\text{S}}_2)$  представляет собой полисульфид, в котором строение иона  $(\text{S}_2)^{2-}$  подобно строению пероксида во-

дорода  $\text{H}_2(\text{O}_2)^{2-}$ . Ион  $(\text{S}_2)^{2-}$ , окисляясь до  $2\text{SO}_2^{+4}$ , теряет 10 электронов (так как 8 больше  $-2$  на 10).



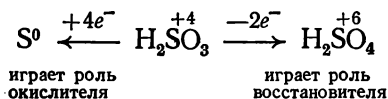
Значительные количества диоксида серы добывают из отходящих газов некоторых производств, например медеплавильных и цинковых заводов.

**Физические свойства диоксида серы.** Диоксид серы — бесцветный газ с резким удушливым запахом. 1 л газа весит  $\frac{64}{22,4} = 2,927$  г. Он более чем в 2 раза тяжелее воздуха:  $\frac{64}{29} = 2,264$ .

Серa с кислородом в диоксиде серы имеет ковалентную связь  $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{S}}::\ddot{\text{O}}:$ . Диоксид серы довольно легко сгущается в бесцветную жидкость, которая кипит при  $-10,1^\circ\text{C}$  и затвердевает в белую кристаллическую массу при  $-72,7^\circ\text{C}$ . Под давлением 2,5 атм диоксид серы сжижается, его хранят и отпускают потребителям в стальных баллонах в жидком виде. Диоксид серы ядовит, сильно разрушает слизистые оболочки, вредно действует на глаза. Растения под действием диоксида серы постепенно погибают.

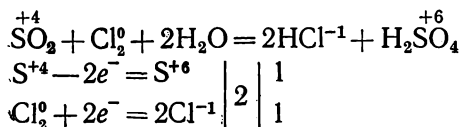
**Химические свойства диоксида серы.** Так как в  $\text{SO}_2$  сера имеет степень окисления  $+4$ , диоксид серы вступает как в реакции с дальнейшим окислением серы, так и в реакции с ее восстановлением.

Окислительные и восстановительные свойства соединений со степенью окисления серы  $+4$  можно наглядно изобразить такой схемой:

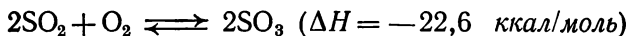


Наиболее характерным для диоксида серы являются его резко выраженные восстановительные свойства, при которых четырехзарядная сера окисляется в шестизарядную, т. е. триоксид серы или серную кислоту и ее соли.

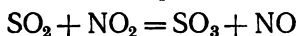
Галогены восстанавливаются диоксидом серы в галогеноводородные кислоты:



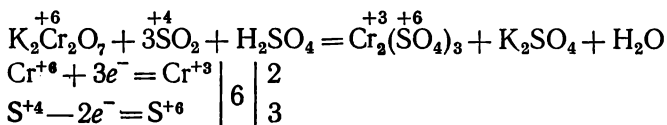
Диоксид серы при нагревании в присутствии катализатора ванадиевого ангидрида окисляется кислородом воздуха в триоксид серы:



Диоксид серы окисляется диоксидом азота в триоксид серы:

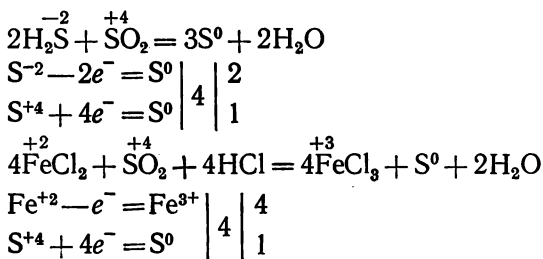


Бумага, смоченная подкисленным раствором бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , под действием диоксида серы меняет оранжевую окраску на зеленую, так как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  восстанавливается в соль со степенью окисления хрома +3:



Менее характерны реакции, при которых положительная степень окисления серы уменьшается, т. е. реакции, в которых  $\text{SO}_2$  является окислителем.

Рядом восстановителей ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) диоксид серы восстанавливается до свободной серы:  $\text{S}^{+4} + 4e^- = \text{S}^0$

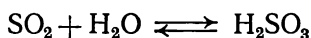


**Применение.** Диоксид серы используют для получения серной кислоты, сульфитов и гидросульфитов. В текстильной промышленности его применяют при отбеливании шерстяных и шелковых тканей, соломы и вообще тех материалов, которые не переносят белины хлором, т. е. атомарным кислородом. Атомарный кислород разрушает краситель, а  $\text{SO}_2$  с красителем образует нестойкое бесцветное соединение, которое под действием тепла и света разрушается, и краска восстанавливается.

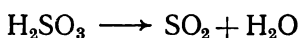
Диоксид серы — антисептик, он обладает способностью убивать микроорганизмы, плесневые грибки, поэтому его используют для консервирования плодов и овощей, а также для дезинфекции складских помещений, подвалов, винных бочек, для борьбы с чесоткой у домашних животных. При испарении жидкого диоксида серы происходит сильное понижение температуры (до  $-50^\circ\text{C}$ ), поэтому жидкий диоксид серы иногда применяют в установках для получения искусственного холода.

## 5. Сернистая кислота и ее соли

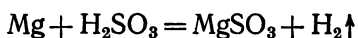
Диоксид серы хорошо растворим в воде. В 1 объеме воды при 20 °С растворяется 40 объемов SO<sub>2</sub>. Часть диоксида серы при растворении химически взаимодействует с водой, образуя сернистую кислоту:



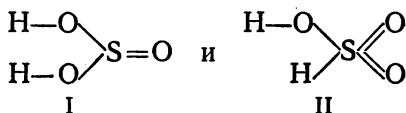
Сернистая кислота очень нестойкая. Она известна только в разбавленном водном растворе, так как уже при обыкновенной температуре распадается на диоксид серы и воду:



Эта кислота является довольно сильным электролитом, степень ее диссоциации в 0,1 н. растворе равна 34%. Непосредственно с ней реагируют только более активные металлы:

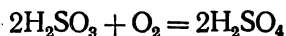


Для сернистой кислоты принимают возможность существования двух структур:



Кислоте и большинству ее средних солей отвечает первая из них, некоторым солям неактивных металлов и многим органическим производным — вторая.

Раствор сернистой кислоты, поглощая кислород воздуха, окисляется в серную кислоту. Особенно быстро идет окисление в присутствии катализаторов — следов солей двухвалентной меди или трехвалентного железа:



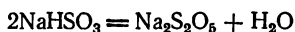
Хотя сернистая кислота не прочна, соли ее могут существовать самостоятельно.

Будучи двухосновной кислотой, сернистая кислота образует два типа солей: средние и кислые. Средние соли носят название *сернистокислых*, или *сульфитов*, а кислые — *кислых сернистокислых солей*, или *гидросульфитов*.

Сульфиты и гидросульфиты являются сильными восстановителями, поэтому их надо хранить хорошо защищенными от доступа воздуха.

Техническое применение находят сульфит натрия и гидросульфиты натрия и кальция.

Гидросульфит натрия NaHSO<sub>3</sub> устойчив только в водном растворе. В продажу поступает 36,6% раствор плотностью 1,332 г/см<sup>3</sup> с резким запахом диоксида серы. При охлаждении насыщенного раствора из него выпадают кристаллы метабисульфита натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (пиросульфит натрия).

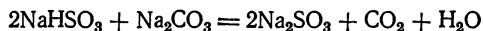


При растворении в воде метабисульфит натрия переходит в гидросульфит натрия:



Гидросульфит и пиросульфит натрия обладают одинаковыми свойствами, но пиросульфит более ценен, так как содержит больше серы.

Гидросульфит натрия при нейтрализации его содой образует сульфит натрия:



Гидросульфит натрия применяется для получения сульфита и тиосульфата натрия. Легко окисляясь,  $\text{NaHSO}_3$  является хорошим восстановителем и применяется в текстильной промышленности в качестве антихлора для удаления остатков хлора из отбеленных тканей, при этом малорастворимый хлор переходит в хорошо растворимый хлористый водород:

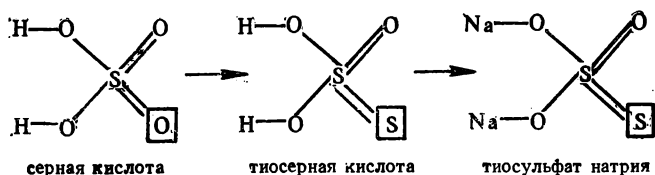


Гидросульфит натрия применяется в пищевой промышленности как консервирующее средство, в кожевенной промышленности при дублении кожи, в фармацевтической промышленности в качестве сильного восстановителя. Гидросульфит кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  применяется для извлечения клетчатки из древесины при производстве бумаги.

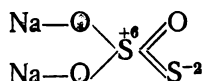
## 6. Тиосульфат натрия

Если в кислородной кислоте часть атомов кислорода или весь кислород заменить серой, то полученная кислота называется *тиокислотой*, а ее соль — *тиосолью* (от греч. «тион» — сера). Тиосерная кислота (или серноватистая кислота) в свободном состоянии не получена.

Тиосерную кислоту можно рассматривать как серную кислоту, в молекуле которой один атом кислорода замещен серой: ее натриевая соль называется *тиосульфатом натрия*:

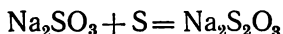


По составу тиосульфат натрия замечателен тем, что в его молекуле атомы серы имеют различную степень окисления: один атом со степенью окисления  $+6$ , а другой — со степенью окисления  $-2$ , что видно из его графической формулы:

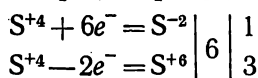
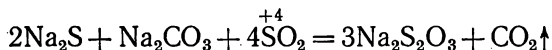


Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в промышленности получают различными способами.

1. Сульфитный способ. При кипячении водного раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с серой образуется соль тиосерной кислоты — тиосульфат натрия. Эту соль часто неправильно называют *гипосульфитом*. Реакция является окислительно-восстановительной и протекает по уравнению:

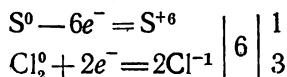
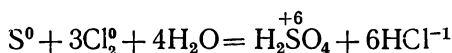
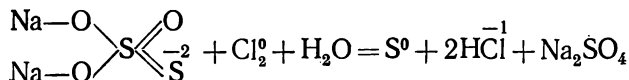


2. Сульфидный способ. Раствор сульфида натрия с содой насыщают диоксидом серы. Реакция протекает по уравнению:

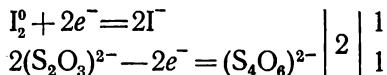
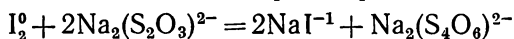


Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — белые кристаллы с температурой плавления  $48^\circ\text{C}$ .

**Химические свойства тиосульфата натрия.** Благодаря наличию в тиосульфате натрия серы со степенью окисления — 2, эта соль является восстановителем. Сильный окислитель хлор окисляет серу тиосульфата натрия со степенью окисления — 2 до элементарной серы и далее до серной кислоты, а хлор переходит в хорошо растворимый в воде хлористый водород, чем пользуются для удаления хлора из отбеленных тканей (антихлор):

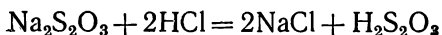


Слабый окислитель иод окисляет тиосульфат натрия до тетрагидратата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , чем пользуются для количественного определения иода в растворе. Внешним признаком реакции является обесцвечивание раствора:

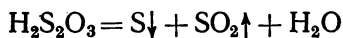


Тиосульфаты хорошо растворимы в воде, кроме  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Сильные кислоты вытесняют из тиосульфата натрия тиосерную кислоту:

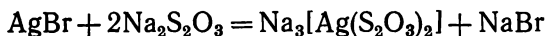


которая в момент своего образования разлагается на серу, диоксид серы и воду:

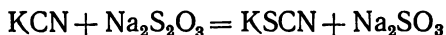


В медицине тиосульфат натрия используют для борьбы с чесоткой. Пораженное место смачивают 40% раствором тиосульфата натрия, потом 6% раствором соляной кислоты, при этом выделяется сера и диоксид серы, которые и убивают чесоточного клеща.

Тиосульфат натрия растворяет хлорид, бромид и иодид серебра, образуя растворимые комплексные соединения, поэтому его применяют в фотографии для закрепления изображений, полученных при проявлении фотопластинок и бумаги. Тиосульфат натрия растворяет бромид серебра, который оставался неизменным после проявления пластинок по уравнению реакции:



Тиосульфат натрия (Natrii thiosulfas)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  назначают как противоядие при отравлениях галогенами (хлором, бромом, иодом), цианом и синильной кислотой

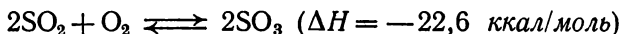


а также при отравлении соединениями мышьяка, ртути, свинца (образуются неядовитые сульфиды).

## 7. Оксид серы (VI), или триоксид серы

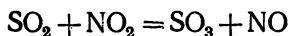
В промышленности триоксид серы  $\text{SO}_3$  (или серный ангидрид) получают двумя способами: контактным и нитрозным.

При обычных условиях непосредственное соединение диоксида серы с кислородом происходит очень медленно. Поэтому триоксид серы получают окислением диоксида серы кислородом в присутствии катализаторов, которыми служат мелкоизмельченная платина, ванадиевый ангидрид  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ванадат серебра  $\text{AgVO}_3$  при повышенной температуре, равной  $450^\circ\text{C}$ :

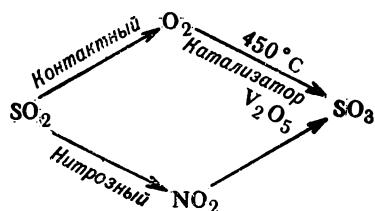


Этот способ получения триоксида серы называют *контактным*.

При окислении диоксида серы диоксидом азота получается триоксид серы:

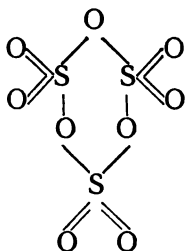


Этот способ называется *нитрозным*.

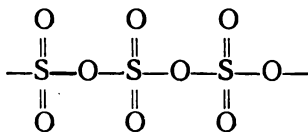




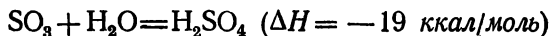
Чистый триоксид серы представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью  $1,92 \text{ г/см}^3$ , кипящую при  $44,9^\circ\text{C}$  и застывающую при  $16,8^\circ\text{C}$  в кристаллическую прозрачную массу. При этом происходит полимеризация, т. е. соединение нескольких простых молекул в одну более сложную. Для твердого триоксида серы известно несколько модификаций. Так, прозрачная кристаллическая масса называется льдовидной (летучей) модификацией — она устойчива при температуре выше  $25^\circ$  и имеет строение:



При хранении, особенно в присутствии следов влаги, это вещество видоизменяется, превращаясь в длинные шелковистые кристаллы, которые при  $50^\circ\text{C}$ , не плавясь, возгоняются. Эта модификация называется асбестовидной (не летучей) и имеет строение:



Между прочим, именно превращение в нелетучую модификацию явилось причиной неудачи при использовании немецкими войсками триоксида серы в качестве боевого дымового вещества в первой мировой войне. Обе модификации сильно гигроскопичны и дымят на воздухе. Триоксид серы — кислотный оксид и очень активно соединяется с водой с выделением значительного количества тепла; при этом образуется серная кислота:



Присоединяя грамм-молекулу воды, триоксид серы образует моногидрат, т. е. безводную серную кислоту.

Триоксид серы отлично растворяется в моногидрате, т. е. в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , этот раствор называется *олеумом*, или дымящей серной кислотой:



К жидким олеумам относят такие, которые содержат 18,5—20% свободного растворенного триоксида серы (их плотность

1,925 г/см<sup>3</sup>, они застывают при —10 °С), а также олеумы, содержащие 60—65% растворенного триоксида серы с плотностью 1,915 г/см<sup>3</sup>, застывающие при +0,8 °С. Все остальные олеумы, содержащие иное процентное содержание растворенного триоксида серы,— твердые вещества, плавящиеся значительно выше комнатной температуры, поэтому их неудобно применять в производстве.

Если олеум требуется разбавить, то его смешивают не с водой, а с разбавленной серной кислотой. При этом триоксид серы, растворенный в концентрированной серной кислоте, соединяется с водой, имеющейся в разбавленной серной кислоте:



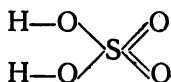
Триоксид серы сильный окислитель: при соприкосновении с ним фосфор воспламеняется, из иодида калия выделяется свободный иод. Триоксид серы следует хранить в запаянной стеклянной посуде, так как он быстро разъедает пробки, как корковые, так и каучуковые.

## 8. Серная кислота

Химическое соединение триоксида серы с водой называется серной кислотой:



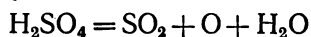
Ее молекулярный вес равен 98. Структурная формула серной кислоты:



Различают следующие сорта серной кислоты:

- 1) башенная кислота (75—76% раствор);
- 2) купоросное масло (95,2—96% раствор);
- 3) олеум — раствор свободного триоксида серы в моногидрате.

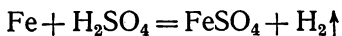
Химически чистая серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, застывает в кристаллическую массу при +10,4 °С. Раствор с концентрацией 98,3% кипит без изменения состава при 338 °С. Полностью разлагается при температуре 440 °С на диоксид серы, атомарный кислород и воду:



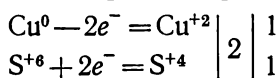
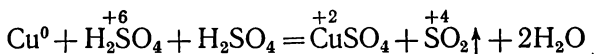
Сравнительно невысокие температуры плавления и кипения серной кислоты, а также ее большая растворимость в воде объясняются полярностью ее молекул.

**Химические свойства серной кислоты.** 1. Отношение к простым веществам. Взаимодействие серной кислоты с

металлами зависит от ее концентрации, активности металла и температуры. В *разбавленной* серной кислоте растворяются металлы, стоящие в ряду активности левее водорода. Они вытесняют из серной кислоты водород:

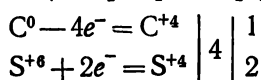
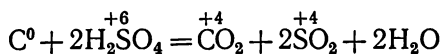


В *концентрированной* серной кислоте при кипячении растворяются металлы, стоящие в ряду активности правее водорода (Cu, Hg, Ag), но водород при этом не выделяется, а образуется сульфат, диоксид серы и вода:

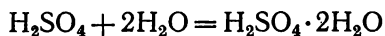


Окислительные свойства серы со степенью окисления +6 проявляются только в том случае, когда взята концентрированная серная кислота. Она окисляет при нагревании почти все металлы, но водород при этом не выделяется, так как окисление производится недиссоциированными молекулами серной кислоты. На холоду в концентрированной серной кислоте (выше 93%) железо, алюминий и хром не растворяются. Это явление называется *пассивированием металлов* и объясняется образованием на поверхности металла не растворяющейся в кислоте пленки его оксида.

При кипячении концентрированная серная кислота окисляет неметаллы, серу, углерод до диоксида серы и диоксида углерода, сама кислота восстанавливается до диоксида серы:



2. Отношение серной кислоты к сложным веществам. Серная кислота, растворяясь в воде, вступает с ней в химическую реакцию, образуя гидраты различного состава ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) с выделением тепла:



При разбавлении кислоты водой следует придерживаться правила: лить тяжелую жидкость (кислоту) в легкую жидкость (воду) при постоянном перемешивании раствора. При вливании кислоты в воду выделяющееся тепло нагревает все количество воды и благодаря ее большой теплоемкости разогревание происходит постепенно. Если же вливать воду в кислоту, то, так как вода легче кислоты, разогревание будет происходить в том месте, где вода смешивается с кислотой. Раствор в этом месте

может нагреться до кипения, а образующийся пар — вызвать разбрызгивание кислоты из сосуда (рис. 59).

Серная кислота — сильное водоотнимающее средство. На этом основано применение ее для сушки газов. С этой целью газы, содержащие влагу, промывают концентрированной серной кислотой; в лабораториях этот процесс ведут в поглотительных склянках, а в производственных условиях — в специальных башнях, орошаемых серной кислотой.

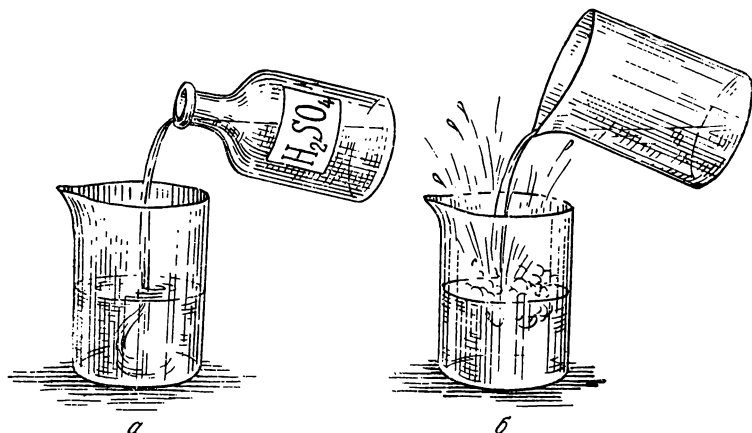
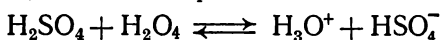


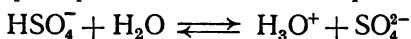
Рис. 59. Разбавление серной кислоты водой.

*а* — правильно; *б* — неправильно.

В воде серная кислота диссоциирует на ионы. Степень ее диссоциации в 0,1 н. растворе 58%. Она диссоциирует ступенчато, главным образом на ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ :



Вторая фаза диссоциации выражена слабо:



Концентрированная серная кислота отнимает элементы воды от органических веществ и обугливает их. Особенно сильному обугливанню подвергаются органические вещества, относящиеся к классу углеводов, например сахар  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

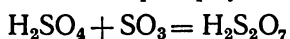
В молекулах этих веществ водород и кислород находятся в таких же весовых отношениях, как и в воде. Поэтому концентрированная серная кислота отнимает элементы воды (водород и кислород), а углерод выделяется в виде угля. Это наглядно демонстрируется приливанием концентрированной серной кислоты к сахарному сиропу в стеклянном стакане. Для опыта берут 30 г измельченного сахара, смачивают водой и добавляют 26 мл концентрированной серной кислоты в стеклянном стаканчике

емкостью 100 мл. При добавлении серной кислоты происходит ее гидратация, протекающая с выделением большого количества тепла, при 90—100 °С реакция идет быстрее. Серная кислота обугливает сахар. Избыток серной кислоты реагирует с углем, при этом выделяющиеся газы (диоксид серы, диоксид углерода и пары воды) делают угольную массу пористой и выталкивают ее из стакана.

Концентрированная серная кислота требует осторожного обращения, при попадании на кожу она вызывает сильные ожоги, поэтому необходимо удалить основную массу ее сухой тряпкой и лишь затем пораженное место обмыть сразу большим количеством воды. Затем пострадавшее место смачивают разбавленным раствором аммиака или соды и вновь промывают водой.

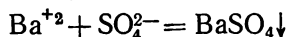
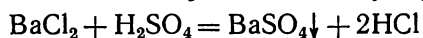
Концентрированная серная кислота способствует реакциям отщепления воды от органических соединений; разбавленные растворы ее, наоборот, способствуют присоединению воды к органическим соединениям. Так, клетчатка при соприкосновении с разбавленной кислотой вместо того, чтобы обугливаться, наоборот, присоединяет воду и превращается в хрупкую, легко крошащуюся гидроцеллюлозу; этим объясняется появление дыр на хлопчатобумажной одежде в местах, куда попали брызги разбавленной серной кислоты. Спасти одежду от порчи можно лишь путем немедленной нейтрализации кислоты аммиаком или содой.

Серная кислота взаимодействует с основными и амфотерными оксидами; кроме того, серная кислота может растворять значительные количества триоксида серы с образованием олеумов. Моногидрат с триоксидом серы в молекулярном соотношении образует индивидуальное вещество, плавящееся при +36 °С — пирсерную кислоту:



Концентрированная серная кислота в смеси с концентрированной азотной кислотой образуют *нитрующую смесь* (подробнее об этом см. стр. 336).

Взаимодействие серной кислоты с хлоридом бария является качественной реакцией на сульфат-ион



Образующийся сульфат бария — белый кристаллический осадок, не растворимый ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах.

**Применение серной кислоты.** Серная кислота по широкому и разнообразному применению стоит на первом месте среди кислот. Она необходима для получения минеральных кислот, солей и минеральных удобрений, производство которых составля-

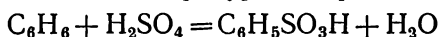
ет так называемую основную химическую промышленность. Применяют серную кислоту и для изготовления ценных удобрений, например сульфата аммония, суперфосфата и др.

Серная кислота используется в металлургии для получения цветных металлов, в машиностроении — для травления металлов, в нефтеперерабатывающей промышленности — для очистки нефтепродуктов: бензина, керосина и смазочных масел. Она необходима при изготовлении многих взрывчатых веществ (бездымного пороха, тротила, нитроглицерина и ряда других), искусственного волокна, пластических масс, красок, лекарственных веществ, в кожевенной, парфюмерной и в других отраслях промышленности.

Будучи кислотой сильной и нелетучей, серная кислота применяется для получения других кислот: соляной, плавиковой, фосфорной и др. Умеренно концентрированная кислота (72—75%) применяется для приготовления пергаментной бумаги, а серная кислота плотностью 1,15—1,25 г/см<sup>3</sup> (обладающая наибольшей электропроводностью) применяется для наполнения свинцовых аккумуляторов.

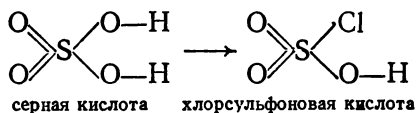
В 1811 г. русский ученый К. С. Кирхгоф установил, что серная кислота ускоряет процесс осахаривания крахмала.

Серная кислота применяется для сульфирования органических соединений, например с бензолом она реагирует при повышенной температуре с образованием бензосульфокислоты:

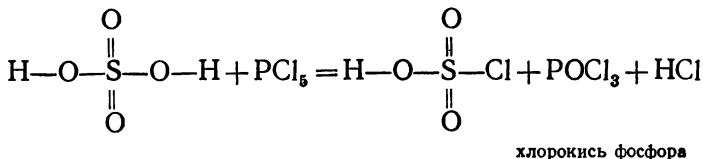


## 9. Хлорсульфоновая кислота

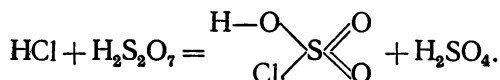
Вещества, представляющие собой продукты замещения гидроксильных групп в кислородных кислотах на галоген и дающие при взаимодействии с водой смесь галогеноводородной и кислородной кислот, называются галогенангидридами кислот. Продуктом замещения одной гидроксильной группы в серной кислоте на хлор является неполный хлорангидрид серной кислоты — хлорсульфоновая кислота  $\text{HOSO}_2\text{Cl}$  или  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Строение ее выражается следующей формулой:



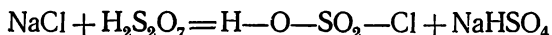
В лабораториях хлорсульфоновую кислоту получают действием пентахлорида фосфора  $\text{PCl}_5$  на моногидрат:



В промышленности хлорсульфоновая кислота получается в результате взаимодействия сухого хлористого водорода с триоксидом серы, растворенным в олеуме, по уравнению



или отгонкой из смеси сухой поваренной соли с олеумом:

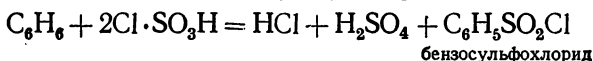


Хлорсульфоновая кислота представляет собой тяжелую (плотность 1,8 г/см<sup>3</sup>) жидкость с резким запахом, дымящую во влажном воздухе вследствие гидролиза парами воды на HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



На этом свойстве основано применение ее в качестве дымообразователя. Хлорсульфоновая кислота кипит при 156 °С, застывает при — 80 °С.

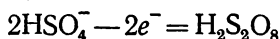
В органических синтезах хлорсульфоновая кислота применяется для получения сульфохлоридов:



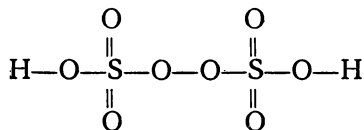
Стандартная хлорсульфоновая кислота содержит 92% HOSO<sub>2</sub>Cl и 8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, не действует на железо, вследствие чего хранится и транспортируется в стальных бочках и цистернах.

## 10. Надсерная кислота и ее соли — персульфаты

При электролизе 50% раствора серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде — анион HSO<sub>4</sub><sup>−</sup>, теряя свои заряды, они соединяются попарно и образуют *надсерную кислоту* H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:

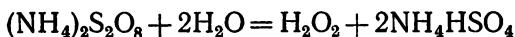


Строение надсерной кислоты выражается структурной формулой

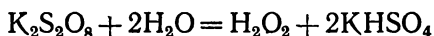


Изучением надкислот много занимался проф. Л. В. Писаржевский. Надкислоты, благодаря наличию в их молекулах перекисной цепочки, обладают сильными окислительными свойствами. Соли надсерной кислоты называются *персульфатами*. Из них наибольшее значение имеют персульфаты калия K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> — белые кристаллические вещества.

Калиевая соль на воздухе устойчива, а  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  гигроскопична и слеживается во влажном воздухе. Персульфат аммония более растворим, чем персульфат калия (соответственно 58 и 1,8 г в 100 г воды при  $0^\circ\text{C}$ ). Обе соли в водных растворах медленно гидролизуются при комнатной температуре с образованием пероксида водорода:



Персульфат калия в больших количествах расходуется для получения пероксида водорода. При отгонке водой подкисленного раствора персульфата калия получается пероксид водорода:

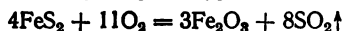


Персульфаты широко применяются для отбеливания жиров и мыл, окисления красителей.

## 11. Производство серной кислоты

Производство серной кислоты состоит из трех основных процессов:

- 1) получения диоксида серы;
  - 2) окисления его в триоксид серы
  - 3) химического соединения триоксида серы с водой или поглощения триоксида серы концентрированной серной кислотой с образованием олеума.
- Исходным сырьем для получения диоксида серы служит железный колчедан (пирит)  $\text{FeS}_2$ , содержащий 46,54% Fe и 52,46% S, или сера. При обжиге пирита в колчеданных печах при доступе воздуха и температуре около  $850^\circ\text{C}$  получается печной газ, содержащий от 7 до 13%  $\text{SO}_2$ . Реакция выражается суммарным уравнением:



Выделяющегося тепла вполне достаточно для сжигания колчедана без подвода тепла извне. Поэтому топливо требуется только при пуске колчеданной печи.

В последнее время в СССР все в большей мере в производство серной кислоты вовлекаются отходящие серосодержащие газы предприятий цветной и черной металлургии коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, в 1970 г. серную кислоту получали из колчедана (42,2%), из серы (19,5%), из сероводорода и прочих газов (10,3%) и из отходящих газов цветной металлургии (28%).

Например, при выплавке 1 т меди образуется 7,5 т диоксида серы, из которого можно получить более 10 т серной кислоты.

Необходимость все большей утилизации отходящих серосодержащих газов цветной металлургии и сероводорода нефтеперерабатывающих заводов диктуется не только экономическими, но и санитарно-гигиеническими соображениями — уменьшением вредных выбросов в атмосферу.

**Контактный способ** основан на присоединении кислорода к диоксиду серы в присутствии катализатора.

Катализатор ослабляет связи между атомами внутри молекулы, при этом реакции между веществами протекают при меньших затратах энергии и гораздо быстрее.

Диоксид серы очищают от пыли, пропуская через электрофильтр, промывают и высушивают, пропуская в промывных башнях через разбавленную и концентрированную серную кислоту. Пыль и примеси ртути, фосфора и мышьяка, оседая на поверхности катализатора, снижают его активность,



отравляют его и забивают промежутки между зернами катализатора, что препятствует движению газа через слой катализатора. Если же на контакт поступает влажный газ, то серная кислота образуется непосредственно в контактном аппарате. Взаимодействуя с компонентами, входящими в состав ванадиевого катализатора, она переводит их в сульфаты, вследствие чего катализатор теряет активность и механическую прочность.

Очищенная и осушенная газовая смесь диоксида серы и кислорода воздуха попутно подогревается в теплообменнике идущими навстречу газам и поступает в контактный аппарат, представляющий собой стальной цилиндр, внутри которого находятся решетчатые полки. На полках помещается катализатор. Раньше в качестве катализатора применяли платину, теперь вместо платины используют ванадиевый ангидрид  $V_2O_5$  и некоторые другие соли ва-

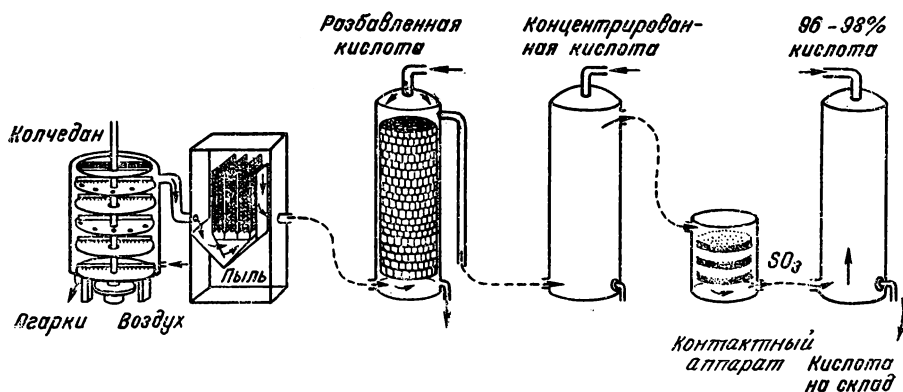


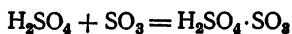
Рис. 60. Схема производства серной кислоты по контактному способу.

надия. Ванадиевые катализаторы внедрены в СССР на основе работ Г. Борескова и других отечественных ученых. Ванадиевые катализаторы несколько уступают платине по активности, но они гораздо дешевле и не так легко отравляются, что позволяет значительно упростить очистку диоксида серы.

В контактном аппарате получается триоксид серы по реакции:



Температуру в контактном аппарате поддерживают около  $450^\circ\text{C}$ , при этом степень превращения  $SO_2$  в  $SO_3$  достигает 95—97% (при температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  активность ванадиевых катализаторов резко падает в связи с образованием сульфатов, при температуре выше  $600\text{--}620^\circ\text{C}$  ванадиевые катализаторы термически нестойки и разлагается триоксид серы). Затем  $SO_3$  в абсорбционных башнях по принципу противотока поглощается концентрированной серной кислотой, и получается жидкий олеум, содержащий 18,5—20% или 60—65% растворенного свободного серного ангидрида в моногидрате:



Серная кислота, полученная по контактному способу, свободна от всяких примесей благодаря предварительной тщательной очистке газов. Схема производства серной кислоты по контактному способу представлена на рис. 60.

В настоящее время наша страна имеет ряд новых мощных технически совершенных сернокислотных заводов. По производству серной кислоты СССР занимает одно из первых мест в мире.

## 12. Соли серной кислоты

Двухосновная серная кислота образует два типа солей: средние и кислые. Средние соли серной кислоты называются *сульфатами*, а кислые — *гидросульфатами*. Образование кислых и средних солей зависит от условий протекания реакции и от весовых количеств реагирующих веществ.

Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде, исключение составляют  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ .

В зависимости от активности металла сульфаты могут разлагаться при различной температуре. Сульфаты активных металлов (K, Na, Ba, Ca) разлагаются при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$ , например:



Сульфаты менее активных металлов (Cu, Fe, Al) разлагаются при низких температурах (порядка  $600^\circ\text{C}$ ) на оксиды металлов и триоксид серы, например:



Практическое значение имеют следующие соли серной кислоты.

**Сульфат натрия, или глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Natrii sulfas)** в виде минерала *мирабилита* образует в заливе Кара-Богаз-Гол богатейшие залежи. Белые кристаллы легко выветриваются на воздухе с образованием аморфного порошка. Экспедициями, возглавляемыми акад. Н. С. Курнаковым, изучены условия выпадения глауберовой соли и ее промышленное использование. В 1640 г. немецкий врач и химик Глаубер впервые получил эту соль и назвал ее удивительной, или чудесной солью (*Sal mirabile*), потому что она обладает слабительным и мочегонным действием, а при сплавлении с углем растворяет его. В медицине глауберова соль применяется как слабительное средство (при отравлениях солями свинца и бария). В 1762 г. русский ученый акад. Лаксман предложил применять безводную соль вместо соды в стекольном производстве.

**Сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$**  встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ангидрита  $\text{CaSO}_4$ . При нагревании гипса от  $150^\circ$  до  $170^\circ\text{C}$  две молекулы гипса теряют три молекулы воды и получается полуводный, так называемый жженный гипс, или *алебастр*  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :



При замешивании алебаstra с водой в тестообразную массу он через некоторое время присоединяет воду и снова становится двуводным  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при этом масса затвердевает. Этим свойством алебаstra пользуются, применяя его в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков, для изготовления гипсовых отливок и повязок при переломах.

Способность алебаstra затвердевать при добавлении к нему воды подтверждается следующим опытом. В фарфоровой чашке замешивают на каждые 10 частей алебаstra 5 частей воды, смесь затвердевает в течение 10 минут.

При нагревании гипса выше 170 °С он теряет всю воду, и получается «мертвый гипс», который при замешивании с водой не затвердевает.

Гипс применяют в сельском хозяйстве как удобрение.

Гипс жженный (*Calcium sulfuricum ustum*) применяют в медицине для повязок при переломах, а также как водоотнимающее средство в виде присыпок.

**Сульфат магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , горькая соль** (*Magnesii sulfas*), применяется в медицине как слабительное (15—30 г) как обезболивающее и наркотическое при обезболивании родов, при гипертонии, при отравлении солями бария и свинца.

**Сульфат бария  $BaSO_4$**  — белый рыхлый порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде, разведенных кислотах, щелочах, органических растворителях. Применяется внутрь в качестве контрастного средства при рентгенологическом исследовании желудка и кишечника (*Barii sulfas pro roentgeno*).

**Купоросы.** Купоросами называются сульфаты меди, цинка, железа и никеля, содержащие кристаллизационную воду.

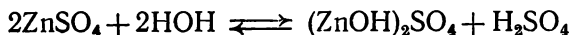
**Медный купорос** (*Cupri sulfas*)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  — синий камень, применяется для получения чистой электролитической меди, для покрытия других металлов медью; в производстве голубых и синих красок и вязкого шелка. Смешением растворов медного купороса с известковым молоком готовят бордосскую жидкость — очень распространенное средство для борьбы с болезнями растений. Одноводный гидрат  $CuSO_4 \cdot H_2O$  — тонкий сероватый порошок — применяется для сухого протравливания посевного материала против головни.

В медицине  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  применяется как антисептическое и вяжущее средство в глазной практике. Иногда сульфат меди (II) применяют внутрь как рвотное средство (10—30 мл 1% раствора). Высший однократный прием как рвотного — 0,5 г.

**Цинковый купорос** (*Zinci sulfas*)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  — бесцветные прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок вяжущего вкуса, без запаха. Очень легко растворим в воде, нерастворим в спирте. Водные растворы имеют кислую реакцию.

Применяют цинковый купорос как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах (глазные капли — 0,1—0,25—0,5%), при хроническом катаральном ларингите (смазывание или пульверизация 0,25—0,5% раствором). Редко назначают внутрь как рвотное (0,1—0,3 г на прием).

Цинковый купорос применяют при протравном крашении ткани (ситцев):



Образующаяся основная соль пропитывает волокна ткани и прочно удерживает краситель.

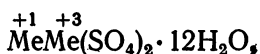
Цинковый купорос применяют в гальванотехнике. Водный раствор его используют для пропитки дерева против гниения (консервирование), для получения белой масляной краски — литопона.

**Сульфат железа (II)**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Ferri (II) sulfas) или железный купорос — светло-зеленые кристаллы. Применяется в борьбе с сельскохозяйственными вредителями и болезнями растений, при крашении тканей как протрава, для консервирования дерева, для приготовления чернил, в фотографии.

Железо входит в состав гемоглобина, различных ферментов, находящихся в печени и селезенке. Железо стимулирует функцию кроветворных органов. Применяют препараты железа для лечения гипохромных (железодефицитных) анемий различной этиологии.

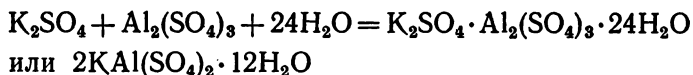
**Квасцы.** Квасцами называют группу солей серной кислоты, содержащих два разных металла, из которых один со степенью окисления +1, а другой +3 (двойные соли).

Состав квасцов можно выразить общей формулой:

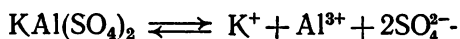


где  $\overset{+1}{\text{Me}}$  — металл в степени окисления +1:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  или одновалентная группа аммония  $\text{NH}_4^+$ .  $\overset{+3}{\text{Me}}$  — металл в степени окисления +3:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Например:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — алюмо-калиевые квасцы,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — хромо-калиевые квасцы,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — железо-аммониевые квасцы.

Квасцы могут быть получены при совместной кристаллизации концентрированных растворов двух солей:



Квасцы как двойные соли могут существовать только в твердом виде. При растворении в воде они распадаются на отдельные ионы:



Различные квасцы образуют кристаллы одинаковой формы. Явление, состоящее в том, что вещества, близкие по своей химической природе, хотя и различные по составу, обладают сходным строением кристаллов, носит название *изоморфизма*. К изоморфным веществам относятся, например, кристаллы медного и железного купоросов, кристаллы  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , изоморфны алюмо-калиевые и хромо-калиевые квасцы и т. д.

**Квасцы алюмо-калиевые (Alumen)**  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  применяют наружно в качестве вяжущего средства в водных растворах (0,5—1%) для полоскания, промывания, примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Применяют также в виде карандашей для прижигания при трахоме и как кровоостанавливающее средство при порезах.

**Хромо-калиевые квасцы**  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  используют в кожевенной промышленности для дубления кожи. Кожа, обработанная растворами этих веществ, не набухает в воде и обладает большей твердостью и сопротивлением износу.

**Железо-аммониевые квасцы**  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  применяются в аналитической химии.

**Пример.** Серная кислота образует гидрат. Определить формулу гидрата, если содержание в нем серной кислоты составляет 57,6%.

**Решение.** 1) Молекулярный вес гидрата ( $x$ ) находим из пропорции:

$$x : M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100\% : \% \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$x : 98 = 100 : 57,6;$$

$$x = \frac{98 \cdot 100}{57,6} = 170 \text{ у. е.}$$

2) Вычислим, сколько воды содержится в гидрате, если его молекулярный вес равен 170 у. е.:

$$170 - 98 = 72 \text{ у. е.}$$

3) Скольким молекулам воды соответствуют 72 у. е.?

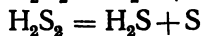
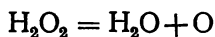
$$\frac{72}{18} = 4.$$

Отсюда формула гидрата:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### 13. Обзор неметаллов VI группы

**Водородные соединения элементов VI группы.** Как кислород, так и сера и их более тяжелые аналоги — селен и теллур — образуют по меньшей мере по два различных водородных соединения общей формулы  $\text{H}_2\text{R}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ) и  $\text{H}_2\text{R}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ).

Соединения последнего типа, к которым относится пероксид водорода, нестойки и являются сильными окислителями благодаря способности разлагаться с образованием активных неметаллов в атомарном состоянии (см. стр. 187):

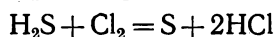
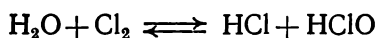


При образовании водородных соединений с увеличением порядковых номеров и радиусов атомов в группе (от O до Te) уменьшается электроотрицательность и увеличивается разность в эквивалентах соединяющихся элементов, т. е. количество теп-

ла, приходящееся на 1 вес ч. эквивалента, уменьшается, в связи с чем уменьшается устойчивость водородных соединений по отношению к нагреванию.

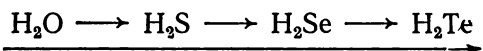
Водородные соединения неметаллов VI группы (кроме воды) малополярные вещества; они являются газообразными веществами, обладают тошнотворным запахом и малой растворимостью в воде.

Водородные соединения, благодаря наличию в их составе элементов с низшей степенью окисления ( $R^{2-}$ ) обладают восстановительной способностью. Чем легче разлагается водородное соединение  $H_2R$ , тем больше его восстановительная активность. Поэтому восстановительная способность растет от  $H_2S$  к  $H_2Se$  и  $H_2Te$ , т. е. от более устойчивых к менее устойчивым веществам. Так, свободный хлор очень медленно окисляет воду, но быстро и необратимо окисляет сероводород



Следовательно,  $H_2S$  и  $H_2Te$  — сильные восстановители. Растворы  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  в воде обладают свойствами слабых кислот, причем сила их в приведенном ряду растет слева направо, т. е. аналогично ряду галогеноводородных кислот. Так как полярность связи  $H-R$  среди элементов одного периода достигает своего максимума у галогенов, все двухосновные бескислородные кислоты серы, селена и теллура слабее соответствующих галогеноводородных кислот.

Важнейшие свойства водородных соединений элементов VI группы можно проиллюстрировать следующей схемой

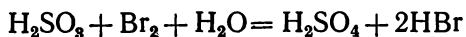
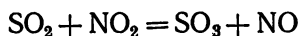


уменьшение прочности;  
усиление восстановительной способности;  
усиление кислотных свойств.

**Кислородные соединения элементов VI группы.** Сера, селен, и теллур образуют по два окисла общей формулы  $RO_2(SO_2, SeO_2)$  и  $RO_3(SO_3$  и  $TeO_3)$ , соответствующие степеням окисления +4 и +6. Оксиды обоих типов обладают кислотными свойствами. Так, оксиды серы называются сернистым  $SO_2$  и серным  $SO_3$  ангидридами или соответственно диоксидом и триоксидом серы. Соответствующие им кислоты сернистая  $H_2SO_3$  и серная  $H_2SO_4$  резко отличаются по свойствам. Сернистая кислота легко распадается на ангидрид и воду при нормальных условиях и сравнительно мало распадается на ионы. Это вызвано тем, что в сернистой кислоте меньше кислорода, чем в серной кислоте и серная кислота более полярное вещество. Поэтому серная кислота устойчива в водных растворах и распадается с выделением воды при температуре выше  $300^\circ C$ . Ее степень дис-

социации выше, чем у сернистой кислоты (соответственно, 58% и 34%).

Диоксиду серы, сернистой кислоте и сульфитам присущи в основном восстановительные свойства



Концентрированная серная кислота, наоборот, обладает окислительными свойствами. В ней сера имеет заверченный энергетический уровень, так как все шесть валентных электронов отданы. Именно поэтому она способна при кипячении растворять металлы, стоящие в ряду активности правее водорода, например медь



Таблица 31

Обзор элементов группы серы

Свойства	O	S	Se	Te
Порядковый номер	8	16	34	52
Радиус атома, Å	0,66	1,04	1,16	1,43
Электроотрицательность	3,5	2,6	2,48	2,01
Отрицательная степень окисления	—2	—2	—2	—2
Положительная степень окисления	+2, +4, +6	+2, +4, +6	+2, +4, +6	+2, +4, +6
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,2 (жидк)	2,06	4,8	6,24
T <sub>кип</sub> , °C	—183	444,5	683	1390
Реакция с водородом	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (при нагревании со взрывом)	$\text{H}_2 + \text{S} \xrightleftharpoons{310^\circ} \text{H}_2\text{S}$	$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{FeCl}_2$	
Увеличение восстановительной активности	От H <sub>2</sub> S к H <sub>2</sub> Te			
Гидролиз солей	$\text{Na}_2\text{Э} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NaHЭ} + \text{NaOH};$ $\text{Э}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HЭ}^- + \text{OH}^-$			
Кислородные кислоты		$\text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ сильные кислоты	$\text{H}_2\text{SeO}_3$ — слабая кислота $\text{H}_2\text{SeO}_4$ — сильная кислота	$\text{H}_6\text{TeO}_3$ $\text{H}_6\text{TeO}_8$ — слабые кислоты
Окислительно-восстановительные свойства кислородных кислот		$\text{H}_2\text{SO}_3$ — восстановитель $\text{H}_2\text{SO}_4$ — окислитель	$\text{H}_2\text{SeO}_3$ — окислитель $\text{H}_2\text{SeO}_4$ — сильный окислитель	$\text{H}_2\text{TeO}_3$ — окислитель

По сравнению с галогенами неметаллический характер элементов VI группы несколько ослаблен в связи с увеличением радиусов атомов (см. табл. 31). Так, их водородные соединения менее полярны и менее прочны, чем соответствующие галогеноводороды; наоборот, кислородные соединения элементов VI группы более прочны, чем соответствующие галогенидные соединения, и не обладают сильным окислительным характером. Окислительная активность падает при переходе от кислорода к тяжелым элементам  $\text{Se} \longrightarrow \text{Te} \longrightarrow \text{Po}$ , в полном соответствии с увеличением радиусов атомов и усилением металлическости. Если кислород способен реагировать с подавляющим большинством элементов при тех или иных условиях, то селен и теллур — лишь с весьма немногими наиболее активными металлами и неметаллами.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Как образуется сера в природе? Напишите уравнения этих реакций.
2. Чем является сероводород в химическом отношении? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
3. Приведите примеры, где диоксид серы является восстановителем и окислителем.
4. Как получить диоксид серы, имея серу и концентрированную серную кислоту?
5. В чем отличие между отбеливанием хлором и диоксидом серы?
6. Какое строение и применение имеет тиосульфат натрия? Приведите соответствующие уравнения реакций.
7. В чем отличие олеума от пирсерной кислоты?
8. Что называется моногидратом, купоросным маслом, олеумом, хлорсульфоновой кислотой и как следует смешивать их с водой?
9. Запишите химические уравнения реакций взаимодействия серной кислоты разной концентрации с металлами.
10. В пробирке смешаны растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Как доказать, что в пробирке находятся соли соляной и серной кислот? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной форме.
11. К 62 г 5% раствора сульфата меди (II) прибавлено 31,2 г 20% раствора хлорида бария. Раствор отфильтрован. Сколько и каких веществ содержится в растворе?



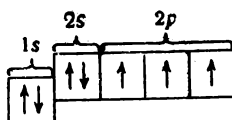
## ГЛАВА XIII

### АЗОТ

#### 1. Азот

Химический знак . . . . .	N
Латинское название . . . . .	Nitrogenium
Атомный вес . . . . .	14,007
Положение в периодической системе	2-й период, V группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,03
весовых % . . . . .	0,04

Электронная структура атома . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	0,71
Электроотрицательность . . . . .	3,07
Степени окисления . . . . .	-3, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Плотность жидкого азота, г/см <sup>3</sup> . . .	0,81
$T_{пл}$ , °C . . . . .	-210
$T_{кип}$ , °C . . . . .	-195,8
Растворимость в воде при 20 °C в 100 объемах воды . . . . .	1,54 объема
Окраска баллонов с азотом . . . . .	Черная, на верхней части — коричневая полоса и надпись: «Азот» (желтым)

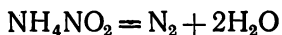
Азот открыт в 1772 г. шотландским химиком Д. Резерфордом. Он широко распространен в природе как в свободном состоянии, так и в виде соединений. В земной коре его содержится 0,03 ат.%. Наибольшая часть ( $4 \cdot 10^{15} т$ ) свободного азота входит в состав атмосферы и составляет 78% ее по объему, или 75% по весу. В почве всегда содержится связанный азот, но в очень малых количествах (до 1 кг на 1 т почвы). Большая часть связанного азота входит в состав органических соединений, непосредственно недоступных для растений. Лишь постепенно, в результате деятельности бактерий органические соединения азота превращаются в минеральные — аммонийные соли, соли азотной и азотистой кислот. В результате отмирания растений и тления их остатков образуются более простые соединения азота, чем белок. Эти соединения при благоприятных условиях, главным образом при отсутствии влаги, могут накапливаться в месте своего образования. Именно из морских водорослей образовались залежи чилийской селитры  $NaNO_3$ , открытые в 1821 г.

Минеральный азот усваивается растениями и входит в состав растительных белков. Животные не могут использовать азот ни в свободном состоянии, ни в виде минеральных соединений. Они получают белковые вещества от растений.

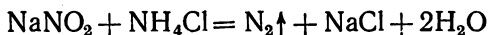
В организме животных содержание азота колеблется от 1 до 10%. В шерсти и рогах количество азота достигает 15%. Азот составляет приблизительно 3% веса человеческого тела. Человеческий организм получает азот не из воздуха, а из азотсодержащей пищи. Длительное безбелковое питание ведет к неизбежной смерти. Взрослый человек, занимающийся умственным трудом, должен получать белка в сутки около 100 г, а человек, занимающийся физическим трудом, — примерно около 130—150 г. Это количество белка содержится в пище человека, принимаемой им при нормальном питании.

Из белковых веществ построены такие важные части клеток, как протоплазма и ядро. Без белка нет жизни, а без азота нет белка.

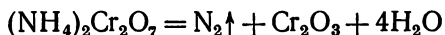
**Получение азота.** В лабораториях азот получают различными способами. Получение азота разложением сухого нитрита аммония сопровождается взрывом и протекает по уравнению:



Поэтому пользуются насыщенными растворами нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании. Вследствие обратимости реакции образуются небольшие порции  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , и проведение опыта становится совершенно безопасным:



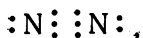
При разложении кристаллов бихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  бурно выделяется азот:



В промышленности азот получают из воздуха. Кристаллическая решетка азота молекулярная, но взаимное притяжение его молекул настолько слабо, что он сжижается и кристаллизуется лишь при очень низких температурах. Температура кипения жидкого азота ниже, чем у жидкого кислорода, поэтому при испарении жидкого воздуха сначала из него удаляется преимущественно азот. Это используют в технике для выделения из воздуха азота и кислорода. Кроме указанного способа, азот получают из топочных газов.

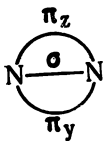
**Физические свойства азота.** В чистом виде азот представляет собой бесцветный газ, лишенный запаха. При нормальных условиях 1 л азота весит  $\frac{28}{22,4} = 1,2506$  г. Азот немного легче воздуха:  $\frac{28}{29} = 0,9673$ .

Молекула азота двухатомна, имеет ковалентную связь, неполярна:

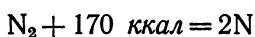


поэтому для азота характерны низкие температуры кипения ( $-195,8^{\circ}\text{C}$ ), застывания ( $-210^{\circ}\text{C}$ ) и малая растворимость в воде.

**Химические свойства азота.** При обычных условиях азот весьма инертен, что объясняется структурой его молекулы с одной  $\sigma$ -связью и двумя  $\pi$ -связями:

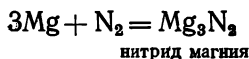


Для разрыва этих ковалентных связей необходимо затратить большое количество энергии:

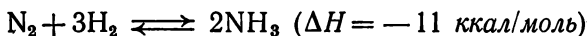


У азота электроотрицательность меньше, чем у фтора и кислорода, в связи с чем по отношению к этим элементам он выступает в качестве электроположительного элемента, в соединениях же с остальными элементами он проявляет отрицательную степень окисления. При высокой температуре азот непосредственно соединяется с водородом, образуя соединения, в которых степень окисления азота равна  $-3$ , и с кислородом, где он проявляет положительную степень окисления.

Отношение азота к простым веществам. При нагревании азот взаимодействует с некоторыми металлами: литием, магнием, кальцием, титаном. При этом образуются нитриды



При высокой температуре и высоком давлении в присутствии катализатора азот непосредственно соединяется с водородом с образованием аммиака:



При температуре вольтовой дуги азот с кислородом образует эндотермическое вещество — оксид азота (II). При быстром охлаждении газовой смеси до  $1100^{\circ}\text{C}$  остается неразложившейся около 1% оксида азота (II):

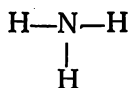


**Применение азота.** Азот применяют главным образом для синтеза аммиака  $\text{NH}_3$ . Кроме того, свободный азот использует-

ся в электротехнике для наполнения «полуваттных» ламп. Азот не вступает в соединения с металлом, из которого сделана нить, что удлиняет срок эксплуатации лампочки. В лабораториях азот применяется как недействительный газ для защиты легко окисляющихся веществ от окисления кислородом воздуха. В технике в атмосфере азота производят переливку бензина и других легко воспламеняющихся жидкостей. В последнее время азот стали использовать для обработки (азотирования) специальных сталей.

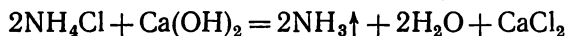
## 2. Водородные соединения азота. Аммиак

Азот образует с водородом несколько соединений. Из них наибольшее значение имеет аммиак  $\text{NH}_3$ . Структурная формула аммиака



Молекулярный вес аммиака 17 у. е.

В лабораторных условиях аммиак получают нагреванием твердого хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  как более дешевой щелочи. Сильная щелочь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вытесняет слабое основание гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  из его солей:



Выделяющийся аммиак содержит пары воды, его осушают, пропуская через склянку с натронной известью, представляющей собой смесь сухих оксида кальция  $\text{CaO}$  и едкого натра  $\text{NaOH}$ . Высушивать аммиак серной кислотой или хлоридом кальция нельзя, так как аммиак образует с ними соединения.

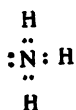
Аммиак легче воздуха, поэтому после высушивания его собирают в опрокинутую вверх дном склянку.

В промышленности аммиак получают непосредственным соединением азота с водородом. Так как получение сложного вещества из более простых называется синтезом, то аммиак, полученный этим способом, называется синтетическим. Реакция обратима, протекает с уменьшением объема и выделением теплоты, из чего следует, что полноте соединения водорода с азотом должны благоприятствовать низкие температуры и высокие давления. Синтез аммиака идет только в присутствии катализаторов. Катализатором служит железо. Атомы азота и водорода адсорбируются поверхностным слоем железа и переходят в более активное состояние.

Синтез аммиака является наиболее прогрессивным методом связывания атмосферного азота. Схема производства синтетического аммиака изображена на рис. 61.

**Физические свойства аммиака.** Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом. При нормальных условиях 1 л его весит  $\frac{17}{22,4} = 0,763$  г. Он почти в 2 раза легче воздуха:  $\frac{17}{29} = 0,5962$ .

В молекуле аммиака три пары общих электронов, образующие ковалентные связи, смещены к атому азота, и одна неподеленная пара электронов остается при азоте



Неподеленная пара  $s^2$ -электронов и полярность связи N—H обуславливают сильную ассоциацию жидкого аммиака, поэтому при малом молекулярном весе аммиак имеет сравнительно вы-

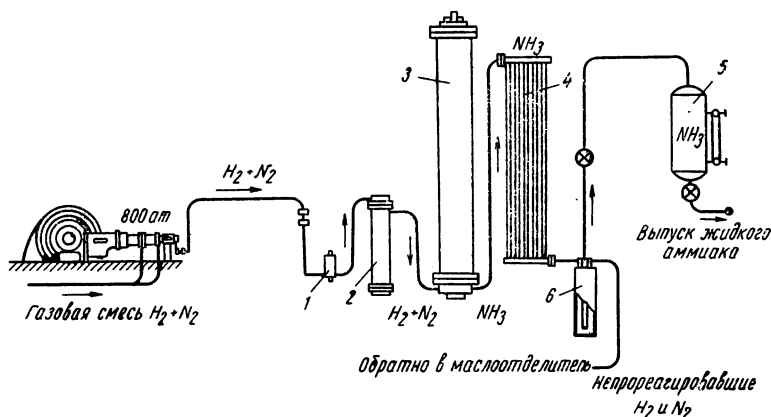
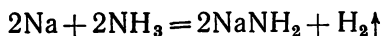


Рис. 61. Схема производства синтетического аммиака.

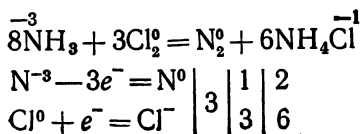
1 — масляный отделитель; 2 — фильтр; 3 — контактный аппарат; 4 — холодильник; 5 — сборник; 6 — резервуар с жидким аммиаком и непрореагировавшим азотом и водородом.

сокую температуру кипения —  $33,4^\circ\text{C}$  и большую теплоту испарения ( $5,5$  ккал/моль). При давлении 6—7 атм аммиак переходит в жидкость, которую хранят и транспортируют в стальных баллонах и цистернах.

**Химические свойства аммиака.** 1. Отношение аммиака к простым веществам. При нагревании с активными металлами аммиак образует амиды, например амид натрия:

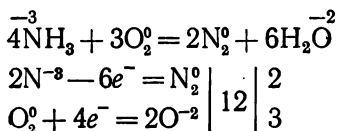


Неметаллы, например галогены хлор и бром, окисляют аммиак до свободного азота:

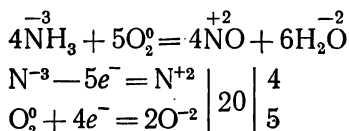


В аммиаке азот со степенью окисления  $-3$  может отдавать электроны, поэтому в реакциях он является восстановителем.

Без катализатора аммиак сгорает в чистом кислороде зеленоватым пламенем с образованием свободного азота и воды:



В присутствии катализатора платины до 98% аммиака окисляется до оксида азота (II), на этом основано промышленное получение азотной кислоты. Окисление аммиака на платиновой сетке сопровождается образованием бурого газа — диоксида азота. Эта реакция идет в две стадии. Сначала получается монооксид азота:



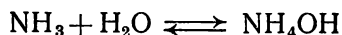
затем монооксид азота окисляется кислородом воздуха до диоксида азота:



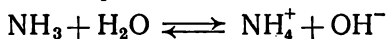
2. Отношение аммиака к сложным веществам. Молекулы аммиака резко полярны и за счет водородных связей аммиак растворяется в воде лучше всех других газов: при  $0^\circ\text{C}$  в 1 л воды растворяется 1200 л аммиака, а при  $20^\circ\text{C}$  — 700 л.

Для демонстрации большой растворимости аммиака в воде и щелочных свойств его раствора пользуются тем же прибором, что и при растворении хлористого водорода в воде (см. рис. 52).

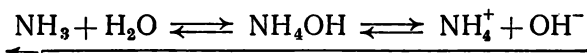
При растворении аммиака в воде происходит химическое взаимодействие, ведущее к образованию гидроксида аммония:



В результате отщепления протона от молекулы воды образуется гидроксид ион  $\text{OH}^-$ :

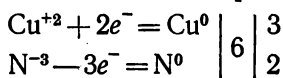
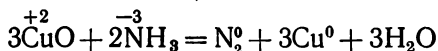


Вследствие крайне малой диссоциации воды на ионы равновесие в этой системе сильно смещено влево:

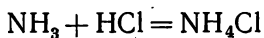


В 1 М растворе аммиака лишь 0,4% его молекул взаимодействуют с водой, образуя ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ , поэтому водные растворы  $\text{NH}_4\text{OH}$  имеют слабощелочную реакцию на лакмус и их  $\text{pH} > 7$ . Концентрированный водный раствор аммиака содержит 25% аммиака по весу и имеет плотность 0,91 г/см<sup>3</sup>. В технике его часто называют аммиаком или аммиачной водой. Применяемый в медицине раствор аммиака содержит обычно 10% аммиака и называется обычно просто аммиаком или нашатырным спиртом.

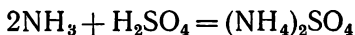
Аммиак при нагревании восстанавливает некоторые металлы из их оксидов, а сам окисляется до свободного азота:



Особенно легко связывание молекулами аммиака протонов происходит при взаимодействии аммиака с кислотами как веществами, содержащими особенно слабо связанные протоны. Соединяясь с кислотами, аммиак образует соли аммония:



хлорид аммония  
(нашатырь)



сульфат аммония

**Действие аммиака на организм человека.** Аммиак как в газообразном состоянии, так и в растворах раздражает слизистые оболочки и кожу. Вдыхание концентрированных паров аммиака вызывает жгучую боль, раздражение слизистой оболочки гортани и трахеи с отечными явлениями. Принятый внутрь водный раствор аммиака (нашатырный спирт) вызывает рвоту, иногда кровавую, и понос; смерть наступает от острого отека гортани. При отравлении нашатырным спиртом необходимо промывать желудок и пить большое количество воды, подкисленной уксусом, затем принять стакан растительного масла, молока и лимонного сока. Весьма опасно попадание раствора аммиака в глаза, так как аммиак быстро проникает в глубокие части глаза, исходом может быть полная слепота.

Первая помощь при попадании брызг нашатырного спирта в глаза — немедленное обильное промывание их водой.

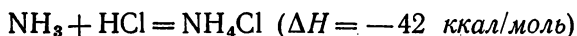
**Применение аммиака.** При испарении жидкого аммиака поглощается большое количество теплоты (5,5 ккал/моль), чем пользуются в холодильном деле для получения искусственного льда, замораживания грунта, при строительстве подземных сооружений.

*Нашатырный спирт*, или 10% раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  (*Solutio ammonii caustici*), — прозрачная летучая жидкость с острым характерным запахом, сильно щелочной реакцией. Смешивается с водой и спиртом во всех отношениях. Применяют нашатырный спирт для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего осторожно подносят кусочек ваты или марли, смоченной нашатырным спиртом, к носу больного. Иногда нашатырный спирт назначают как возбуждающее средство внутрь по 5—10 капель в 100 мл воды.

Синтетический аммиак идет для получения азотной кислоты, солей аммония, стиральной соды.

### 3. Соли аммония

Ион аммония  $\text{NH}_4^+$  ведет себя в химических соединениях как одновалентный металл. С кислотными остатками он образует твердые кристаллические вещества — соли аммония. Соли аммония получают не только при нейтрализации водных растворов аммиака, но и при взаимодействии газообразного аммиака с безводными кислотами, например:

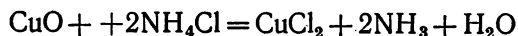


Эту реакцию демонстрируют следующим опытом: сближают две стеклянные палочки, одна из которых смочена концентрированным раствором аммиака, а другая — концентрированной соляной кислотой. Появляется белый «дым» —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Физические свойства.** Соли аммония — большей частью бесцветные, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде; они почти полностью диссоциируют на ионы, например:



**Химические свойства.** Взаимодействие с оксидами. Хлорид аммония под названием «нашатырь»  $\text{NH}_4\text{Cl}$  используется при паянии. Нагретый паяльник опускают в нашатырь, что вызывает разложение соли. Хлористый водород дает с оксидом меди хлорид, который сплавляется с избытком соли. Таким образом поверхность паяльника освобождается от оксидов и расплавленное олово пристаёт к очищенной меди:

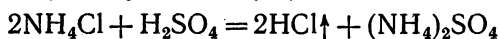




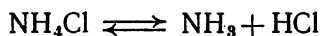
Качественной реакцией на соли аммония является их взаимодействие со щелочами при нагревании. При этом выделяется аммиак, который обнаруживают по запаху или посинению влажной красной лакмусовой бумажки:



Взаимодействие с кислотами. Нелетучие кислоты (серная, фосфорная) при нагревании вытесняют летучие кислоты (азотную, соляную) из солей аммония:

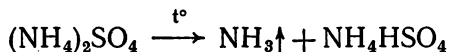


Отношение к нагреванию. При нагревании соли аммония разлагаются. Разложение идет различно, в зависимости от летучести кислоты. Соли летучих кислот (соляной) при нагревании возгоняются:



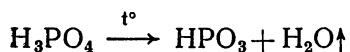
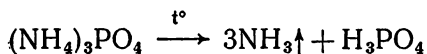
Так как аммиак и легколетучая кислота в холодной части вновь соединяются, образуется соль аммония. Этим объясняется образование белого налета на холодных стенках пробирки при нагревании в ней сухого хлорида аммония.

Соли нелетучих кислот разлагаются только частично. Так, например, при нагревании сульфата аммония до 360 °C частично происходит реакция:

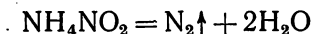
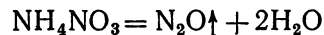


Гидросульфат аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  кипит при 490 °C без разложения.

В некоторых случаях аммонийные соли нелетучих кислот разлагаются до конца с образованием аммиака и кислот:



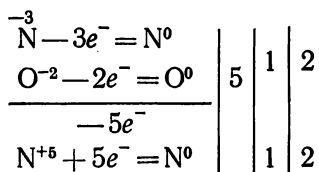
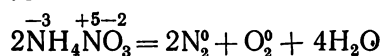
Соли кислот-окислителей (азотной и азотистой) выделяют не аммиак, а оксид азота (I) или азот и воду:



**Применение солей аммония.** Сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  применяются в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Азот в аммиачной селитре  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  содержится как в аммиачной ( $\text{NH}_4^+$ ), так и в нитратной ( $\text{NO}_3^-$ ) форме. Нитратный азот быстрее усваивается растениями, чем аммиачный азот; особенно эффективен он в период роста растений. Аммиачный азот действует в удобрениях более медленно,

в течение длительного периода. Наличие обеих форм азота в аммиачной селитре делает ее универсальным удобрением, подходящим для большинства почв и сельскохозяйственных культур. Акад. Д. Н. Прянишников показал, что аммиачное питание растений в ряде случаев преобладает над нитратным. При кислых почвах лучшим источником азота являются нитраты, при нейтральной почве — аммиачный азот. Внося в почву карбонат кальция для нейтрализации кислотности, можно сильно повысить эффективность аммиачных форм азота. В СССР аммиачные формы азотных удобрений преобладают над нитратными. Недостатками аммиачной селитры являются ее гигроскопичность и способность слеживаться: при хранении она превращается в плотную, как камень, массу. Поэтому часто готовят удобрение состава:  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Если это удобрение получают смешением  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то она называется *лейна-селитра*. Если же оно получено взаимодействием аммиака со смесью азотной и серной кислот, то она называется *монтан-селитрой*. В настоящее время широко применяется гранулированная аммиачная селитра и комбинированные удобрения: аммофос  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , диаммофос  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , азофоска  $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ , которые содержат три важнейших элемента питания растений: азот, фосфор и калий.

Механическая смесь, содержащая 72%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 25% порошка алюминия и 3% угля, называется *аммоналом* и применяется для взрывных работ. При взрыве  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  разлагается по уравнению реакции:



Роль алюминия в аммонале заключается в том, что он соединяется с газообразным кислородом, выделенным селитрой, при этом выделяет много тепла, дополнительно нагревает полученные при взрыве газы и тем самым повышает силу взрыва. В настоящее время в СССР аммонал заменен *аммонитом*, содержащим 88%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 12% тротила.

**Гидрокарбонат аммония**  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  применяется в кондитерском производстве. Такое его использование основано на том, что при нагревании он легко разлагается по схеме



и образующиеся газы придают тесту необходимую пористость.

**Хлорид аммония**  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  — нашатырь — применяется

в паяльном деле и для изготовления гальванических элементов. Хлорид аммония применяется в медицине преимущественно при отеках сердечного происхождения, часто — для усиления действия мочегонных средств, как отхаркивающее при бронхитах и пневмонии.

Сульфид и карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  применяются в аналитической химии.

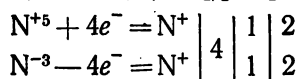
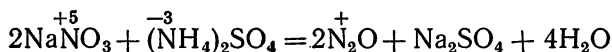
#### 4. Оксиды азота

Азот с кислородом образует несколько оксидов, различающихся по степени окисления и свойствам:

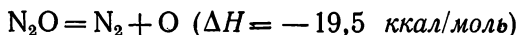
$\text{N}_2\text{O}$  — оксид азота (I), закись азота  
 $\text{NO}$  — оксид азота (II), монооксид азота, окись азота  
 $\text{N}_2\text{O}_3$  — оксид азота (III), гемитриоксид азота, азотистый ангидрид  
 $\text{NO}_2$  — оксид азота (IV), диоксид азота  
 $\text{N}_2\text{O}_4$  — оксид азота (IV), тетраоксид азота, четырехокись азота  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  — оксид азота (V), гемипентаоксид азота, азотный ангидрид

Все оксиды азота при нормальных условиях газообразны, кроме оксида азота (V), и все ядовиты, кроме оксида азота (I). Образование оксидов азота, как правило, протекает с поглощением тепла — это вещества эндотермические и неустойчивые по отношению к нагреванию. Непосредственным соединением азота с кислородом можно получить только оксид азота (II)  $\text{NO}$ , остальные оксиды азота получают из азотной кислоты и ее солей. Наибольшее практическое значение из оксидов азота имеют оксид азота (II) и диоксид азота, так как они служат для получения азотной кислоты.

**Оксид азота (I), закись азота.** Состав оксида азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$ , молекулярный вес 44, структурная формула  $\text{O}=\text{N}\equiv\text{N}$ . В лабораторных условиях оксид азота (I) получают путем нагревания смеси 4 г нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  с 3,25 г сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до температуры  $240^\circ\text{C}$ . При этом выделяется газ — оксид азота (I):



Оксид азота (I) — бесцветный газ, сгущающийся в жидкость при  $0^\circ\text{C}$  под давлением 30 атм, кипит при  $-89,6^\circ\text{C}$ . В 1 объеме воды при  $0^\circ\text{C}$  растворяется 1,3 объема оксида азота (I), при этом никакого соединения не образуется. При нагревании оксид азота (I) разлагается на азот и кислород и поддерживает горение:

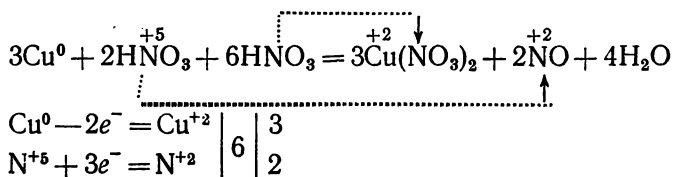


поэтому тлеющая лучина вспыхивает и ярко горит в сосуде с оксидом азота (I).

При вдыхании оксид азота (I) производит опьяняющее действие, а при больших дозах делает человека нечувствительным к боли, поэтому оксид азота (I) в смеси с кислородом применяется для газового наркоза в хирургической практике, а также в некоторых случаях для обезболивания родов.

**Оксид азота (II), монооксид азота, окись азота.** Состав монооксида азота NO, графическая формула  $N=O$ .

В лабораторных условиях оксид азота (II) получают действием разбавленной 20% азотной кислоты на пассивные металлы — медь, ртуть, серебро



Так как оксид азота (II) плохо растворим в воде, его собирают над водой. В промышленности монооксид азота получают окислением аммиака при температуре 700 °С в присутствии платинового катализатора (см. окисление аммиака, стр. 322). Монооксид азота получают из воздуха при температуре вольтовой дуги, затем газовую смесь быстро охлаждают до 1000—1100 °С. При этом получается около 1% монооксида азота:



Монооксид азота — бесцветный газ, чуть тяжелее воздуха:  $\frac{30}{29}$ . При нормальных условиях 1 л монооксида азота весит  $\frac{30}{22,4} = 1,33$  г. Кипит жидкий монооксид азота при —151,8 °С. Критическая температура — 93 °С.

Монооксид азота легко соединяется с кислородом с образованием диоксида азота бурого цвета:

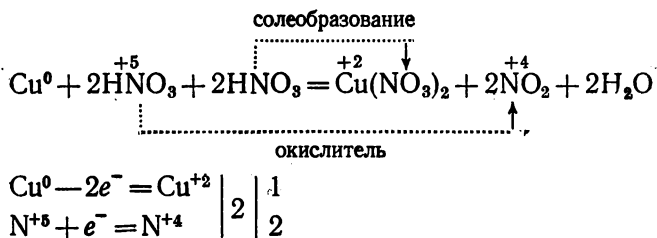


Так, если удалить стеклянную пластинку с цилиндра, наполненного монооксидом азота, то у отверстия его газ немедленно окрашивается в бурый цвет. Монооксид азота — безразличный оксид, так как не образует никакой кислоты и является самым устойчивым веществом из всех кислородных соединений азота, выдерживает нагревание выше 1000 °С без разложения.

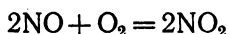
Монооксид азота применяется для получения азотной кислоты.

**Оксид азота (IV), диоксид азота NO<sub>2</sub> и тетраоксид азота N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** В лабораторных условиях диоксид азота NO<sub>2</sub> получают

действием концентрированной азотной кислоты на пассивные металлы — медь, ртуть, серебро:



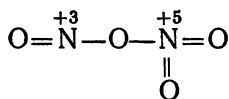
В промышленности диоксид азота получают окислением монооксида азота кислородом воздуха в окислительных башнях:



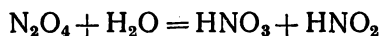
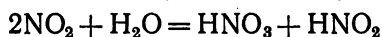
Диоксид азота — бурый ядовитый газ, легко сгущающийся в красноватую жидкость, кипит при 20,7 °С. При охлаждении диоксид азота переходит в тетраоксид азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ , представляющий собой бесцветную жидкость, замерзающую в бесцветные кристаллы при температуре —11,2 °С. При этом происходит полимеризация (уплотнение молекул):



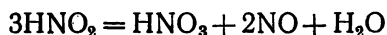
По мере повышения температуры молекулы  $\text{N}_2\text{O}_4$  постепенно распадаются на молекулы диоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$  и при температуре 140 °С существуют только молекулы диоксида азота. При температуре ниже 0 °С равновесие полностью смещено в сторону образования тетраоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Структурная формула тетраоксида имеет следующий вид:



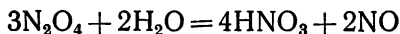
Химические свойства  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Диоксид азота и тетраоксид азота хорошо растворимы в воде и образуют две кислоты: азотную и азотистую:



Азотистая кислота очень нестойка и быстро разлагается на азотную кислоту, монооксид азота и воду:



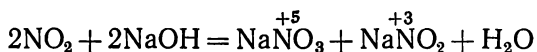
поэтому взаимодействие диоксида азота с водой идет по уравнению:



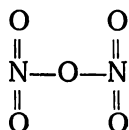
Диоксид азота является сильным окислителем, на этом основан нитрозный способ получения серной кислоты:



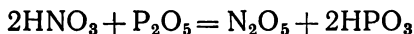
Тетраоксид азота и диоксид азота, являясь кислотными оксидами, реагируют со щелочами, при этом получают две соли, в одной из которых степень окисления азота +5 — нитрат, в другой +3 — нитрит.



**Оксид азота (V), гемипентаоксид азота.** Состав гемипентаоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_5$ , структурная формула:

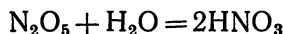


Гемипентаоксид азота получают перегонкой концентрированной азотной кислоты с водоотнимающим веществом — гемипентаоксидом фосфора — по уравнению:

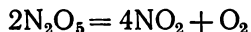


Гемипентаоксид азота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при температуре 32,3 °С и кипящее при 47 °С. Он гигроскопичен, расплывается на воздухе.

Оксид азота (V) энергично реагирует с водой с образованием азотной кислоты:



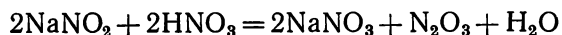
При нагревании разлагается на диоксид азота и кислород:



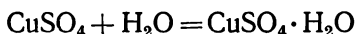
Выделяющимся диоксидом азота пользуются для нитрования органических веществ.

### **5. Оксид азота (III), гемитриоксид азота. Азотистая кислота и ее соли — нитриты**

Оксид азота (III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  может быть получен при взаимодействии нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  с азотной кислотой в присутствии прокаленного сульфата меди (II) по уравнению:



Образующаяся при реакции вода связывается безводной солью по схеме:

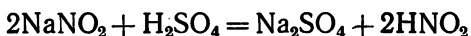


до образования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

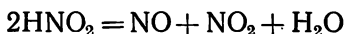
Оксид азота (III) известен только при низкой температуре в виде темно-синей жидкости. Эта жидкость застывает при температуре ниже  $-102^\circ\text{C}$ . При  $+3,5^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}_3$  кипит, разлагаясь на монооксид и диоксид азота:



Оксиду азота (III) соответствует азотистая кислота  $\text{HNO}_2$ , получающаяся при действии на ее соли разбавленной серной кислотой:

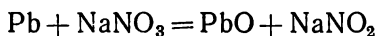


**Азотистая кислота**  $\text{HNO}_2$  содержит мало кислорода, поэтому очень неустойчива, известна лишь в виде разбавленных водных растворов. При попытке концентрировать эти растворы или при нагревании азотистая кислота бурно разлагается, выделяя монооксид и диоксид азота:

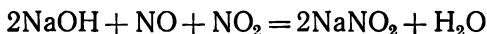


Азотистая кислота является довольно слабым электролитом, со степенью диссоциации в 0,1 н. растворе, равной 6,5%. Соли азотистой кислоты — нитриты — известны в свободном состоянии и представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением серебряной соли. Все нитриты очень ядовиты. Из них наибольшее практическое значение имеет нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ .

**Нитрит натрия** (*Natrii nitras*) — белые со слабым желтоватым оттенком гигроскопические кристаллы, легко растворимые в воде, трудно растворимые в спирте. Водный раствор имеет слабо щелочную реакцию. В лабораториях его получают сплавлением нитрата натрия со свинцом:



В заводских масштабах нитрит натрия получают насыщением раствора гидроксида натрия оксидами азота по уравнению:



Нитрит натрия используют в органическом синтезе в производстве лекарственных веществ и красителей.

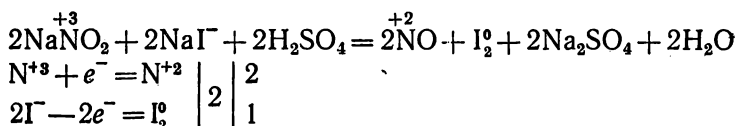
Нитрит натрия иногда применяют внутрь как сосудорасширяющее средство при стенокардии. Применяют его также при отравлениях цианидами; в этих случаях вводят в вену 10—20 мл 1—2% раствора.

Хранят нитрит натрия с предосторожностью в хорошо закупоренных банках из оранжевого стекла в защищенном от света месте.

Так как азотистая кислота в свободном виде не существует, для реакции берут ее соли. Но нитриты в водном растворе не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, поэтому *реакция проводится в кислой среде*. Из разбавленного раствора нитрита кислота вытесняет свободную азотистую кислоту. Наиболее характерны для азотистой кислоты сильно выраженные окислительные свойства, причем сама она восстанавливается в большинстве случаев до монооксида азота.

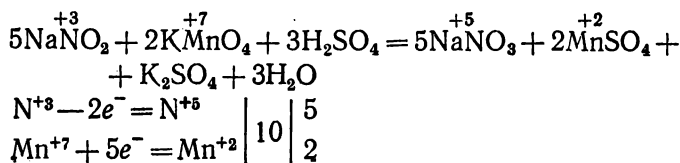
Присутствие нитритов в питьевой воде даже в виде следов недопустимо вследствие их ядовитости. Наличие их в воде указывает на незаконченный процесс нитрификации почвы, через которую проходит питьевая вода.

Приведенная ниже реакция служит для обнаружения нитритов:

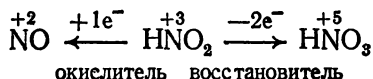


так как присутствие даже ничтожных количеств иода можно обнаружить при помощи крахмала.

С другой стороны, сильными окислителями азотистая кислота может быть окислена до азотной. В этом случае она играет роль восстановителя:



Такие двойственные свойства азотистой кислоты объясняются тем, что азот в азотистой кислоте со степенью окисления +3 может и принимать электроны, восстанавливаясь до NO, и отдавать электроны, окисляясь до азота со степенью окисления +5



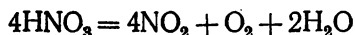
## 6. Азотная кислота

Состав азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , ее структурная формула





молекулярный вес 63. Чистая азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость. Под действием тепла и света она разлагается по уравнению:



Образующийся диоксид азота остается в растворе и сообщает ему желтую окраску.

В настоящее время большая часть азотной кислоты получается окислением аммиака. Различают несколько сортов азотной кислоты (табл. 32).

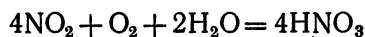
Т а б л и ц а 32

Сорта азотной кислоты и их некоторые физические константы

Сорт	Концентрация	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Дымящая	96—98	1,52—1,53	—41	86
Разбавленная	68	1,4	—	120,5

Нагреванием разбавленных растворов азотной кислоты получить более 68% не удастся, так как она разлагается, не изменяя плотности 1,4 г/см<sup>3</sup>. Увеличить концентрацию азотной кислоты можно, перегоняя ее с концентрированной серной кислотой. При нагревании такой смеси до 95—135 °С испаряется только азотная кислота. Пары ее конденсируются в холодильнике, образуя 97% азотную кислоту. В промышленности обычно используют этот метод как наиболее экономичный.

Существует и второй заводской метод получения 98% азотной кислоты. Для этого в специальных автоклавах под давлением 40—60 атм разбавленную 50—60% азотную кислоту смешивают с жидкой четырехокисью азота (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Последняя реагирует с водой, содержащейся в кислоте, давая 95—98% азотную кислоту:

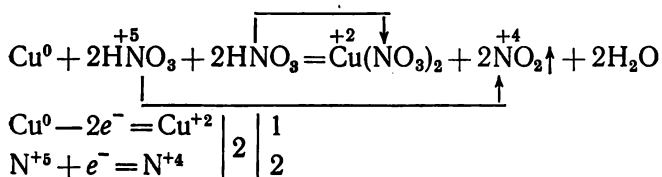


**Химические свойства азотной кислоты.** Азотная кислота является энергичным окислителем. Это объясняется тем, что в молекуле ее азот положительно пятизаряден и может только присоединять электроны. Поэтому азотная кислота во всех химических реакциях играет роль окислителя. Чем концентрированнее азотная кислота и выше температура, тем легче она разлагается, выделяя активный кислород, и тем больше ее окислительная активность.

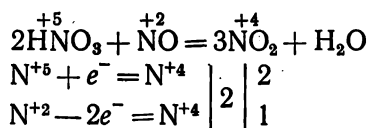
1. Отношение азотной кислоты к простым веществам. Азотная кислота действует почти на все металлы (кроме золота и платины), превращая их в соли. При взаи-

модействии концентрированной азотной кислоты с легко пассивирующимися металлами (Fe, Al, Cr) на их поверхности образуются слои оксидов, стойких к действию азотной кислоты высокой концентрации. При взаимодействии азотной кислоты (как концентрированной, так и разбавленной) с металлами не происходит выделения водорода, так как окислителем в азотной кислоте является азот, а не водород.

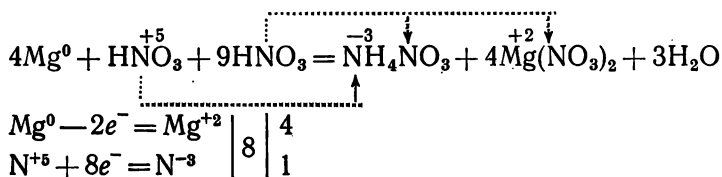
При действии концентрированной азотной кислоты на металлы она всегда восстанавливается до диоксида азота:



Это объясняется тем, что низшие продукты восстановления азотной кислоты (низшие оксиды азота) окисляются концентрированной азотной кислотой до диоксида азота, например:

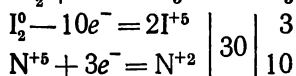
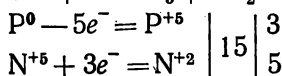
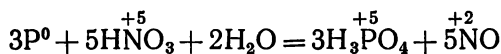
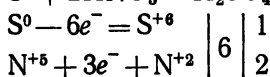
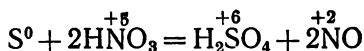
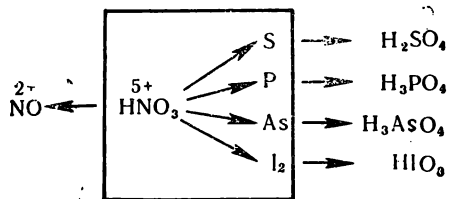


Разбавленная (20%) азотная кислота, растворяя металлы, как правило, восстанавливается до монооксида азота. Чем разбавленнее азотная кислота и активнее металл, тем с меньшей степенью окисления выделяется азот. Азот может выделяться в свободном виде  $\text{N}_2$  или перейти в аммиак  $\text{NH}_3^{-3}$ , который с избытком кислоты образует соль — нитрат аммония. Например:

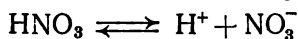
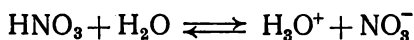


При кипячении с неметаллами азотная кислота окисляет их до кислородных кислот, а сама восстанавливается до оксида азота (II). В схеме, приведенной ниже, вещества, заключенные

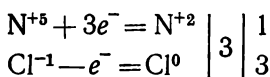
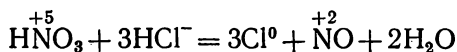
в рамку, вступают в реакцию, а вне рамки — вещества, полученные после реакции:



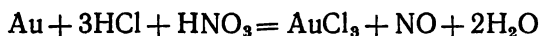
2. Отношение азотной кислоты к сложным веществам. Азотная кислота смешивается с водой в любых отношениях с выделением тепла. Лить следует кислоту в воду. В разбавленных водных растворах она полностью распадается на ионы и является сильным электролитом:



*Царская водка.* Смесь азотной и соляной кислот обладает еще более сильным окислительным действием, чем сама азотная кислота. Смесь, приготовленная из одного объема концентрированной азотной кислоты с тремя объемами концентрированной соляной кислоты, называется «царской водкой». Она растворяет даже золото. Действие царской водки основано на том, что азотная кислота окисляет соляную кислоту до атомарного хлора, который и является сильным окислителем:



Выделяющийся активный хлор соединяется с металлами, образуя хлориды металлов. Поэтому металлы в царской водке, растворяясь, образуют соли соляной кислоты, а не азотной:

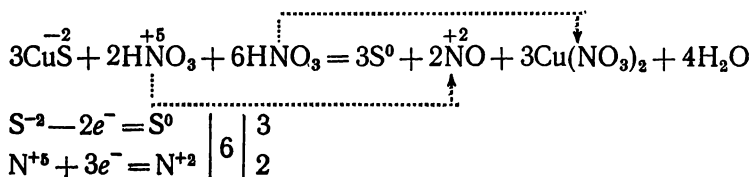


В аналитической химии царской водкой пользуются для растворения сульфида никеля (II) NiS, нерастворимого в азотной кислоте.

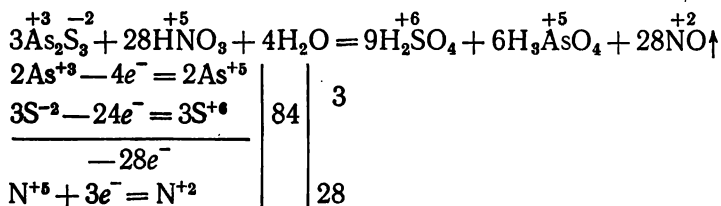
*Нитрующая смесь.* На многие органические вещества концентрированная азотная кислота действует таким образом, что один или несколько атомов водорода в молекуле органического соединения замещаются нитрогруппами ( $\text{NO}_2$ ); этот процесс называется *нитрованием*. При этом пользуются нитрующей смесью, представляющей собой смесь концентрированных растворов серной и азотной кислот. Например, при нитровании глицерина получается взрывчатое вещество нитроглицерин.

От реакции нитрования зависит тот желтый цвет, который приобретают при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой многие органические вещества, в том числе и кожа, так как большинство нитросоединений имеет желтый цвет.

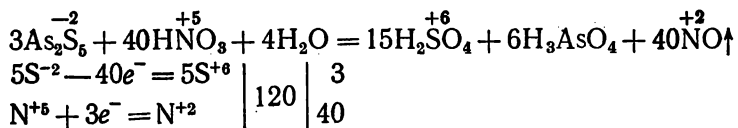
3. Отношение к сульфидам. а) Действие 2 н. азотной кислоты на сульфиды. При нагревании разбавленная азотная кислота растворяет сульфиды ( $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), при этом она окисляет сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  до свободной серы ( $\text{S}^0$ ), а сама восстанавливается до оксида азота (II):



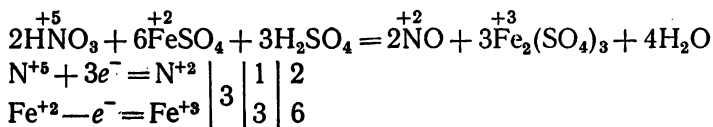
б) Действие 5 н. азотной кислоты на сульфиды. При кипячении 5 н. азотная кислота растворяет сульфиды ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ). При этом азотная кислота восстанавливается до монооксида азота NO, а  $\text{S}^{-2}$  окисляется до  $\text{S}^{+6}$ , т. е. до серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Например, растворение трехсернистого мышьяка протекает по уравнению:



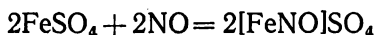
Растворение пентасернистого мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_5$  протекает по уравнению:



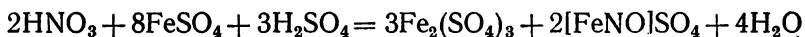
4. Качественная реакция на нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ . Качественной реакцией на нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  является взаимодействие с концентрированным раствором сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4$  в присутствии концентрированной серной кислоты: появляется темно-бурое кольцо. Практически насыщенный холодный раствор  $\text{FeSO}_4$  смешивают в пробирке с небольшим количеством раствора, испытуемого на анион  $\text{NO}_3^-$ . Затем, наклонив пробирку, осторожно, по стенке, приливают 2—3 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы жидкости не смешивались, а образовали два слоя:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  внизу, а  $\text{FeSO}_4$  сверху. В присутствии аниона  $\text{NO}_3^-$  на месте соприкосновения обеих жидкостей появляется темно-бурое кольцо. Процесс протекает следующим образом: большая часть сульфата железа (II) участвует в окислительно-восстановительной реакции по уравнению:



Меньшая часть  $\text{FeSO}_4$  идет на образование комплексного соединения, дающего бурое кольцо



Суммарное уравнение реакции образования бурого кольца:



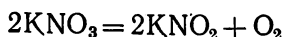
**Хранение и применение азотной кислоты.** Для хранения концентрированной азотной кислоты прежде применяли только стеклянную посуду, теперь ее хранят в керамических сосудах или в цистернах и резервуарах, изготовленных из алюминия или хромистой стали. Обращение с азотной кислотой требует большой осторожности. При попадании брызг на тело или на платье следует сначала смыть кислоту большим количеством воды, затем промыть разбавленным раствором соды и снова водой. Азотная кислота вырабатывается в огромных количествах основной химической промышленностью; она широко используется при изготовлении азотных удобрений, пластических масс, искусственного волокна, органических красителей и ла-

ков, лекарственных и взрывчатых веществ. Азотную кислоту применяют для получения ее солей, а также в производстве серной кислоты по нитрозному способу. Производство ее, занимающее второе место после серной кислоты, непрерывно расширяется.

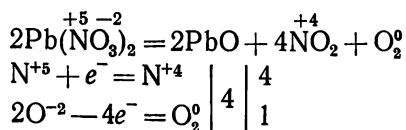
## 7. Соли азотной кислоты

Азотная кислота имеет только средние соли, их называют *нитратами*, или *азотнокислыми солями*. Нитраты большей частью являются бесцветными кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в воде. При нагревании их в сухом виде выше температуры плавления они разлагаются с выделением кислорода и являются энергичными окислителями (водные растворы этих солей таких свойств не проявляют). Химический состав других продуктов реакции зависит от активности металла.

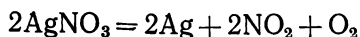
При нагревании нитратов, содержащих в своем составе металлы от калия до магния, они разлагаются на нитриты и кислород:



Если нитрит неустойчив при температуре разложения, то при нагревании образуется оксид металла, диоксид азота и кислород. Так разлагаются нитраты, содержащие в своем составе металлы от магния до свинца:



При нагревании нитратов, содержащих в своем составе металлы, стоящие правее меди, они разлагаются с выделением кислорода, свободного металла и диоксида азота:

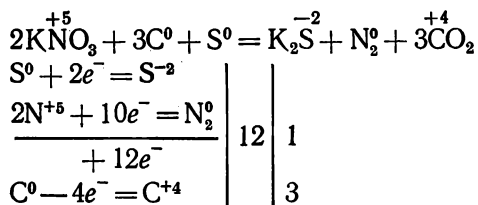


Нитраты натрия, калия, кальция и аммония называются *селитрами*. Все они имеют важное значение в народном хозяйстве. **Нитрат натрия**  $\text{NaNO}_3$  — чилийская селитра. Применяется в качестве удобрения.

**Нитрат калия**  $\text{KNO}_3$  — калийная селитра. Применяется в качестве удобрения. В малых дозах  $\text{KNO}_3$  используется в кулинарии, так как придает мясу коричнево-красный цвет.

На легкости отдачи кислорода нитратами основано их применение в пиротехнике, для изготовления взрывчатых веществ и черного пороха. Калийная селитра применяется для изготовления черного (дымного) пороха. Он представляет собой смесь 75% нитрата калия, 15% угля и 10% серы. В результате го-

рения пороха образуются азот, диоксид углерода и сульфид калия



Большая сила взрыва обусловлена тем, что объем этих газов приблизительно в 2000 раз больше объема самого пороха. Твердые продукты горения его дают дым и оставляют нагар на внутренней поверхности оружия. В настоящее время черный порох применяется только в охотничьих целях.

**Нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$**  — кальциевая, или норвежская селитра. Ее получают в результате нейтрализации известняка  $\text{CaCO}_3$  азотной кислотой. Используется селитра в качестве удобрения.

**Нитрат серебра или ляпис  $\text{AgNO}_3$  (Argentum nitricum)** — бесцветные прозрачные кристаллы без запаха, очень легко растворимые в воде, растворимые в спирте. Под действием света препарат темнеет. Нитрат серебра несовместим с органическими веществами (разлагается), с хлоридами, бромидами, иодидами (образует осадок).

В небольших концентрациях нитрат серебра оказывает вяжущее и противовоспалительное действие, в более крепких растворах прижигает ткани. Оказывает бактерицидное действие.

Применяют ляпис наружно при язвах, трещинах, при остром конъюнктивите, трахоме. Назначают в виде водных растворов (2—5—10%), мазей (1—2%); используют также per os в виде палочек (*stilus argenti nitrici*).

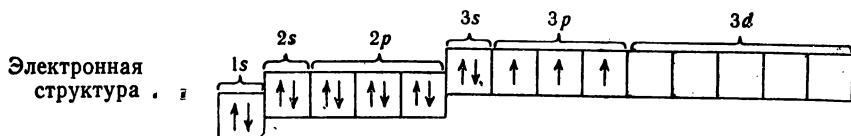
Нитрат серебра применяют в зеркальном производстве, гальванотехнике, фотографии (для изготовления светочувствительных материалов) и в аналитической химии.

# ГЛАВА XIV

## ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

### 1. Фосфор

Химический знак . . . . .	P
Латинское название . . . . .	Phosphorus
Атомный вес . . . . .	30,98
Положение в периодической системе	3-й период, V группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,05
весовых % . . . . .	0,08

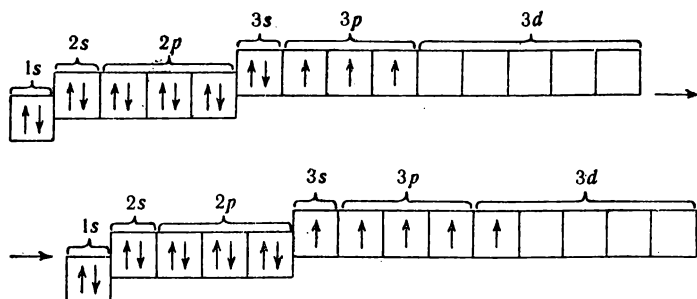


Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	1,1
Электроотрицательность . . . . .	2,1
Степени окисления . . . . .	—3, 0, +3, +5
Плотность в твердом состоянии, г/см <sup>3</sup> :	
белый . . . . .	1,83
красный . . . . .	2,34
черный . . . . .	2,7
$T_{пл}$ , °C . . . . .	44,1 (белый)
$T_{кип}$ , °C . . . . .	280 (белый)
Химическое свойство . . . . .	Восстановитель

Фосфор открыт в 1669 г. гамбургским алхимиком Геннигом Брандом. Он находится в главной подгруппе V группы, в третьем периоде периодической системы. Из схемы строения атома фосфора следует, что в соединениях он проявляет переменную положительную степень окисления, равную +3 и +5. В соединениях с водородом и металлами фосфор проявляет отрицательную степень окисления, равную —3. В атоме фосфора три неспаренных электрона и, следовательно, фосфор может образовать три связи и проявить ковалентность, равную трем. При возбуждении атома фосфора происходит разьединение  $3s^2$ -электронов и перемещение одного из них на подуровень  $3d$ . В связи с этим ковалентность фосфора достигает пяти, так



как в возбужденном атоме фосфора 5 непарных электронов, что видно из схемы:



Ввиду химической активности фосфор встречается в природе только в виде соединений, в земной коре его содержится 0,05 ат. %.

Фосфор входит в состав белков, поэтому без него не могут существовать ни растения, ни животные. В растениях он сосредоточен в семенах и плодах, в животных организмах — в белках молока, нервной ткани, мышцах и скелете. В теле человека содержится около 1% фосфора. Взрослому человеку нужно примерно 1,5—2 г фосфора в сутки. Фосфор вводится в организм только с пищей. Растения усваивают фосфорнокислые соли из почвы.

Одним из главных минеральных соединений фосфора является *апатит*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ . Помимо хлорсодержащего апатита, существует еще и фторсодержащий апатит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ .

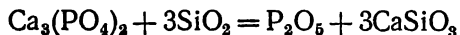
Фосфор встречается в виде *фосфорита*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . По запасам фосфорных руд СССР занимает первое место в мире.

Общие запасы фосфатного сырья в СССР составляют ныне 12 млрд. т; причем  $\frac{1}{3}$  их пригодна для непосредственного превращения в высококачественные удобрения.

Проблема обеспечения народного хозяйства СССР фосфором решалась в 30-х годах.

Акад. А. Е. Ферсман в 1924 г. открыл на Кольском полуострове хибинские апатиты. В 1935 г. в Казахской ССР в горах Кара-Тау обнаружены огромные залежи фосфоритов. На базе их построен химический комбинат, продукция которого идет на суперфосфатные заводы Узбекистана, Казахстана и Туркмении.

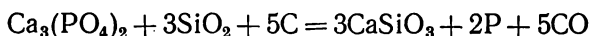
**Получение фосфора в промышленности.** Измельченную смесь фосфорита, песка и угля загружают в электрическую печь и нагревают электрической дугой. При этом сначала нелетучий диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  вытесняет из фосфорита оксид фосфора (V), т. е. гемипентаоксид фосфора, образуя легкоплавкий шлак



Затем гемипентаоксид фосфора восстанавливается углем до свободного фосфора, который находится в виде пара:



Суммарное уравнение имеет вид:



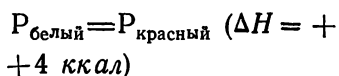
Пары фосфора сгущаются под водой. При быстром охлаждении их получается белый фосфор. Этот способ получения фосфора называется *электро-возгонкой*.



А. Е. Ферсман (1883—1945)

**Физические свойства фосфора.** Элемент фосфор образует несколько аллотропических видоизменений, т. е. простых веществ. Из них важнейшими являются белый и красный фосфор. Свойства этих модификаций различны (см. табл. 33).

При длительном нагревании белого фосфора приблизительно в течение 100 часов при температуре около 300—340° без доступа воздуха он переходит в красный фосфор.



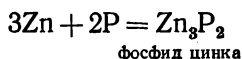
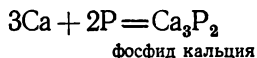
Белый фосфор вызывает на коже сильные ожоги. Средством первой помощи при ожогах фосфором служит влажная повязка, пропитанная 5% раствором медного купороса или перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . При отравлении фосфором средством первой помощи служит 2% раствор медного купороса, который дают внутрь по чайной ложке через каждые 5 минут до появления рвоты.

**Химические свойства фосфора.** Радиус атома фосфора больше, чем атома азота. Поэтому атом фосфора слабее удерживает свои валентные электроны и слабее притягивает недостающие электроны при завершении внешнего слоя. Вследствие этого кислородные соединения фосфора (в которых он проявляет положительные степени окисления) прочнее, чем кислородные соединения азота, а соединения с водородом, наоборот, менее прочны, чем соединения азота — аммиак.

Некоторые основные свойства белого и красного фосфора

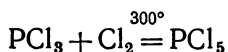
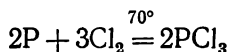
Белый фосфор	Красный фосфор
Кристаллы белого цвета с плотностью 1,83 г/см <sup>3</sup> Светится в темноте Окисляется кислородом воздуха при обычных условиях при 30—40 °С Огнеопасное вещество, поэтому его хранят под водой Нерастворим в воде, но растворим в сероуглероде Очень ядовит, смертельная доза 0,1 г Плавится при 44 °С, кипит при 280 °С	Аморфный, т. е. не кристаллический порошок с плотностью 2,20 г/см <sup>3</sup> Не светится в темноте Окисляется кислородом воздуха при температуре около 260 °С Не огнеопасное вещество Не растворим ни в воде, ни в сероуглероде Не ядовит Плавится при 400 °С

1. Отношение фосфора к простым веществам. С металлами фосфор образует соединения, которые называются *фосфидами*, например:

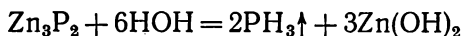
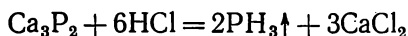


Фосфид цинка используется как средство для борьбы с вредителями сельского хозяйства — грызунами.

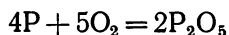
При нагревании фосфор соединяется с хлором. В зависимости от условий реакции образует либо трихлорид фосфора  $\text{PCl}_3$  — бесцветная жидкость, либо пентахлорид фосфора  $\text{PCl}_5$  — твердое белое вещество:



С увеличением порядковых номеров в главных подгруппах усиливаются металлические свойства, поэтому фосфор с водородом непосредственно не соединяется, и фосфористый водород получают косвенным путем, например действием на фосфиды водой или кислотой:



При сгорании фосфора образуется белое гигроскопическое вещество — оксид фосфора (V), т. е. гемипентаоксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; реакция протекает по уравнению:

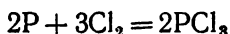


2. Отношение фосфора к сложным веществам. При кипячении фосфора с азотной кислотой она окисляет его до фосфорной кислоты, а сама восстанавливается до оксида азота (II). Химическое уравнение реакции см. стр. 335.

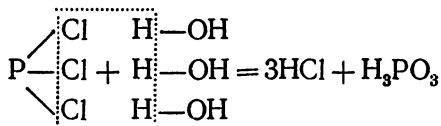
**Применение фосфора.** Красный фосфор применяется для изготовления безопасных шведских спичек, появившихся в 1855 г. Спичечная головка состоит из трехсернистой сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с бертолетовой солью  $\text{KClO}_3$  или диоксидом марганца. Иногда добавляют серу, уголь. Эта смесь легко воспламеняется, если потереть ею о боковую поверхность спичечной коробки, содержащую красный фосфор. Под действием теплоты трения мельчайшие частицы фосфора воспламеняются на воздухе и поджигают состав головки спички. Красный фосфор используется в пиротехнике. Белый фосфор используется для получения фосфорной кислоты и для приготовления твердого сплава фосфористой бронзы.

## 2. Соединения фосфора с галогенами

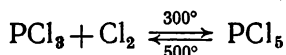
При пропускании медленной струи сухого хлора через расплавленный белый фосфор при температуре около  $70^\circ\text{C}$  получается полный хлорангидрид фосфористой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , или *трихлорид фосфора*  $\text{PCl}_3$ :



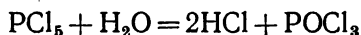
Трихлорид фосфора — жидкость с резким удушающим запахом, плотностью  $1,57 \text{ г/см}^3$ , температура плавления —  $91^\circ\text{C}$ , температура кипения  $+76^\circ\text{C}$ . Во влажном воздухе дымит вследствие гидролиза парами воды (образуются хлористый водород и фосфористая кислота).



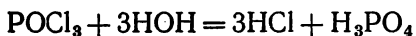
Если пропустить быструю струю хлора через трихлорид фосфора, получается *пентахлорид фосфора*, являющийся хлорангидридом не существующей в свободном состоянии фосфорной кислоты с 5 гидроксилами  $\text{P}(\text{OH})_5$ :



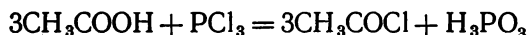
Пентахлорид фосфора — твердое вещество белого цвета, возгоняется при температуре  $159^\circ\text{C}$ ; энергично гидролизуется водой. С ограниченным количеством воды образуется летучая бесцветная жидкость — *хлорокись фосфора*  $\text{POCl}_3$  — полный хлорангидрид фосфорной кислоты  $\text{PO}(\text{OH})_3$ , т. кип.  $+108^\circ\text{C}$ .



С избытком воды гидролиз идет дальше, при этом образуются кислота и хлористый водород,



Трихлорид фосфора, пентахлорид фосфора и хлорокись фосфора применяются для введения хлора на место кислотного гидроксила, т. е. для получения хлорангидридов органических кислот. Хлорирование проводят в отсутствие воды, так как хлорангидриды гидролизуются водой. Так, хлорангидрид уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COCl}$  получают по уравнению:



### 3. Кислородные соединения фосфора

Фосфор образует несколько оксидов: оксид фосфора (III)  $\text{P}_2\text{O}_3$ , гемипентаоксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  и смешанный оксид — тетраоксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_4$ . Из них наибольшее значение имеет гемипентаоксид фосфора и соответствующие ему кислоты.

Гемипентаоксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  получается при горении фосфора на воздухе или в кислороде

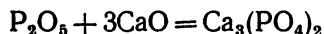


Если металлическую ложечку с горящим фосфором внести в колбу с кислородом, фосфор загорается ослепительно ярко с выделением большого количества тепла. Белый дым, наполняющий колбу, является гемипентаоксидом фосфора. Это белая, снегообразная масса, плавящаяся в закрытом сосуде при  $565,6^\circ\text{C}$ . Возгоняется гемипентаоксид фосфора при  $360^\circ\text{C}$ . Он очень гигроскопичен и является прекрасным водоотнимающим веществом; на этом основано его применение для осушения газов, для обезвоживания серной и азотной кислот.

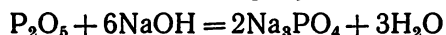
При растворении гемипентаоксида фосфора в холодной воде получается метафосфорная кислота:



При взаимодействии гемипентаоксида фосфора с оксидами активных металлов получают соли:



С щелочами он образует соли:



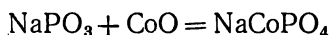
Гемипентаоксид фосфора применяется для осушения газов, для получения фосфорной кислоты и для дымовых завес.

**Метафосфорная кислота.** Имеет вид стекловидной массы, хорошо растворима в воде и очень ядовита. В отличие от других фосфорных кислот свертывает яичный белок. Молекулы ее обладают свойством соединяться в более сложные агрегаты

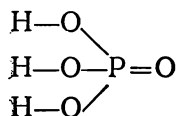
с составом  $(\text{HPO}_3)_x$ , где  $x=2, 3$  и т. д. При кипячении водного раствора метафосфорной кислоты образуется ортофосфорная кислота:



Соль метафосфорной кислоты метафосфат натрия  $\text{NaPO}_3$  при сплавлении присоединяет оксиды некоторых металлов, получающиеся соли окрашены в различные цвета, чем пользуются в аналитической химии. Так, при сплавлении метафосфата натрия с оксидом кобальта (II) получается соль, окрашенная в синий цвет:

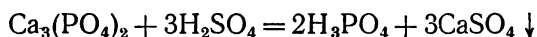


**Ортофосфорная кислота.** Обычно ортофосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  называют фосфорной кислотой. Ее структурная формула:



Молекулярный вес ее равен 98.

В лабораториях фосфорную кислоту получают путем кипячения красного фосфора с азотной кислотой, а в промышленности — термическим и экстракционным путем. Термическую фосфорную кислоту получают растворением в горячей воде  $\text{P}_2\text{O}_5$  — продукта сжигания белого фосфора на воздухе. Экстракционную — из фосфорита, действуя на него концентрированной серной кислотой:

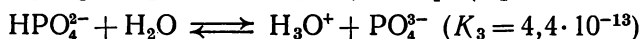
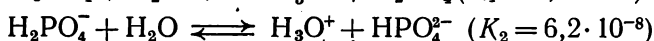
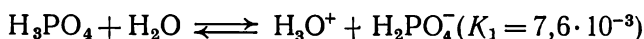


Фосфорную кислоту отделяют от гипса фильтрованием через сукно или другой фильтрующий материал; полученную кислоту концентрируют выпариванием.

**Фосфорная кислота** — бесцветное прозрачное кристаллическое вещество, плавящееся при температуре  $42^\circ\text{C}$ . Она хорошо растворима в воде. В отличие от метафосфорной кислоты, фосфорная кислота не ядовита. Промышленность выпускает фосфорную кислоту в виде 84—86% сиропообразного раствора плотностью 1,72—1,75 г/см<sup>3</sup>.

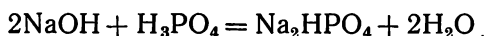
**Химические свойства.** Фосфорная кислота проявляет свойства, общие для всех кислот.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — кислота средней силы, ее степень диссоциации равна 27%. При диссоциации многоосновных кислот каждый последующий ион водорода (протон) отщепляется труднее, чем предыдущий, из-за возрастания заряда аниона, притяжение которого ему приходится прео-

долевать. Следовательно, диссоциация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водных растворах происходит по ступеням:

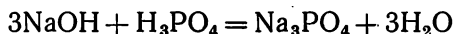


Преобладает диссоциация по первой ступени, поэтому в растворах фосфорной кислоты, наряду с нерасщепленными молекулами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  много ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , очень мало ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и ничтожно мало ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

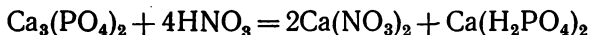
В водных растворах фосфорная кислота, реагируя со щелочами в результате гидролиза, образует только кислые соли:



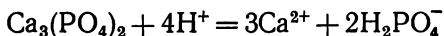
Средние соли этой кислоты могут быть получены путем сплавления, т. е. прокаливанием исходных веществ в твердом виде:



Все нерастворимые в воде фосфаты растворяются при приливании сильных кислот, так как переходят в кислые соли — дигидрофосфаты:

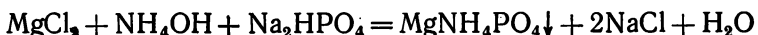


или в ионной форме:



В отличие от азотной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не проявляет окислительно-восстановительных свойств.

Качественные реакции на фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$ . а) Реакция с магниевой смесью. К 2—3 каплям хлорида магния  $\text{MgCl}_2$  добавляют по каплям нашатырный спирт  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления мути, затем — раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до исчезновения мути, затем 1—2 капли испытуемого раствора, содержащего  $\text{PO}_4^{3-}$ , и встряхивают. При этом выпадает белый кристаллический осадок двойной соли — магния-аммония фосфата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



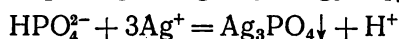
Уравнение в ионной форме:



Осадок растворим в минеральных кислотах.

б) Реакция с нитратом серебра: к 3—4 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавляют столько же нитрата серебра.

Выпадает желтый осадок фосфата серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , который легко растворяется в азотной кислоте:

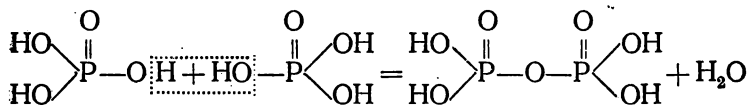


**Применение фосфорной кислоты.** Термическая фосфорная кислота отличается большой чистотой, так как получается при сжигании белого фосфора. Она применяется в фармацевтической промышленности, а также для получения кормового преципитата, безалкогольных напитков и хлебопекарных порошков, содержащих дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Экстракционная фосфорная кислота содержит примеси и используется в производстве фосфорных удобрений.

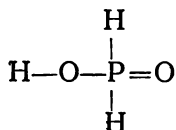
**Фосфат натрия (двузамещенный)**  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Natrii phosphas) — динатрий-фосфат, применяется как нежное слабительное средство по 15—30 г в растворах. Для порошков готовят обезвоженную соль натрия — фосфат высушенный.

**Пирофосфорная кислота**  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . При нагревании сухой ортофосфорной кислоты до  $215^\circ\text{C}$  две ее молекулы теряют молекулу воды и превращаются в пирофосфорную кислоту:

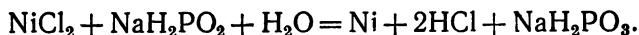


Пирофосфорная кислота — твердое вещество, растворимое в воде. Ее соли называются *пирофосфатами*. Хотя пирофосфорная кислота четырехосновная, она образует главным образом двузамещенные соли, например  $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  — дигидропирофосфат магния, или двузамещенный пирофосфорнокислый магний.

Из других кислородных соединений фосфора в последнее время практическое применение получил гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  — соль не полученной в свободном состоянии одноосновной фосфорноватистой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ; ее структурная формула:



Эта соль является очень активным восстановителем. Применяется для химического никелирования, т. е. никелирования без применения электрического тока:

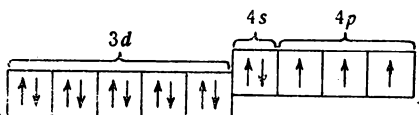


Этим способом получают блестящие никелевые покрытия.



#### 4. Мышьяк

Химический знак . . . . .	As
Латинское название . . . . .	Arsenicum
Атомный вес . . . . .	74,92
Положение в периодической системе	4-й период, V группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
весовых % . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$



Электронная структура . . .

Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	1,21
Электроотрицательность . . . . .	2,2
Степени окисления . . . . .	—3, 0, +3, +5
Плотность в твердом состоянии, г/см <sup>3</sup> :	
кристаллический (серый) . . . . .	5,7
аморфный (черный) . . . . .	3,9
$T_{пл}$ , °C . . . . .	817
$T_{кип}$ , °C . . . . .	612

Элементарная природа мышьяка была установлена Шредером (1694) и Брандтом (1733).

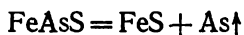
С увеличением порядковых номеров в главных подгруппах убывает содержание элемента в земной коре, поэтому мышьяка в земной коре меньше, чем азота и фосфора.

Мышьяк менее активен, чем фосфор, поэтому он встречается в природе изредка в самородном состоянии, большей частью в соединениях, главным образом с серой. Важнейшими соединениями являются мышьяковистый колчедан  $FeAsS$ , аурипигмент  $As_2S_3$  и реальгар  $As_2S_4$



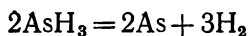
Эти минералы в средние века применялись в качестве красок: аурипигмент — золотисто-желтый, реальгар — ярко-красный. Теперь из-за ядовитости в качестве красок их не применяют, они служат для получения мышьяковистых препаратов для промышленных или медицинских целей.

**Получение мышьяка.** Получение свободного мышьяка из мышьяковистого колчедана основано на том, что мышьяк при нагревании до 660 °C возгоняется. Поэтому мышьяковистый колчедан нагревают без доступа воздуха, при этом он разлагается на сульфид железа (II)  $FeS$  и свободный мышьяк:



**Физические свойства и применение мышьяка.** Мышьяк образует две аллотропические модификации: темно-серое кристал-

лическое вещество плотностью 5,75 г/см<sup>3</sup> и черное аморфное вещество, получаемое при разложении мышьяковистого водорода:

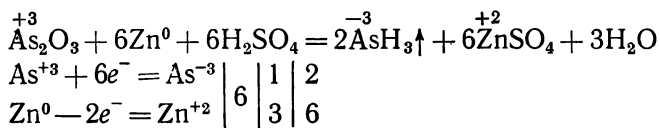


Обе модификации возгораются при нагревании, в воде практически нерастворимы.

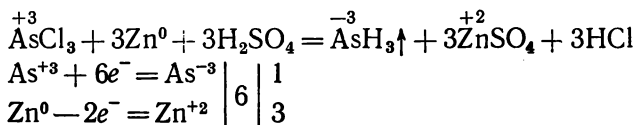
Кристаллический мышьяк, подобно металлам, хорошо проводит тепло и электрический ток, однако неметаллические свойства у него выражены более резко. Так, гидроксиды мышьяка являются кислотами, например мышьяковистая  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и мышьяковая  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  кислоты. Таким образом, мышьяк проявляет амфотерный характер с преобладанием неметаллических свойств. Свободный мышьяк и все его соединения чрезвычайно ядовиты. В чистом виде мышьяк применяют в производстве дрови (в свинец добавляют доли процента мышьяка, что придает дрови твердость и характерный блеск). Мышьяк в небольших количествах прибавляют к красной меди, которая при этом становится более стойкой к окислению при высокой температуре. Мышьяк реагирует со многими металлами и неметаллами только при высокой температуре.

## 5. Водородные соединения мышьяка

Водородным соединением мышьяка является арсин  $\text{AsH}_3$ , или мышьяковистый водород. Арсин — бесцветный ядовитый газ с чесночным запахом, т. кип. — 55 °С, т. пл. — 113,5 °С. Получается при восстановлении мышьяковистых соединений атомарным водородом в момент выделения (*pro nascendi*) при взаимодействии кислоты с цинком. Суммарные уравнения реакций имеют следующий вид:



или



Мышьяковистый водород неустойчив, легко разлагается при 200—300 °С на водород и черный аморфный мышьяк. В приборе Марша (рис. 62) при прохождении мышьяковистого водорода через нагретую часть трубки выделяется мышьяк, который отлагается на холодных частях трубки в виде черного налета — «мышьякового зеркала». Этим пользуются в аналитиче-

ской химии для обнаружения ничтожных количеств мышьяка и в судебной медицине для установления отравления мышьяком.

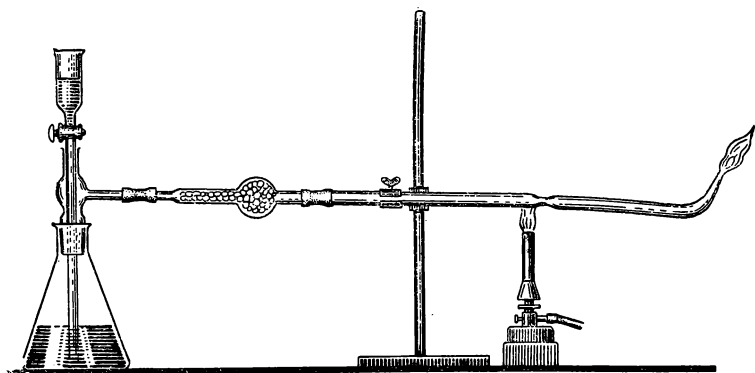


Рис. 62. Прибор для обнаружения мышьяка.

## 6. Кислородные соединения мышьяка

Мышьяк образует два оксида: гемитриоксид (мышьяковистый ангидрид)  $\text{As}_2\text{O}_3$  и гемипентаоксид (мышьяковый ангидрид)  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

**Гемитриоксид мышьяка.** Гемитриоксид, или «белый мышьяк»,  $\text{As}_2\text{O}_3$  получают обжигом мышьяковистого колчедана при температуре  $660^\circ\text{C}$  с доступом воздуха:



Белый мышьяк, подобно чистому мышьяку, легко возгоняется при температуре  $500\text{—}550^\circ\text{C}$ , поэтому его легко очистить возгонкой от нелетучих примесей (гемитриоксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и других соединений, входящих в состав мышьяковой руды). Белый мышьяк известен в виде белого порошка или стекловидной аморфной массы.

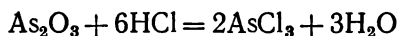
**Химические свойства.** Белый мышьяк растворяется в воде. При растворении происходит присоединение воды к гемитриоксиду мышьяка и образуется гидроксид мышьяка  $\text{As}(\text{OH})_3$ , или *мышьяковистая кислота*  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ :



В свободном состоянии мышьяковистая кислота не получена, она известна только в водных растворах и является очень слабой кислотой с малой степенью диссоциации.

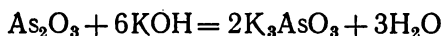
Белый мышьяк проявляет амфотерные свойства. Из кислот на него действует только соляная кислота, в результате полу-

чается хлорангидрид ортомышьяковистой кислоты по уравнению:

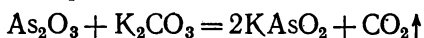


Треххлористый мышьяк — бесцветная жидкость, является хлорангидридом, поэтому бурно гидролизуется водой.

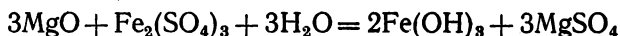
С растворами щелочей белый мышьяк образует соли *ортомышьяковистой кислоты*  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , которые называются *ортоарсенитами*:



Для получения солей *метамышьяковистой кислоты*  $\text{HAsO}_2$  белый мышьяк кипятят с раствором карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

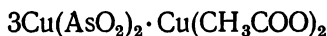


Белый мышьяк ядовит. Противоядием при отравлении мышьяковистыми соединениями является свежеприготовленная смесь сухой жженой магнезии  $\text{MgO}$  с раствором сульфата железа (III):



При этом тригидроксид железа поглощает мышьяковистые соединения, а сульфат магния очищает желудок.

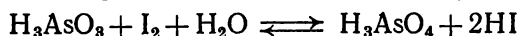
Белый мышьяк применяется в стекловарении для растворения избыточных кварцевых зерен, как консервирующее средство в меховой промышленности. Ввиду ядовитости его применяют в качестве приманок для борьбы с саранчой, а также для борьбы с вредителями сада и огорода — *парижская зелень*, которая представляет собой соль метаарсенита и ацетата меди.



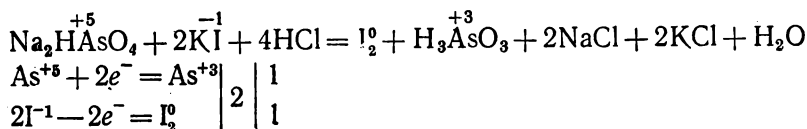
Гемитриоксид мышьяка, или мышьяковистый ангидрид, или белый мышьяк (*Acidum arsenicosum anhydricum*)  $\text{As}_2\text{O}_3$  назначают внутрь при малокровии, истощении, неврастении, наружно в стоматологии и при кожных заболеваниях.

**Гемипентаоксид мышьяка.** Гемипентаоксид мышьяка (мышьяковый ангидрид) — стекловидная масса; ему соответствует ортомышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — твердое вещество, хорошо растворимое в воде. Кислотные свойства у мышьяковой кислоты выражены значительно сильнее, чем у мышьяковистой. Она относится к электролитам средней силы ( $K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$ ).

Мышьяковистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями; так, они восстанавливают иод до иодистого водорода. При этом обесцвечивается бурая окраска иодной воды:



Мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  в химическом отношении сходна с фосфорной кислотой. Однако в отличие от нее проявляет окислительные свойства (легко окисляет  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , а  $\text{I}^-$  в  $\text{I}_2^\circ$ ). Например:



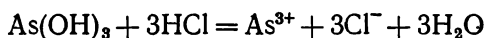
Соли мышьяковой кислоты называются *арсенатами*.

Препараты мышьяка издавна используются в медицине и ветеринарии. Фармакопейным препаратом является арсенат натрия  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, мышьяк входит в состав многих органических лечебных препаратов, таких как осарсол, сальварсан, новарсенол и др. *Натрия арсенат кристаллический* (*Natrii arsenas cristallisatus*)  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют в медицине в виде водного раствора для подкожных инъекций. Его назначают в качестве общеукрепляющего и тонизирующего средства при упадке питания, неврозах.

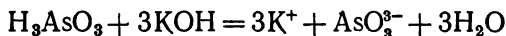
Ортомышьяковистая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и метамышьяковистая кислота  $\text{HAsO}_2$  существуют только в разбавленных водных растворах. В водном растворе тригидроксида мышьяка  $\text{As}(\text{OH})_3$  существует равновесие:



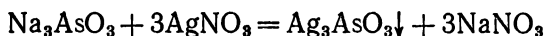
В кислой среде равновесие смещается вправо, в сторону увеличения концентрации катиона мышьяка ( $\text{As}^{3+}$ ):



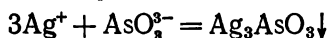
В щелочной среде равновесие смещается влево, в сторону увеличения концентрации аниона ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ):



По внешнему виду арсениты сходны с арсенатами. Чтобы избежать ошибки, пользуются раствором нитрата серебра, который с арсенитами дает желтый осадок:



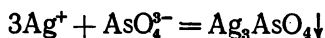
или в сокращенной ионной форме:



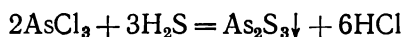
а с арсенатами— осадок шоколадного цвета:



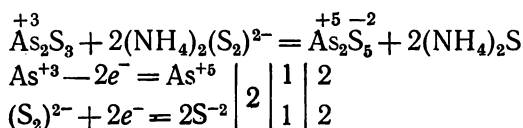
или в сокращенной ионной форме:



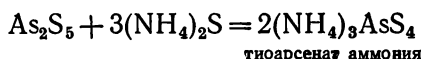
**Тиосоли мышьяка.** Если в подкисленный раствор катионов трехвалентного мышьяка пропускать сероводород, то выпадает осадок лимонно-желтого цвета — трехсернистый мышьяк  $As_2S_3$ :



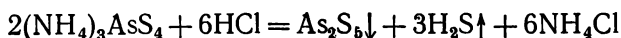
В отличие от всех других сульфидов, сульфиды мышьяка, сурьмы и олова растворяются в многосернистых щелочах с образованием тиосолей. Сначала полисульфид аммония  $(NH_4)_2S_2$  окисляет мышьяк со степенью окисления +3 до сульфида со степенью окисления +5:



Затем пентасульфид мышьяка растворяется в сульфиде аммония с образованием тиосоли:



Тиосоли — непрочные вещества и разрушаются соляной кислотой с выделением пентасульфида мышьяка (осадок), сероводорода и соли аммония:

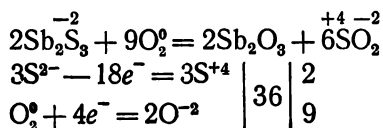


## 7. Сурьма

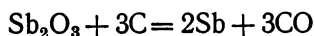
Химический знак . . . . .	Sb
Латинское название . . . . .	Stibium
Атомный вес . . . . .	121,75
Положение в периодической системе	5-й период, V группа, главная подгруппа, р-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$
весовых % . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$
Электронная формула . . . . .	$\dots 4d^{10}5s^25p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	1,61
Электроотрицательность . . . . .	1,82
Степени окисления . . . . .	—3, +3, +5
Плотность (в твердом состоянии), $g/cm^3$ . . . . .	6,68
$T_{пл}$ , °C . . . . .	630
$T_{кип}$ , °C . . . . .	1637

Сурьма (Stibium) встречается в природе главным образом в виде сурьмяного блеска  $Sb_2S_3$  — серебристо-серых кристаллов.

Для получения сурьмы сначала сурьмяный блеск обжигом переводят в кислородное соединение — оксид сурьмы (III) (гемитриоксид сурьмы):



Затем оксид сурьмы (III) восстанавливают углем:

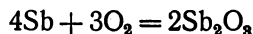


Сурьма представляет собой твердое вещество серебристо-белого цвета, плотностью  $6,68 \text{ г/см}^3$  с т. пл.  $630,5^\circ\text{C}$ . Сурьма очень хрупка, легко растирается до мелкого порошка, ее электро- и теплопроводность значительно ниже, чем у типичных металлов.

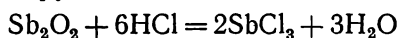
Применяется сурьма в сплавах для придания им большей твердости, например в типографском сплаве.

Сурьма — амфотерный элемент. В оксиде сурьмы (III)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  преобладают основные свойства, а в оксиде сурьмы (V)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  — кислотные свойства.

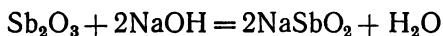
$\text{Sb}_2\text{O}_3$  образуется при сгорании сурьмы на воздухе:



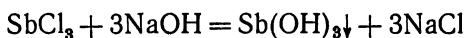
Это белый кристаллический порошок, не растворимый в воде. Оксид сурьмы (III) проявляет амфотерный характер с некоторым преобладанием основных свойств. Как основной оксид реагирует с кислотами:



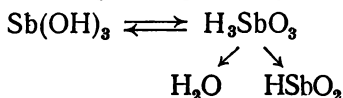
Как кислотный оксид реагирует с щелочами с образованием солей метасурьмянистой кислоты:



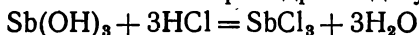
При взаимодействии щелочей с растворимыми солями сурьмы (III) выпадает белый студенистый осадок тригидроксида сурьмы:



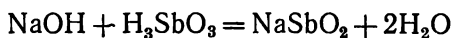
Тригидроксид сурьмы проявляет амфотерный характер, поэтому в водном растворе он существует в двух формах:



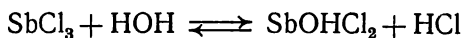
Как основание — тригидроксид сурьмы реагирует с кислотами:



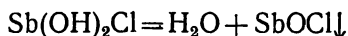
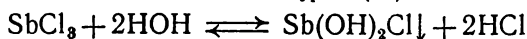
Реагируя со щелочами, гидроксид сурьмы ведет себя как кислота:



Для сурьмы характерны следующие кислоты: метасурьмяная  $\text{HSbO}_3$ , ортосурьмяная  $\text{H}_3\text{SbO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_7\text{SbO}_6$ , или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Соли этих кислот называются *антимонатами*. Соли сурьмы при растворении в воде подвергаются гидролизу и раствор мутнеет, так как получаются основные соли, не растворимые в воде. Например:

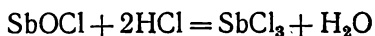


гидроксохлорид  
сурьмы (III)



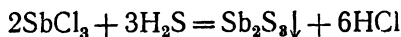
хлорид  
антимонила

Чтобы избежать мути, к раствору соли добавляют свободную кислоту, тогда реакция гидролиза ослабляется, так как кислота реагирует с основной солью, образуя среднюю соль. Например:

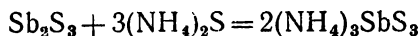


Практически при приготовлении растворов солей сурьмы воду предварительно подкисляют и только потом растворяют соль, тогда раствор получается прозрачным.

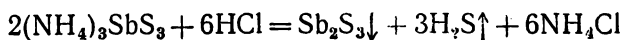
**Тиосоли сурьмы.** Если через подкисленный раствор катионов трехвалентной сурьмы пропустить сероводород, то выпадает оранжево-красный осадок трехсернистой сурьмы:



Этот сульфид, в отличие от других сульфидов, растворяется в сернистых щелочах с образованием тиосоли:



Тиоантимонит аммония легко разрушается кислотами на сульфид  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , выпадающий в осадок, сероводород и соль аммония:



Сульфиды сурьмы (III)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и сурьмы (V)  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  применяются в спичечном производстве и для окраски резины в красный цвет.

Растворимые соединения сурьмы ядовиты. Противоядием при отравлении являются молоко или водный раствор соды.

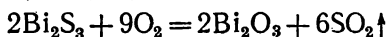


## 8. Висмут

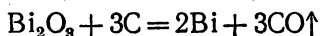
Химический знак . . . . .	Bi
Латинское название . . . . .	Bismutum
Атомный вес . . . . .	30,98
Положение в периодической системе	6-й период, V группа, главная под- группа, р-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$1,7 \cdot 10^{-8}$
весовых % . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$
Электронная формула . . . . .	$5s^2 5p^6 5d^1 4f^{14} 5d^2 - 106s^2 6p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	1,82
Электроотрицательность . . . . .	1,67
Степени окисления . . . . .	—3, 0, +3, +5
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	9,8
$T_{пл}$ , °C . . . . .	271,3
$T_{кип}$ , °C . . . . .	1560

Висмут относится к элементам, мало распространенным в природе. Он встречается в природе обычно в виде минералов *висмутового блеска*  $Bi_2S_3$  и *висмутовой охры*  $Bi_2O_3$ , реже — в свободном состоянии.

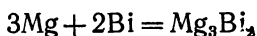
Получают висмут из висмутового блеска (трехсернистого висмута). Руду предварительно обжигают в присутствии кислорода воздуха для перевода трехсернистого висмута в оксид висмута (III):



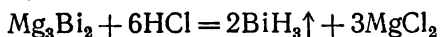
Полученный оксид висмута (III) восстанавливают прокаливанием с углем до висмута:



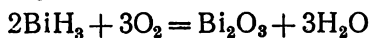
Висмут — металл красновато-белого цвета с довольно низкой температурой плавления. На воздухе при обыкновенной температуре он не окисляется и с кислотами, не являющимися окислителями, не реагирует. В соединениях висмут обычно проявляет положительную степень окисления, равную +3, реже +5, и только в соединениях со щелочными или щелочноземельными металлами проявляет отрицательную степень окисления, равную трем. При сплавлении с магнием он образует химическое соединение висмутид магния:



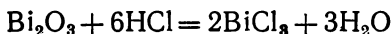
При действии на висмутид магния разбавленной соляной кислотой получается очень нестойкий висмутистый водород — *висмутин*:



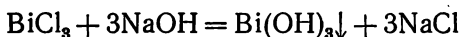
Висмутин горит, образуя желтого цвета оксид висмута (III) и воду:



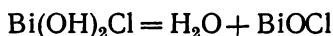
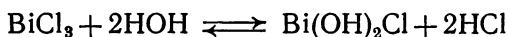
$\text{Bi}_2\text{O}_3$  — основной оксид; он легко растворяется при действии кислот, образуя соли висмута:



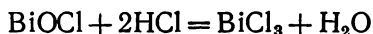
При действии щелочей на растворимые соли висмута получается белый осадок гидроксида висмута:



Гидроксид висмута очень слабое основание, поэтому соли висмута легко гидролизуются водой с образованием нерастворимых в воде основных солей. Реакция гидролиза  $\text{BiCl}_3$  протекает в две стадии:

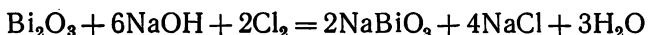


Таким образом, хлорид висмутила, или хлороксид висмута  $\text{BiOCl}$ , является основной солью. При добавлении некоторого количества кислоты осадок основной соли висмута опять растворяется, и полученный раствор соли висмута является вполне устойчивым:

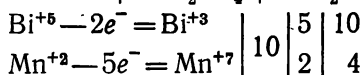
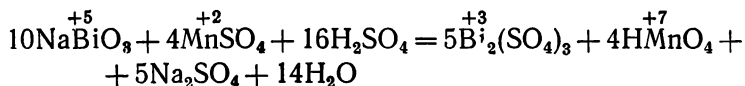


При растворении солей висмута к воде для предупреждения гидролиза и выпадения в осадок основных солей предварительно добавляют немного кислоты.

При действии хлора на оксид висмута (III), находящийся в концентрированном растворе щелочи, получается висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$  — соединение со степенью окисления висмута +5:



Висмутаты — исключительно сильные окислители: в кислотной среде, например, они мгновенно окисляют соли марганца (II) до марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4^{+7}$ . При этом раствор приобретает малиновую окраску:



Все соединения висмута очень ядовиты.

Применение висмута и его соединений. Висмут входит в состав многих легкоплавких сплавов, применяемых в типографском деле, в различных противопожарных приспособлениях и т. п. Так, сплав Вуда (сплав Bi, Pb, Sn, Cd в весовом отношении 4 : 2 : 1 : 1) плавится при 60 °С, а сплав Розе (сплав Bi, Pb, Sn в весовом отношении 2 : 1 : 1) — при

94 °С. Сплав, содержащий 50% Pb, 37,5% Bi и 12,5% Sn, применяется для сплавления стекла с металлами. В автоматических огнетушителях применяется висмутовый сплав (49,41% Bi, 27,67% Pb, 12,88% Sn и 10,02% Cd). Как только температура окружающей среды достигает 70 °С, плавится пробка из висмутового сплава и огнетушитель срабатывает автоматически.

Добавка 0,01% Bi в алюминий и сталь улучшает пластические свойства металла, упрощает обработку. Соединения висмута находят применение в стекольной промышленности, медицине и косметике.

Висмута основной нитрат (Bismuthi subnitrates) смесь из  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{BiONO}_3$  и  $\text{BiOOH}$  — белый аморфный или мелкокристаллический порошок. Не растворим в воде и спирте, легко растворим в соляной кислоте. Применяется в качестве вяжущего и отчасти антисептического средства при желудочно-кишечных заболеваниях. Наружно его применяют в мазях и присыпках (5—10%) при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

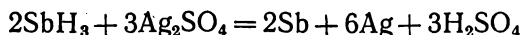
## 9. Обзор неметаллов V группы

Так как у элементов главной подгруппы пятой группы — азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута — на внешнем энергетическом уровне одинаковое число валентных электронов, равное 5, они имеют ряд общих свойств. С увеличением порядкового номера, т. е. при переходе от азота к висмуту, постепенно увеличивается радиус атома от 0,71 Å у азота до 1,82 Å у висмута, поэтому уменьшается сродство к электрону и электроотрицательность элементов от 3,07 у азота к 1,67 у висмута. Иначе говоря, с возрастанием порядкового номера отмечается заметное ослабление неметаллических свойств и нарастание металлических. Растет тенденция к отдаче электронов и уменьшается тенденция к принятию электронов. В связи с этим азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма — амфотерные элементы, висмут скорее можно отнести к металлам.

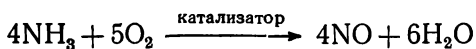
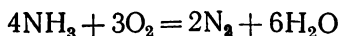
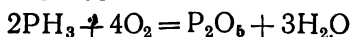
С увеличением радиусов атомов и металличности элементов в группе увеличивается способность элементов образовывать кислородные соединения. Поэтому азот с трудом образует с кислородом оксид азота (II) NO, который затем окисляется до трех- и пятизарядного азота; азот встречается в природе преимущественно в свободном состоянии. Фосфор в природе находится исключительно в окисленном состоянии, в виде солей ортофосфорной кислоты; это объясняется тем, что фосфор энергично соединяется с кислородом, образуя высшие кислородные соединения. В отличие от фосфора, мышьяк в природе существует главным образом в виде сульфидов.

**Водородные соединения элементов V группы.** Водородные соединения элементов подгруппы азота общей формулы  $\text{ЭН}_3$  представляют собой бесцветные газообразные вещества с характерным резким запахом. В пределах одной подгруппы с увеличением радиусов атомов при одинаковой величине зарядов притяжение элемента Э с водородом уменьшается, в связи с чем и прочность водородных соединений уменьшается от азота к висмуту. Так, если аммиак  $\text{NH}_3$  разлагается при  $700^\circ\text{C}$ , фосфин  $\text{PH}_3$  — при  $400^\circ\text{C}$ , арсин  $\text{AsH}_3$  — при  $230^\circ\text{C}$ , стибин  $\text{SbH}_3$  — при осторожном нагревании, то висмутин  $\text{BiH}_3$  разлагается уже при комнатной температуре. Таким образом, устойчивость водородных соединений  $\text{ЭН}_3$  в ряду  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$  убывает от  $\text{NH}_3$  к  $\text{BiH}_3$ .

Чем легче разлагается водородное соединение, тем больше его восстановительная активность. Поэтому в приведенном выше ряду от  $\text{NH}_3$  к  $\text{BiH}_3$  восстановительная способность гидридов увеличивается параллельно усилению металлических свойств элементов в группе. Стийн, например, способен восстанавливать соли серебра до металла:



Все гидриды окисляются кислородом, но если реакция окисления фосфина и более тяжелых аналогов идет при обычной температуре, то для окисления аммиака необходима повышенная температура.



Благодаря большому заряду отрицательно заряженных ионов, связь последних с ионами водорода в водородных соединениях гораздо прочнее, чем у элементов VI и VII групп. Поэтому элементы группы азота не могут отщеплять в растворе ионы водорода и не обладают кислотными свойствами.

**Кислородные соединения элементов V группы.** С увеличением зарядов ядер элементов химические свойства оксидов и гидроксидов изменяются от кислотных у оксидов и кислот азота и фосфора к амфотерным у оксидов и гидроксидов мышьяка и сурьмы и далее к основным у оксидов и оснований висмута.

Для всех элементов подгруппы азота известны оксиды двух типов:  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и  $\text{Э}_2\text{O}_5$ . В связи с переходом химической связи от полярной ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) к ионной ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) устойчивость оксидов увеличивается. С увеличением числа атомов кислорода в молекулах кислот увеличивается сила кислот. Сила всех высших кислот элементов подгруппы азота выше, чем у соответствующ-

щих кислот низших степеней окисления. Накопление электроотрицательных атомов кислорода в кислотных остатках приводит к более сильному оттягиванию электронной пары связи  $\text{H}-\text{O}$  в  $\text{H}-\text{O}-\text{RO}_2$  в сторону атома кислорода, т. е. связь  $\text{H}-\text{O}$  в высших кислотах более полярна и легче рвется под действием полярных молекул воды.

Изменение окислительно-восстановительной активности элементов подгруппы мышьяка в характерных для них степенях

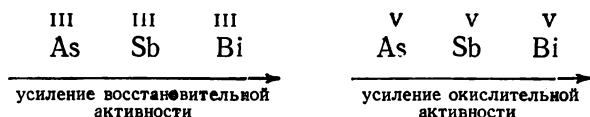
Т а б л и ц а 34

Обзор неметаллов V группы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Порядковый номер	7	15	33	51	83
Плотность, $\text{г/см}^3$	0,81	1,83—2,34	5,7—3,9	—	9,8
Температура плавления, °C	—210	44,1*	817	630	271,3
Температура кипения, °C	—195,8	280*	612	1637	1560
Радиус атома, Å	0,71	1,1	1,21	1,61	1,15
Отрицательная степень окисления	—3	—3	—3	—3	—3
→ проявление отрицательной степени окисления уменьшается					
Характер водородных соединений типа $\text{ЭH}_3$ : формула агрегатное состояние	$\text{NH}_3$ Экзотермичны	$\text{PH}_3$ Все водородные соединения газообразны	$\text{AsH}_3$ Сильно эндотермичны	$\text{SbH}_3$ Сильно эндотермичны	$\text{BiH}_3$ Сильно эндотермичны
растворимость в воде	Сильно растворим (щелочная среда)	Почти нерастворим в воде	В воде мало растворимы и с кислотами не соединяются		
Характер оксидов типа $\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2\text{O}_3$ Кислотные	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{As}_2\text{O}_3$ Амфотерный кислотный	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ Амфотерный основной	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Основной
Устойчивость оксидов	→ Увеличивается				
Характер оксидов типа $\text{Э}_2\text{O}_5$	$\text{N}_2\text{O}_5$ Оксиды кислотные	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{As}_2\text{O}_5$ Кислотный характер понижается (убывает)	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_2\text{O}_5$
Кислоты типа $\text{HЭO}_2$ , $\text{H}_3\text{ЭO}_3$	$\text{HNO}_2$ Слабые кислоты	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{AsO}_3$ Сила кислот убывает	$\text{H}_3\text{SbO}_3$	$\text{H}_3\text{BiO}_3$
Кислоты типа $\text{HЭO}_3$ , $\text{H}_3\text{ЭO}_4$	$\text{HNO}_3$ Сильная	$\text{H}_3\text{PO}_4$ Средней силы	$\text{H}_3\text{AsO}_4$ Средней силы	$\text{H}_3\text{SbO}_4$ Слабые	$\text{H}_3\text{BiO}_4$
→ Сила кислот убывает					

\* Для белого фосфора.

окисления (+3 и +5) может быть выражено следующим образом:



Окислительные свойства  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  появляются только в кислой среде.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  окисляет  $\text{HI}$  до  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  окисляет даже  $\text{HCl}$  до  $\text{Cl}_2$ . Пятизарядный висмут окисляет и в щелочной среде.

### Вопросы и задачи для самопроверки

1. На чем основана очистка солей от примесей солей аммония?
2. Сосуд наполнили диоксидом азота и налили в него воды. Какие химические свойства будут проявлять образовавшиеся при этом соединения? Ответ подтвердить химическими уравнениями реакций.
3. Как отличить нитрат натрия от нитрита? Ответ мотивировать химическими уравнениями реакций.
4. Какое различие во взаимодействии сульфидов с 5 н. и 2 н. растворами азотной кислоты?
5. В какой азотной кислоте растворяется больше металлов — в дымящей или двадцатипроцентной?
6. В чем причина окислительной активности нитратов при накаливании?
7. Как можно очистить красный фосфор от примеси белого?
8. Какой объем займет при испарении 1 л жидкого азота плотностью 0,81 г/см<sup>3</sup>?
9. Сколько миллилитров 20% раствора азотной кислоты плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> пошло на взаимодействие с серебром, если образовалось 51 г нитрата серебра?
10. Сколько литров аммиака, измеренного при нормальных условиях, можно получить из смеси 50 г хлорида аммония с 50 г едкого кальция?
11. Сколько миллилитров 19,8% раствора едкого натра плотностью 1,22 г/см<sup>3</sup> и 80% раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  потребуется для получения 5,6 л аммиака при нормальных условиях?

# ГЛАВА XV

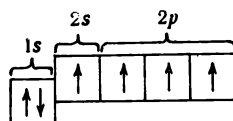
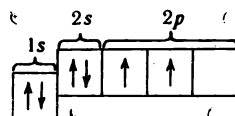
## УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ. БОР

### 1. Углерод

Химический знак . . . . .	C
Латинское название . . . . .	Carboneum
Атомный вес . . . . .	12,011
Положение в периодической системе	2-й период, IV группа, главная под- группа, <i>p</i> -элемент

В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,14
весовых % . . . . .	0,35

Электронная структура . . . . .



в возбужденном состоянии . . . . .

Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^2$
в возбужденном состоянии . . . . .	$1s^2 2s^1 2p^3$
Радиус атома, Å . . . . .	0,77
Электроотрицательность . . . . .	2,5
Степени окисления . . . . .	-4, +2, +4
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
алмаз . . . . .	3,51
графит . . . . .	2,25
$T_{пл}$ , °C . . . . .	3750
Химическое свойство . . . . .	Восстановитель

Углерод известен с глубокой древности. В природе он встречается как в свободном виде — алмаз, графит, так и в соединениях. Роль углерода в природе велика, так как его соединения являются основой органической жизни.

Углерод входит в растительные и животные ткани и в продукты их разрушения (торф, каменный уголь, нефть). Он входит в состав многих минералов:  $\text{CaCO}_3$  — мел, мрамор, известняк,  $\text{MgCO}_3$  — магнезит,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  — доломит.

Углерод входит в состав болотного газа ( $\text{CH}_4$ ) и в состав воздуха в виде диоксида углерода  $\text{CO}_2$ .

### 2. Аллотропические видоизменения углерода

Углерод образует три аллотропические модификации: пространственную структуру (алмаз), плоскую структуру (графит) и линейную (карбин). Иногда говорят и об аморфном углероде,

подразумевая под этим древесный уголь и кокс, но в действительности эти вещества не являются подлинными модификациями углерода, а представляют собой сложные органические соединения с очень большим процентным содержанием углерода.

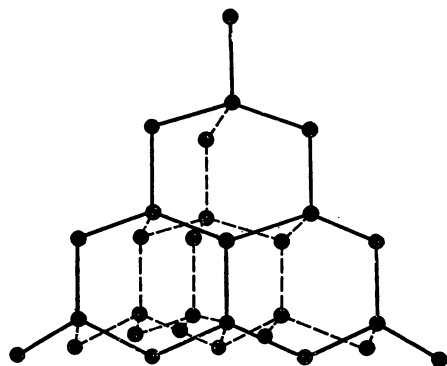


Рис. 63. Схема строения кристалла алмаза.

няют для сверления чугуна, стали и бурения твердых пород; алмазный порошок — для шлифовки драгоценных камней. Шлифованные алмазы называются *бриллиантами*.

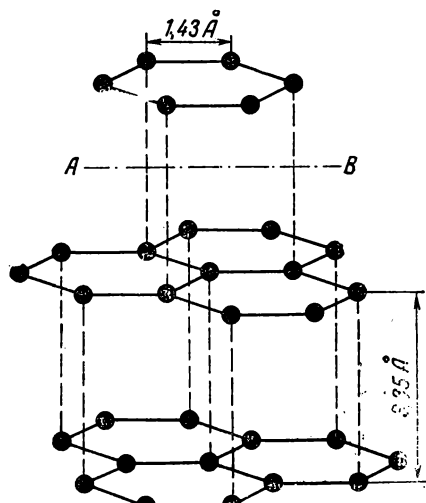


Рис. 64. Схема строения кристалла графита (AB — расположение плоскости спайности).

Алмаз в природе встречается редко, так как образуется при быстром охлаждении под большим давлением. Месторождения алмазов встречаются в Африке, в СССР — на Урале и в Якутской АССР. Алмаз прозрачен, бесцветен, его плотность  $3,5 \text{ г/см}^3$ , он не проводит электрического тока. Алмаз — самое твердое из природных веществ. Его приме-

Исключительная твердость алмаза обусловлена его строением. В кристаллах алмаза все атомы расположены на одинаковых расстояниях друг от друга, а расстояние между центрами атомов  $1,54 \text{ Å}$  (рис. 63).

**Графит.** В графите, в отличие от алмаза, как в металлах, содержатся слабо связанные электроны. У каждого атома углерода участвует в образовании ковалентных связей лишь 3 из 4 валентных электронов, образуя с соседними углеродными атомами, лежащими в одной плоскости, три ковалентные связи, направленные под углом  $120^\circ$  друг к другу. Четвертый электрон остается, как в металлах, свободным. Этим

электронам графит обязан своей электропроводностью. Расстояние между слоями в графите ( $3,35 \text{ Å}$ ) значительно больше, чем расстояние между соседними атомами ( $1,42 \text{ Å}$ ), а следовательно, и прочность связи различна, у графита сравнительно

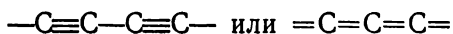


малая прочность вдоль слоев (т. е. по плоскостям спайности кристалла) при значительной прочности самих слоев; графит легко расчлняется на чешуйки по направлению *AB* (рис. 64). Этим и объясняется его мягкость. Сжимаемость графита в 30 раз больше, чем у алмаза.

Графит непрозрачен, серого цвета, с металлическим блеском. Благодаря наличию подвижных электронов он довольно хорошо проводит электрический ток и теплоту. Графит скользок на ощупь, как смазочные масла, и представляет собой одно из самых мягких из числа твердых веществ.

Плотность графита от 2,17 до 2,3 г/см<sup>3</sup>, он плавится при температуре 3700 °С под давлением 100 атм. Графит применяется для изготовления электродов, в смеси с глиной — для огнеупорных тиглей, в которых плавят металлы; в смеси с маслом — это смазочный материал.

**Карбин** получен В. В. Коршаком и А. М. Сладковым при каталитическом окислении ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в виде следующих фрагментов:



Карбин — черный мелкокристаллический порошок, обладающий полупроводниковыми свойствами. Под действием света его электропроводность многократно увеличивается (отличный фотоэлемент). При 2300 °С он превращается в графит.

Аллотропные разновидности углерода взаимопревратимы при высоких температурах: при этом при обычных давлениях алмаз превращается в графит, а при очень высоких давлениях — графит превращается в алмаз.

Обогащенные углеродом продукты получают из каменного угля, древесины и животных остатков (костей, крови и пр.) нагреванием их без доступа воздуха, так называемой *сухой перегонкой*. При сухой перегонке каменного угля отгоняются летучие вещества и остается обогащенный углеродом продукт — кокс. При сухой перегонке древесины получают древесный уголь, при сухой перегонке животных остатков — животный уголь, костей — костный уголь. Полученные таким образом угли обладают способностью поглощать газы и растворенные вещества. Если же эти угли предварительно обработать перегретым паром, то их поглотительная способность в значительной степени увеличивается. Такие угли называются *активированными*. Так, 1 г активированного березового угля имеет поглотительную поверхность, равную 1000 м<sup>2</sup>.

*Поглощение газов, паров и растворенных веществ поверхностью твердого тела называется адсорбцией.* Адсорбционная способность твердых веществ зависит от их пористости, внутренней поверхности, доступной для адсорбируемого вещества.

При измельчении вещества общая поверхность его увеличивается, поэтому тонкие порошки обладают большей поглощательной способностью.

Чем легче сжижается газ, тем сильнее он адсорбируется, поэтому фосген  $\text{COCl}_2$  лучше поглощается древесным углем, чем сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Адсорбция — экзотермический процесс, поэтому понижение температуры увеличивает поглощательную способность.

Поглощательная способность древесного угля была открыта в 1785 г. акад. Т. Е. Ловицем: он очищал с помощью древесного угля виннокислотную кислоту от желтой окраски. Поглощательная способность угля используется для осветления сахарного раствора, масел, меда, для улавливания ценных паров и газов, для изготовления противогазов.

*Уголь активированный* (*Carbo activatus*) применяется в медицине при диспепсии, пищевых интоксикациях, отравлениях алкалоидами, солями тяжелых металлов и т. п.

Таблетки активированного угля — *карболен* (*tabuletta Carbonis activati*) содержат по 0,5 или 0,25 г активированного угля. Применяют их главным образом при метеоризме и диспепсии.

Акад. Н. Д. Зелинский в 1915 г. получил активированный березовый уголь, который применяется в противогазах.

### 3. Химические свойства углерода

Углерод при обычной температуре инертен. При высокой температуре он образует многообразные соединения: с металлами, серой, кислородом и особенно многочисленные соединения с водородом.

Этими свойствами обладает главным образом уголь, а алмаз и графит при высокой температуре взаимодействуют только с кислородом.

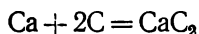
**1. Отношение углерода к простым веществам.** В периодической таблице углерод расположен почти на границе между металлами и неметаллами. Поэтому он электроотрицателен, т. е. выступает в качестве окислителя в соединениях с металлами, и электроположителен, т. е. выступает в качестве восстановителя в соединениях с неметаллами, расположенными правее и ниже его в периодической таблице, в том числе с кислородом.

Соединения углерода с металлами и другими элементами, которые по отношению к углероду проявляют положительную степень окисления, называются *карбидами*. Карбиды — обычно твердые кристаллические вещества с очень высокими температурами плавления. Они могут быть самого разнообразного состава, часто не отвечающего валентности соединяющихся элементов, например цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

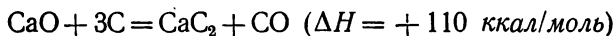
Из карбидов большое применение имеет карбид кальция  $\text{CaC}_2$ , его графическая формула



Карбид кальция можно получить соединением металлического кальция с углеродом:



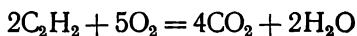
В промышленности карбид кальция получают накаливанием негашеной извести с углем в электрических печах при температуре выше  $3000^\circ\text{C}$ . Реакция протекает по уравнению:



Карбид кальция применяют для получения ацетилена:

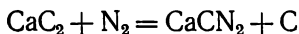


Ацетилен используется для получения высокой температуры:



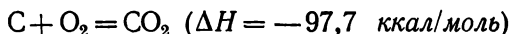
а также является важным сырьем для органического синтеза, для получения каучука и других веществ.

Карбид кальция применяют для получения азотного удобрения — цианамид кальция:

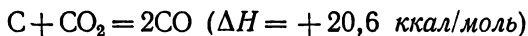


графическая формула его  $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

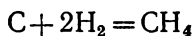
При сгорании углерода, в зависимости от условий реакции, получается оксид углерода (II)  $\text{CO}$  или диоксид углерода  $\text{CO}_2$ . При низкой температуре (до  $700^\circ\text{C}$ ) получается диоксид углерода:



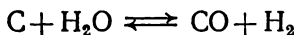
При высокой температуре (выше  $800^\circ\text{C}$ ) получается оксид углерода (II) (окись углерода):



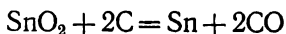
При образовании электрической дуги между угольными электродами в атмосфере водорода углерод соединяется с водородом, образуя метан  $\text{CH}_4$ :



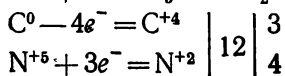
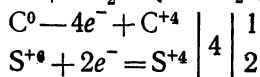
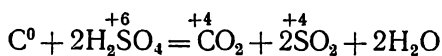
**2. Отношение углерода к сложным веществам.** При пропускании водяных паров через раскаленный кокс получается *водяной газ*:



Уголь при высокой температуре способен отнимать кислород от оксидов многих металлов, т. е. является восстановителем, чем пользуются в металлургии при выплавке металлов из кислородных руд. Например, получение олова из оловянного камня:



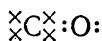
Концентрированные серная и азотная кислоты при кипячении окисляют уголь до диоксида углерода, сами восстанавливаясь при этом до оксидов  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ :



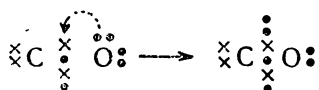
#### 4. Оксид углерода (II)

Оксид углерод (II) имеет состав  $\text{CO}$  и структурную формулу  $\text{C}=\text{O}$ . В быту оксид углерода называют *угарным газом*.

Электронная формула оксида углерода (II)



Из нее видно, что в образовании химических связей с кислородом со стороны атома углерода (его валентные электроны обозначены крестиками) участвуют лишь два валентных электрона из четырех. В этой электронной формуле учтены лишь ковалентные связи, образованные путем спаривания электронов атома  $\text{C}$  (изображены крестиками) с электронами атома  $\text{O}$  (изображены точками). Обратим внимание, что теперь до завершения внешнего слоя атома углерода недостает двух электронов, и вспомним, что ковалентные связи могут возникать не только путем спаривания электронов, но и путем предоставления одним атомом другому готовой пары электронов. У атома кислорода имеются две свободные пары электронов. Одна из них смещается к атому углерода, дополняя его внешний слой до восьми, и становится третьей ковалентной связью между атомами углерода и кислорода:

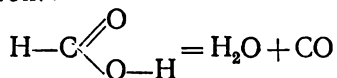


В образовании ее электроны углеродного атома не участвуют, поэтому он остается двухвалентным (как остается трехвалентным азот при превращении молекулы аммиака в ион аммония).

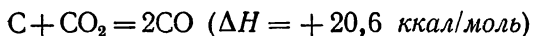
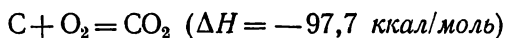
За счет добавочной электронной пары внешний слой атома углерода становится завершенным, и молекула СО получает такое же строение, как молекула азота. Поэтому все физические свойства оксида углерода (II) и азота оказываются очень близкими.

За счет остающихся у атома углерода в СО неиспользованных на образование связей двух электронов атом углерода может образовывать еще две ковалентные связи, присоединяя второй атом кислорода. Это проявляется в химических свойствах оксида углерода (II): он горюч и может восстанавливать металлы из их оксидов.

**Получение оксида углерода (II).** В лабораториях оксид углерода (II) получают нагреванием муравьиной кислоты с водоотнимающим веществом — концентрированной серной кислотой:



В промышленности оксид углерода (II) образуется при горении угля или топлива, содержащего углерод, в условиях высокой температуры (выше 800 °С) и недостатка кислорода воздуха по схеме:



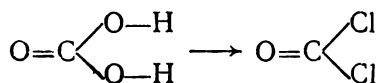
При 800 °С степень превращения  $\text{CO}_2$  в СО достигает 90%.

**Физические свойства.** Оксид углерода (II) — бесцветный ядовитый газ, не имеет запаха и вкуса, чуть легче воздуха; молекула его неполярна, поэтому имеет низкую температуру кипения и малую растворимость в воде. Оксид углерода (II) кипит при  $-192^\circ\text{C}$ .

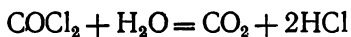
**Химические свойства. I.** Отношение к простым веществам. В оксиде углерода (II) углерод двухвалентен, поэтому СО может присоединять к себе хлор на свету в присутствии катализатора активированного угля. При этом образуется фосген:



Фосген представляет собой бесцветную жидкость с запахом гнилых яблок, его т. кип. 8 °С. Фосген является хлорангидридом угольной кислоты:



Фосген — сильное отравляющее вещество. При вдыхании он поражает слизистую оболочку дыхательных путей и легкие. В легких происходит гидролиз фосгена с образованием соляной кислоты, которая разрушает легочную ткань и вызывает отек легких:



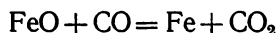
Фосген применяется при производстве некоторых органических красителей и лекарственных веществ.

Оксид углерода (II) горит в воздухе голубоватым пламенем, выделяя много тепла, поэтому он входит в состав газообразного топлива, водяного и генераторного газов:

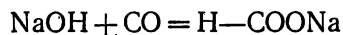


Отравление оксидом углерода (II) в быту называется угаром, откуда он и получил название *угарного газа*. Отравляющее действие CO обусловлено тем, что он присоединяется к гемоглобину крови и тем самым лишает его возможности присоединить кислород. В результате организм погибает от недостатка кислорода. Отравление наступает при длительном вдыхании воздуха, содержащего 0,05% (по объему) оксида углерода (II), содержание его в воздухе около 1% уже вызывает отравление со смертельным исходом. Усиленное вдыхание свежего воздуха, искусственное дыхание могут спасти организм от гибели.

2. Отношение оксида углерода (II) к сложным веществам. При высокой температуре оксид углерода (II) отнимает кислород от оксидов металлов и восстанавливает свободные металлы, чем пользуются в металлургии при выплавке металлов. Например, получение железа в доменных печах при температуре 700 °C можно представить уравнением:



В водных растворах оксид углерода (II) восстанавливает соли серебра, золота, платины и некоторых других металлов до свободных металлов при обычной температуре. Его неправильно считают безразличным несолеобразующим оксидом. Оксид углерода (II) является ангидридом муравьиной кислоты. При температуре 120 °C и давлении 4 атм он реагирует со щелочью, образуя соль муравьиной кислоты:



Эта реакция находит техническое применение.

Полярность молекулы CO и наличие неподеленной пары электронов у атома углерода определяет участие оксида углерода (II) в реакции комплексообразования, например в образовании карбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

## 5. Оксид углерода (IV) (диоксид углерода)

Диоксид углерода имеет состав  $\text{CO}_2$ , молекула его линейна  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ .

**Получение.** В лабораториях диоксид углерода получают действием разбавленной (1:3) соляной кислоты на мрамор (рис. 65).

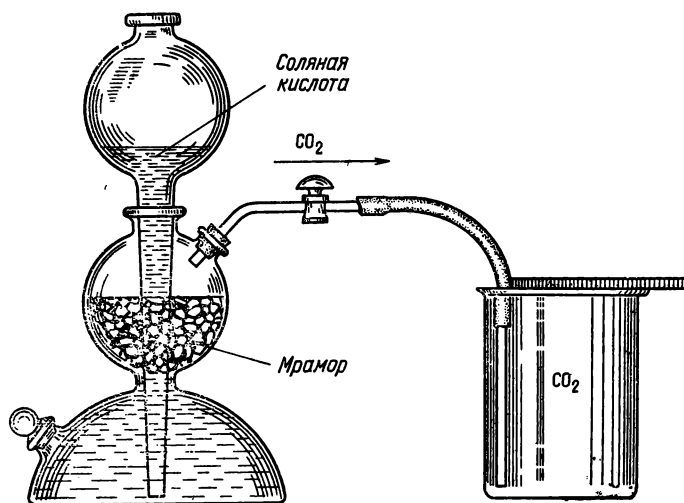
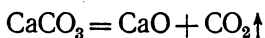


Рис. 65. Получение диоксида углерода.

Действовать на мрамор разбавленной серной кислотой для получения диоксида углерода не следует, так как образуется малорастворимый сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ , который обволакивает кусочки мрамора, вследствие чего реакция прекращается.

В промышленности диоксид углерода получают как побочный продукт при прокаливании известняка:



Диоксид углерода постоянно образуется в природе при всевозможных процессах окисления органических веществ (гниении растительных и животных остатков, сжигании топлива, дыхании). Вследствие этого почвенный воздух беднее кислородом, чем атмосферный.

**Физические свойства.** Диоксид углерода — газ без цвета и запаха, кисловатый на вкус. 1 л его весит  $\frac{44}{22,4} = 1,977$  г, он тяжелее воздуха в 1,509 раза.

Диоксид углерода можно собирать в открытом сосуде и переливать, как жидкость, из одного сосуда в другой. Молекулы

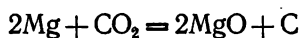
его неполярны, поэтому он имеет низкие температуры кипения и плавления и небольшую растворимость в воде. При атмосферном давлении диоксид углерода кипит при  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Под давлением 60 атм при обыкновенной температуре диоксид углерода переходит в жидкость, которую хранят в стальных баллонах под тем же давлением.

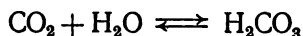
Диоксид углерода не горит и не поддерживает горения обычных горючих веществ, поэтому его применяют для тушения пожара.

Это свойство  $\text{CO}_2$  можно продемонстрировать на следующем опыте. На каждой ступеньке «лесенки», изготовленной из толстой металлической проволоки, укрепляют по небольшому кусочку свечи, зажигают их и опускают в сосуд емкостью 4—6 л. Опустив до дна сосуда трубку, соединенную с аппаратом Киппа, пускают ток диоксида углерода, который постепенно снизу заполняет сосуд, отчего горящие свечи одна за другой гаснут.

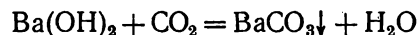
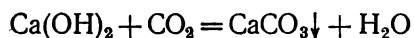
**Химические свойства.** В диоксиде углерода углерод с кислотом связаны очень прочно, однако нагретый магний горит в диоксиде углерода:



При растворении диоксида углерода в воде он частично взаимодействует с водой, в результате образуется неустойчивая угольная кислота. 1 л воды при  $20^{\circ}\text{C}$  растворяет 0,88 л диоксида углерода, причем не более 1%  $\text{CO}_2$  превращается в кислоту:

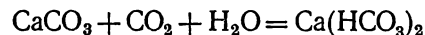


Качественной реакцией на диоксид углерода является образование малорастворимых в воде карбонатов  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$ :



При пропускании диоксида углерода через раствор гидроксида кальция (известковая вода) или гидроксида бария (баритовая вода) раствор мутнеет вследствие образования карбоната.

При взаимодействии избытка диоксида углерода с водными растворами карбонатов получают хорошо растворимые в воде гидрокарбонаты:



Диоксид углерода применяется для газирования воды и напитков, в жидком виде — в огнетушителях и пожарных машинах. Прессованный твердый диоксид углерода под названием *сухого льда* применяется в качестве охладителя. Преимущество сухого льда перед обыкновенным заключается в том, что он поддерживает в окружающем пространстве зна-



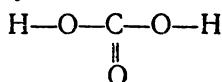
чительно более низкую температуру и испаряется, не переходя в жидкое состояние.

Обработка химических веществ диоксидом углерода называется *карбонизацией*; ею пользуются в сахарном, содовом и других производствах.

Количество диоксида углерода в воздухе составляет 0,03% по объему. Воздух, выдыхаемый человеком, содержит до 4%  $\text{CO}_2$ , поэтому в помещениях, где находится много людей, количество диоксида углерода в воздухе увеличивается. Пребывание в воздухе, в котором содержится 10% диоксида углерода, быстро приводит к потере сознания и смерти.

## 6. Угольная кислота

Угольная кислота имеет состав  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и структурную формулу

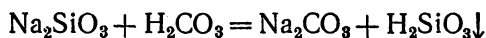


Диоксид углерода довольно хорошо растворяется в воде. В свободном состоянии  $\text{H}_2\text{CO}_3$  не выделена; она существует только в водных растворах.

Угольная кислота является слабым электролитом со степенью диссоциации 0,17%. Диссоциация протекает ступенчато, главным образом по первой ступени:



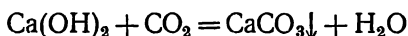
Угольная кислота сильнее синильной, хлорноватистой и метакремниевой кислот, поэтому она может вытеснять из солей более слабые кислоты. Так, если газоотводную трубку от колбы, где получают диоксид углерода, опустить в раствор силиката натрия (растворимого стекла) — выпадает коллоидный осадок метакремниевой кислоты:



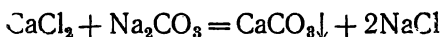
## 7. Соли угольной кислоты

Соли угольной кислоты вполне устойчивы и могут быть получены следующими способами.

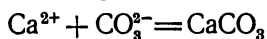
1. Поглощением диоксида углерода щелочами:



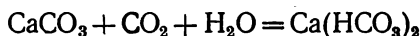
2. По реакции двойного обмена:



или в сокращенной ионной форме:



3. При взаимодействии карбонатов с избытком угольной кислоты получаются кислые соли — гидрокарбонаты:



4. Основные соли угольной кислоты можно получить по уравнению:



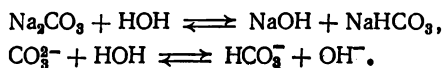
Угольная кислота двухосновная и образует средние и кислые соли. Средние соли называются *карбонатами* или углекислыми солями. Кислые соли называются *гидрокарбонатами* или кислыми углекислыми солями. Ниже приведена сравнительная характеристика средних и кислых солей.

### 1. Растворимость в воде

Карбонаты мало растворимы в воде, за исключением $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Гидрокарбонаты растворимы в воде хорошо, кроме $\text{NaHCO}_3$ .
--	---

### 2. Гидролиз солей в воде

Карбонаты натрия и калия гидролизуются ионами воды, образуя кислую соль. Их растворы имеют щелочную реакцию	Гидрокарбонаты натрия и калия слабо гидролизуются водой
---	---



Карбонаты меди, ртути, олова, трехвалентного железа не удается получить реакцией обмена в растворах, так как они гидролизуются и в осадок выпадают или основные соли типа  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  или даже гидроксида типа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Другими путями их тоже получить нельзя.

### 3. Отношение к нагреванию

Карбонаты при нагревании разлагаются на оксид соответствующего металла и диоксид углерода, например:



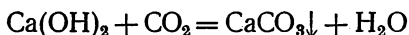
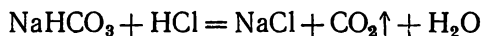
только  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при нагревании плавятся без разложения

Гидрокарбонаты при нагревании разлагаются, переходят в карбонаты и выделяют диоксид углерода и воду:



Температура их разложения ( $65^\circ\text{C}$ ) ниже, чем у соответствующих карбонатов

4. Качественной реакцией на карбонат-ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и гидрокарбонат-ионы  $\text{HCO}_3^-$  является их взаимодействие с более сильными кислотами; при этом с характерным шипением выделяется диоксид углерода. Проходя через известковую воду, диоксид углерода вызывает ее помутнение



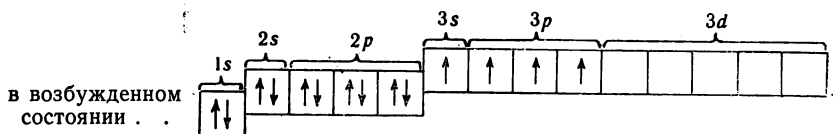
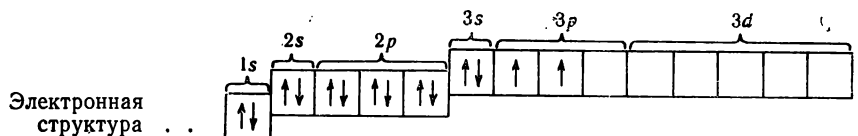
Из солей угольной кислоты в медицине широко применяется гидрокарбонат натрия (Natrium Hidrocarbonicum)  $\text{NaHCO}_3$  (сода двууглекислая). В медицине он применяется внутрь в порошках, таблетках и растворах при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Гидрокарбонат натрия употребляют также внутрь самостоятельно и в микстурах как отхаркивающее средство. Водным раствором (2%) пользуются для промывания слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей при попадании на них кислот, раздражающих и отравляющих веществ.

### 8. Кремний

Химический знак . . . . .	Si
Латинское название . . . . .	Silicium
Атомный вес . . . . .	28,086
Положение в периодической системе	3-й период, IV группа, главная подгруппа, <i>p</i> -элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	16,7
весовых % . . . . .	26



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,17
Электроотрицательность . . . . .	1,74
Степени окисления . . . . .	-4, 0, +2, +4
Плотность, $\text{г/см}^3$ :	
аморфный (бурый порошок) . . . . .	2,00
кристаллический (серого цвета) . . . . .	2,42
$T_{\text{пл.}}$ , °C . . . . .	1420
$T_{\text{кип.}}$ , °C . . . . .	2355

Кремний выделен в 1823 г. шведским химиком Берцелиусом.

В природе он встречается только в виде соединений. По содержанию в земной коре кремний стоит на втором месте после кислорода. Он является основным элементом минералов и горных пород. Соединения кремния входят также в панцири инфузорий, стебли хвощей, злаков и др.

## 9. Оксид кремния [IV], или диоксид кремния (кремнезем)

Кремнезем  $(\text{SiO}_2)_n$  является природным полимером. Аморфный кремнезем называется *инфузорной землей* или *трепелом*. Он представляет собой панцири отмерших инфузорий. Кристал-

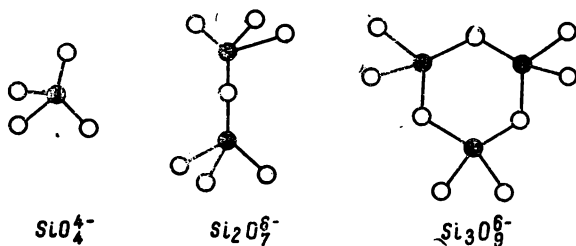


Рис. 66. Строение простейших силикатных анионов.

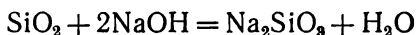
лический кремнезем называется *кварцем*. Кварц в форме шестигранных призм называется *горным хрусталем*. Горный хрусталь, окрашенный в лиловый цвет, называется *аметистом*, а в бурый цвет — *дымчатым топазом*. Мелкокристаллический кварц в виде обычного песка — один из основных продуктов разрушения горных пород — является важнейшим строительным материалом.

Кремнезем — тугоплавкое вещество, его температура плавления  $1700^\circ\text{C}$  и плотность  $2,65 \text{ г/см}^3$ . Высокая температура плавления и плотность  $\text{SiO}_2$  по сравнению с диоксидом углерода объясняется его строением. Диоксид углерода кристаллизуется в молекулярной решетке, состоящей из слабосвязанных межмолекулярными силами молекул  $\text{CO}_2$ , а диоксид кремния — в атомной решетке. Причина различного строения кристаллов диоксида углерода и кремния заключается в неодинаковости радиусов атомов этих элементов. Атом углерода настолько мал, что может разместить около себя только два атома кислорода, представляя каждому по две единицы валентности, т. е. образуя молекулу  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Атом же кремния размещает 4 атома кислорода, предоставляя каждому по одной единице валентности, вторая же единица валентности атомов кислорода затрачивается на присоединение следующих атомов кремния. Каждый атом кремния оказывается окруженным тетраэдром из атомов кислорода. При этом каждый атом кис-

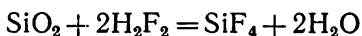
лорода принадлежит одновременно двум тетраэдрам. Такое строение характерно для всех кислородных соединений кремния, кремниевых кислот и солей (рис. 66).

Многочисленные сочетания тетраэдрических комплексов  $\text{SiO}_4^{4-}$  образуют групповые силикатные структуры, приведенные на рис. 67.

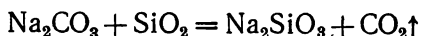
**Химические свойства диоксида кремния.** 1. Отношение к сложным веществам. В воде диоксид кремния практически нерастворим. Щелочи при кипячении растворяют его с образованием силикатов:



Из кислот на диоксид кремния действует только плавиковая кислота:



При сплавлении  $\text{SiO}_2$  с карбонатами нелетучий диоксид кремния вытесняет летучий диоксид углерода и образует силикат по уравнению реакции:



**Применение диоксида кремния.** Аморфный кремнезем — трепел — применяют для получения динамита, для этого его пропитывают нитроглицерином.

Кварц входит в состав вяжущих средств: цемента, известки и др. Чистый кварц применяется в стекловарении. Стекло представляет собой сплав силикатов, в котором содержится не менее 65%  $\text{SiO}_2$ . Природный кремнезем служит исходным продуктом для получения всех остальных соединений кремния.

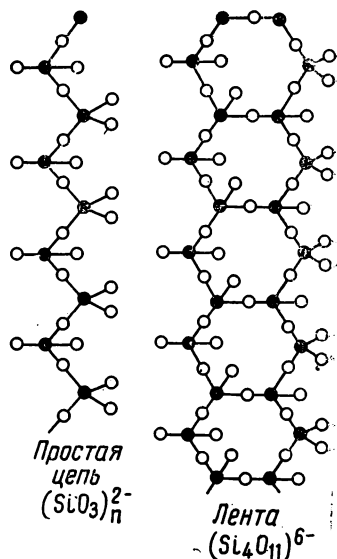
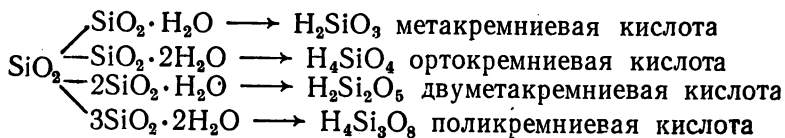


Рис. 67. Групповые силикатные структуры.

## 10. Кремниевые кислоты

Диоксиду кремния  $\text{SiO}_2$  соответствует ряд кислот. Состав кремниевых кислот можно выразить общей формулой:  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $m$  и  $n$  — целые числа. Кислоты, для которых  $m > 1$ , называются *поликремневыми* или *многокремневыми кислотами*:

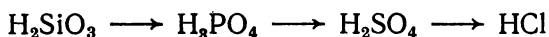


Так как  $\text{SiO}_2$  в воде нерастворим, то метакремниевую кислоту можно получить, вытесняя ее сильной соляной кислотой из силиката натрия.

Студенистый осадок кремниевой кислоты содержит огромное количество воды, которая удаляется нагреванием. Однако таким путем никакой определенной кислоты, состав которой можно было бы выразить формулой, получить не удастся. При нагревании кремниевых кислот до  $100^\circ\text{C}$  они постепенно теряют большую часть воды, и получается твердая белая, слегка просвечивающаяся масса, пронизанная множеством тончайших пор и обладающая большой поглонительной способностью — *силикагель*. Он производится в больших количествах и применяется в промышленности для поглощения различных паров и газов, для очистки минеральных масел, в качестве катализатора при химических реакциях и в качестве основы, на которую наносятся катализаторы.

Метакремниевая кислота — очень слабая двухосновная кислота, поэтому она легко выделяется из растворов солей других кислотами, в том числе угольной, о чем было сказано выше, в разделе об угольной кислоте.

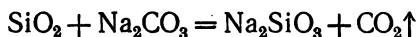
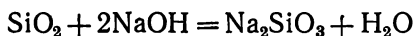
Кислоты по их летучести можно расположить в следующий ряд:



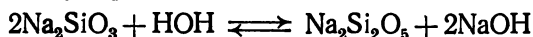
Из этой схемы видно, что нелетучая кремниевая кислота при нагревании может вытеснить более летучие кислоты из их солей.

## 11. Силикаты

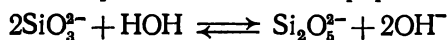
Соли кремниевых кислот называются *силикатами*. Их получают сплавлением диоксида кремния со щелочами или карбонатами:



Образующиеся сплавы имеют вид стекловидной массы. Силикаты, как правило, бесцветны, тугоплавки и практически нерастворимы в воде. К растворимым в воде силикатам относятся силикаты натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , калия  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , бария  $\text{BaSiO}_3$ . Силикаты калия и натрия получили название *растворимого стекла*, а водные растворы их — *жидкого стекла*. Водные растворы силикатов натрия и калия благодаря гидролизу имеют сильнощелочную реакцию:



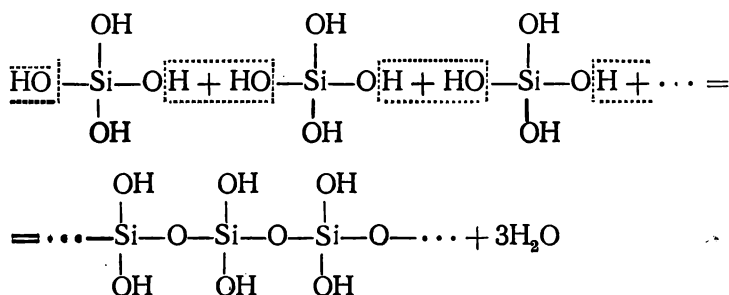
или, в сокращенной ионной форме:



Растворимое стекло применяют как огнеупорный материал для пропитывания специальных огнестойких тканей, приготовления огнезащитных красок, в строительном деле, для химического укрепления слабых грунтов, в производстве кислотоупорного цемента, клея, замазок и др.

Силикаты тяжелых металлов могут быть получены только при сплавлении их оксидов с кремнеземом.

Природные силикаты являются солями ортокремниевой кислоты или сложных поликремниевых кислот. Они образуются самопроизвольно в результате самоуплотнения молекул ортокислот с отдачей одной, двух или более молекул воды, например



Это свойство ортокремниевых кислот приводит к обилию различных природных силикатов. Наибольшее распространение в природе имеют силикаты, содержащие алюминий. Они называются **алюмосиликатами**. Состав природных силикатов в большинстве случаев выражается сложными формулами, которые принято писать иначе, чем формулы других солей. Силикаты рассматриваются как бы состоящими из отдельных оксидов металлов, входящих в состав силиката, и диоксида кремния. Например, формулу  $\text{CaSiO}_3$  можно изобразить так:  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Формулы некоторых природных силикатов:

каолин (белая глина)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ;

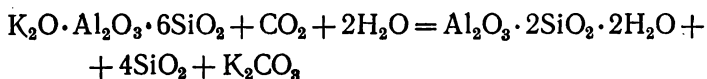
полевои шпат (ортоклаз)  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , или  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ;

талек  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

Минералы и горные породы, выходящие на поверхность земли, соприкасаясь с атмосферой, подвергаются постепенному разрушению. Процесс разрушения горных пород под совместным воздействием воды и воздуха называется *выветриванием*.

Полевые шпаты в результате воздействия воды и  $\text{CO}_2$  разлагаются с образованием глины (каолина) и песка. Каолин является сырьем для фарфоровых и кирпичных заводов, а кварцевый песок — сырьем для цементных и стекольных заводов.

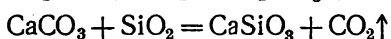
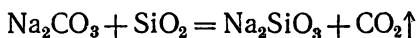
Процесс разложения простейшего полевого шпата — ортоклаза — можно выразить уравнением:



При этом ранее недоступный для питания растений калий переходит в растворимую в воде соль —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В результате выветривания горных пород образуется почва, поэтому выветривание — очень важный процесс в природе.

**Силикатная промышленность.** Природные силикаты и алюмосиликаты служат сырьем для силикатной промышленности. Важнейшими отраслями ее являются стекольная, цементная и керамическая.

Стекольная промышленность производит стекло и различные изделия из стекла. Обыкновенное (оконное) стекло представляет собой сплав силикатов натрия и кальция с избытком кремнезема. В качестве сырья для получения стекла обычно берут соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , мел  $\text{CaCO}_3$  или известняк и кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ . Смесь этих веществ загружают в специальные печи и нагревают до  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  — «варка» стекла. Химизм этого процесса заключается в превращении карбонатов в соответствующие силикаты:



Для получения тугоплавкого стекла соду заменяют поташом  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Из такого стекла изготавливают химическую посуду, которую можно нагревать. При замене части кварцевого песка борным ангидридом  $\text{B}_2\text{O}_3$  получается стекло, которое имеет большую твердость; оно менее чувствительно к резким изменениям температуры; такое *боросиликатное стекло* применяется для специальной химической посуды.

Для осветления стекольной массы температуру повышают до  $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ , что уменьшает вязкость стекла, и вводят ничтожные количества селена, вызывающего розовое окрашивание. Дополнительные цвета — розовый и зеленый (присущий песку из-за примеси железа) — дают в совокупности бесцветное стекло. Аналогично действует и диоксид марганца.

Ценными качествами обладает *кварцевое стекло*: оно имеет ничтожный коэффициент расширения. При нагревании и охлаждении объем его почти не меняется, поэтому оно выдерживает резкие перепады температуры. Кроме того, кварцевое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи. Применяется оно для изго-



товления лабораторной посуды и ртутных ламп, свет которых содержит много ультрафиолетовых лучей. Недостатками кварцевого стекла является хрупкость и дорогая цена.

В обыкновенном стекле прохождению ультрафиолетовых лучей препятствует содержащийся в нем оксид железа (III). Этот недостаток устраняется применением при варке стекла чистых исходных материалов. Полученное этим способом стекло содержит 0,02—0,08%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и называется *увиолевым*. Оно, как и кварцевое стекло, пропускает ультрафиолетовые лучи, но дешевле и легче обрабатывается. Увиолевое стекло применяется для остекления школ, больниц, клубов, оранжерей.

При добавлении к стеклу порошков металлов, их оксидов или солей получают окрашенные цветные стекла (табл. 35).

Т а б л и ц а 35

Окрашка стекла в зависимости от добавок порошка металла, оксида или соли

Окрашка стекла	Добавка
Зеленая	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Желто-зеленая	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Сине-зеленая	$\text{FeO}$
Синяя	$\text{CoO}$ ; $\text{CuO}$
Желтая	Сульфиды, оксид урана, коллоидное серебро
Красная	Коллоидное золото, медь
	Коллоидные соединения селена с сульфидом $\text{CdS}$
Молочно-белая	Суспензия $\text{SnO}$ , фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Черная	$\text{MnO}_2$ (до 20% и больше); $\text{FeS}$

Основателем стекольной промышленности в России является М. В. Ломоносов. По его настоянию в Петербурге был построен завод художественного стекла, где выделялись также различные художественные изделия из цветного стекла. Знаменитые мозаичные картины Ломоносова были выполнены им из кусочков особо разноцветного стекла — *смальты*.

Отечественные ученые акад. И. В. Гребенщиков, В. М. Тищенко, проф. И. И. Китайгородский разработали способы получения новых видов стекла и новые способы его обработки. За годы Советской власти в нашей стране появилась новая отрасль стекольной промышленности — оптическая промышленность, изготавливающая первоклассные оптические стекла.

Производство цемента является важнейшей отраслью силикатной промышленности. Цемент получают из известняков и глины путем их обжига до спекания. Обжиг ведут в цилиндрических вращающихся печах, достигающих в длину 150 м. При этом получается мелкозернистый *цементный*

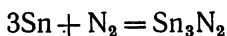
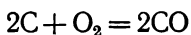
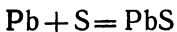
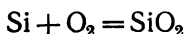
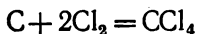
*клинкер*. Его размалывают в тонкий серовато-зеленый порошок — *силикатцемент*.

Обычно цементную смесь готовят искусственно из 25% известняка и 75% глины. Природные известково-глинистые породы, отвечающие по составу цементной смеси, называются *мергелями*. Мощные месторождения мергелей находятся близ Новороссийска, где они перерабатываются на цементных заводах.

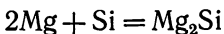
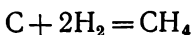
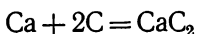
Цемент применяют в строительном деле в качестве вяжущего материала. Если смешать цемент с песком и водой до получения тестообразной массы и оставить на воздухе, то через некоторое время он превращается в твердое, прочное каменное вещество. На затвердевший цемент уже не действует вода, так как в процессе затвердевания происходят сложные физико-химические превращения.

## 12. Обзор элементов подгруппы углерода

Занимая промежуточное положение между типичными металлами и типичными неметаллами, элементы подгруппы углерода проявляют большое разнообразие в свойствах и образуют значительное число различных соединений. В соединениях с галогенами, кислородом, серой, азотом углерод и его аналоги выступают в роли восстановителей, т. е. проявляется их металлическая природа:



С другой стороны, в соединениях с водородом и металлами проявляется их неметаллическая природа:

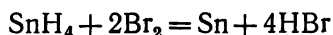
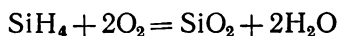
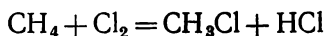


**Водородные соединения элементов подгруппы углерода.** Простейшие водородные соединения углерода и его аналогов имеют состав  $\text{ЭH}_4$  и носят названия:  $\text{CH}_4$  — *метан*,  $\text{SiH}_4$  — *силан*,  $\text{GeH}_4$  — *герман*,  $\text{SnH}_4$  — *станнин*,  $\text{PbH}_4$  — *плюмбан*.

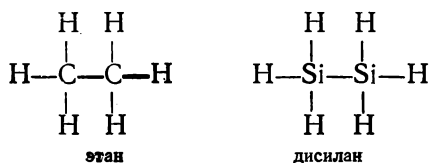
По своим физическим свойствам метан и его аналоги представляют собой бесцветные газы. В отличие от водородных соединений элементов V—VII групп ( $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{HCl}$ ), в воде они растворяются лишь незначительно и без видимого взаимодействия.

Связи Э—Н в водородных соединениях IV группы значительно менее полярны, чем в водородных соединениях элементов V—VII групп, поэтому метан и его аналоги практически не обладают ни кислотными, ни основными свойствами. При переходе от водородных соединений углерода к водородным соединениям свинца увеличивается разность в эквивалентах соединяющихся элементов, в связи с чем устойчивость гидридов в ряду  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SnH}_4 \rightarrow \text{PbH}_4$  падает вследствие постепенного ослабления связи Э—Н.

Все гидриды элементов подгруппы углерода обладают восстановительными свойствами, которые усиливаются при переходе от метана к гидридам олова и свинца



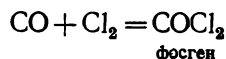
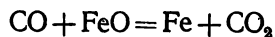
Помимо простейших гидридов, для углерода и кремния известны дигидриды состава  $\text{Э}_2\text{H}_6$ , имеющие в составе своих молекул цепочку из двух одинаковых атомов



Прочным дигидридом является этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ . С увеличением числа атомов углерода и кремния устойчивость гидридов снижается.

Углерод способен образовывать еще ряд гидридов, в основе которых лежат цепи линейного или циклического строения, построенные из углеродных атомов.

**Кислородные соединения элементов подгруппы углерода.** Элементы подгруппы углерода способны образовывать оксиды двух типов — ЭО и ЭО<sub>2</sub>. Оксиды состава ЭО характерны для углерода, олова и свинца. Монооксид углерода СО — бесцветный ядовитый газ, проявляет сильные восстановительные свойства при повышенной температуре.



Оксиды олова  $\text{SnO}$  и свинца  $\text{PbO}$  и соответствующие им гидроксиды  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  обладают амфотерными свой-

## Обзор элементов подгруппы углерода

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Порядковый номер	6	14	32	50	82
Плотность, $г/см^3$	2,25—3,51	2—2,42	5,4	7,28—5,75	11,344
Температура плавления, °C	3750	1420	959	232	327,3
Радиус атома, Å	0,77	1,17	1,22	1,58	1,75
Отрицательная степень окисления	—4	—4	—4	—4	—4
Метод получения	Проявление отрицательной степени окисления уменьшается, с увеличением радиуса атома усиливаются металлические свойства				
Основное химическое свойство	Восстановление В соединениях с неметаллами выступают в роли восстановителей; в соединениях с водородом и металлами проявляется их неметаллическая природа				
Прочность водородных соединений	$CH_4$   $SiH_4$   $GeH_4$   $SnH_4$   $PbH_4$				
Окислительно-восстановительная активность гидридов	Уменьшается устойчивость гидридов $CH_4$   $SiH_4$   $GeH_4$   $SnH_4$   $PbH_4$				
Оксиды типа ЭО	Усиление восстановительных свойств $CO$       $SnO$   $PbO$				
Химический характер оксидов ЭО и гидроксидов $Э(OH)_2$	Восстановители $CO$         $PbO$				
Оксиды типа $ЭO_2$	$CO_2$   $SiO_2$   $GeO_2$   $SnO_2$   $PbO_2$				
Гидроксиды: Метаформа $H_2ЭO_3$ Ортоформа $Э(OH)_4$	$H_2CO_3$   $H_2SiO_3$   $H_2GeO_3$   $H_2SnO_3$   $H_2PbO_3$ —   $H_4SiO_4$   $H_4GeO_4$   $H_4SnO_4$   $H_4PbO_4$				
	Увеличение окислительных свойств $H_2CO_3$   $H_2SiO_3$   $H_2GeO_3$   $H_2SnO_3$   $H_2PbO_3$ —   $H_4SiO_4$   $H_4GeO_4$   $H_4SnO_4$   $H_4PbO_4$				
	Кислотные свойства ослабевают				

ствами (с преобладанием основных свойств над кислотными) и образуют два ряда солей:

$SnCl_2$  — хлорид олова (II)

$Pb(NO_3)_2$  — нитрат свинца (II)

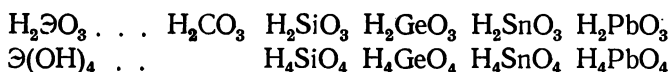
$Na_2SnO_2$  — станнит натрия

$Na_2PbO_2$  — плюмбит натрия

(см. стр. 447, 448).

Соли двухзарядного олова являются восстановителями (см. стр. 446).

Высшие оксиды  $\text{ЭO}_2$  у всех элементов подгруппы являются солеобразующими. Соответствующие им гидраты имеют состав  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$  (мета-форма) или  $\text{Э(OH)}_4$  (орто-форма). В рядах



кислотные свойства гидратов ослабевают слева направо, а основные — в противоположном направлении. Однако, как и у всех амфотерных гидратов, даже у крайних членов ряда кислотно-основные свойства выражены слабо.

Четырехзарядные олово и свинец образуют два ряда солей (см. стр. 452):

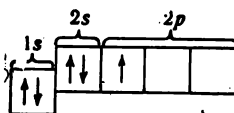
$\text{SnCl}_4$  — тетрахлорид олова,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  — станнат натрия  
 $\text{PbCl}_4$  — тетрахлорид свинца,  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$  — плюмбат натрия

Соединениям четырехзарядного олова и свинца присущи окислительные свойства, причем диоксид свинца является сильнейшим окислителем.

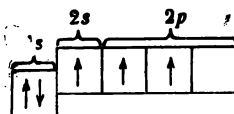
### 13. Бор

Химический знак . . . . .	B
Латинское название . . . . .	Borium
Атомный вес . . . . .	10,811
Положение в периодической системе	2-й период, III группа, <i>p</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$6 \cdot 10^{-4}$
весовых % . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$

Электронная структура . . . . .



возбужденного атома . . . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^1$
Радиус атома, Å . . . . .	0,8
Степени окисления . . . . .	-3, 0, +3
Плотность, $\text{г/см}^3$ . . . . .	2,34
$T_{\text{пл.}}$ , °C . . . . .	2075
$T_{\text{кип.}}$ , °C . . . . .	2550

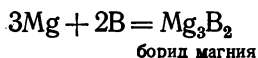
Бор выделен в аморфном виде в 1808 г. Гей-Люсаком и Тенаром. Чистый бор получен в 1895 г. Муассаном.

Бор имеет малый радиус атома ( $0,8\text{\AA}$ ), поэтому у него преобладают неметаллические свойства, в то время как остальные представители III группы являются металлами. В природе бор сравнительно мало распространен. Встречается он в виде борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и различных солей борных кислот, из которых наиболее известна бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

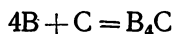
Борная кислота содержится в воде некоторых горячих источников.

**Получение бора и его физические свойства.** Бор получают из гемитриоксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  восстановлением его металлами: натрием или магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка бурого цвета. Путем кристаллизации из расплавленного алюминия получают кристаллический бор; он содержит небольшое количество алюминия и обладает твердостью, приближающейся к твердости алмаза.

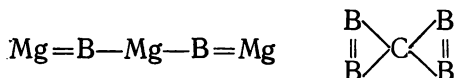
**Химические свойства бора.** I. Отношение бора к простым веществам. При нагревании бор присоединяет металлы, образуя бориды. Например:



При нагревании бор соединяется с галогенами. С углеродом бор образует очень твердый карбид:



Графические формулы  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  и  $\text{B}_4\text{C}$ :

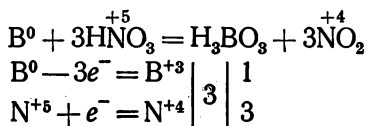


Одним из важных свойств карбида бора является его способность поглощать нейтроны. Поэтому как сам карбид бора, так и продукт, полученный путем прессования его с порошком алюминия — *бораль* — применяют в атомных реакторах для защиты от нейтронов.

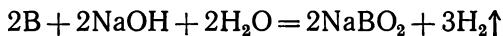
С кислородом бор соединяется непосредственно при  $700^\circ\text{C}$ , образуя гемитриоксид бора и выделяя много тепла:



II. Отношение бора к сложным веществам. Вода не действует на бор. Концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  окисляют бор до борной кислоты, например:



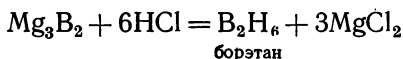
Бор растворяется в концентрированных щелочах с выделением водорода и образованием соли метаборной кислоты:



Применяется бор и в металлургии — он входит в сплавы. Добавка 0,001—0,01% бора к стали резко улучшает ее структуру и свойства.

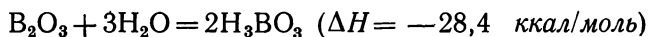
#### 14. Соединения бора

С водородом бор образует много соединений, которые называются *борводородами* или *боранами*. Их можно получить взаимодействием боридов с кислотами; простейшее из них  $\text{B}_2\text{H}_6$  — борэтан:

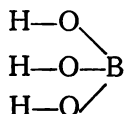


Водородные соединения бора очень неустойчивы и не имеют практического значения.

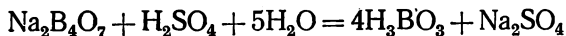
*Гемитриоксид бора*, или *борный ангидрид*,  $\text{B}_2\text{O}_3$  получают сжиганием бора в кислороде или прокаливанием борной кислоты. Это бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при температуре 600 °С. Гемитриоксид бора очень огнестоек и не восстанавливается углем даже при белом калении. В воде он растворяется с образованием борной кислоты и выделением большого количества тепла:



*Борная кислота*  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; ее структурная формула:



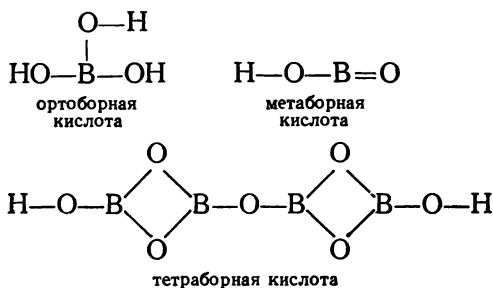
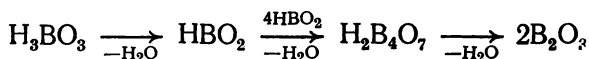
В промышленности борную кислоту получают действием серной кислоты на горячий раствор буры:



После охлаждения раствора борная кислота выкристалливается, так как в холодной воде она мало растворима. Борная кислота — кристаллическое вещество белого цвета, легко растворимое в горячей воде. Одна часть борной кислоты растворяется в 25 частях холодной воды, в 4 частях горячей воды и в 7 частях глицерина.

Борная кислота очень слабая, ее степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна 0,01%. Она малоактивна. При нагревании теряет воду, переходя сначала в метаборную  $\text{HBO}_2$ , за-

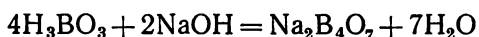
тем в тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и, наконец, в гемитриоксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  по схеме:



При растворении в воде все эти соединения снова превращаются в борную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

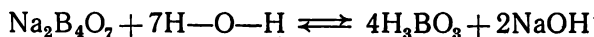
Фармакопейный препарат *борная кислота* (*Acidum boricum*)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — бесцветные блестящие, слегка жирные на ощупь чешуйки или белый мелкокристаллический порошок, растворим в спирте, в холодной воде и очень легко растворим в горячей воде. Применяют его наружно как антисептическое средство в виде водных растворов (2—4%) для полоскания рта, зева и для промывания глаз: назначают в виде мази (5—10%) и в присыпках при заболеваниях кожи.

Бура. Соли борных кислот называются *боратами*. Наибольшее значение имеет натриевая соль тетраборной кислоты — бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Буру получают при взаимодействии борной кислоты с едким натром:

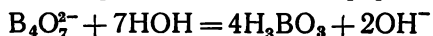


При хранении бура выветривается, т. е. теряет без нагревания кристаллизационную воду и рассыпается в порошок, поэтому ее хранят в герметически закрытой таре.

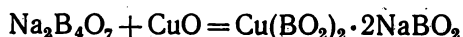
Водные растворы буры имеют щелочную реакцию вследствие ее гидролиза:



или в сокращенной ионной форме:



При нагревании бура растворяет оксиды металлов, образуя перлы двойных солей метaborной кислоты, чем пользуются в аналитической химии для открытия некоторых металлов (так как многие перлы окрашены в характерные цвета) и при пайке металлов. Например:

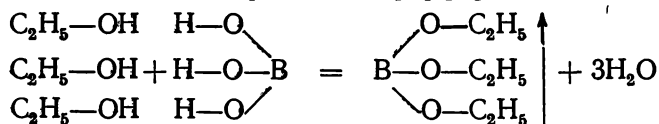




Кислоты вытесняют из горячих растворов буры слабую борную кислоту ( $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ) по уравнению



Качественная реакция на борную кислоту и буру. К 0,2 г борной кислоты или буры добавляют смесь 1 мл концентрированной серной кислоты и 3 мл этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . При этом получается борноэтиловый эфир  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , при сгорании которого пламя окрашивается в зеленый цвет. Реакцию проводят в фарфоровой чашке



Бура применяется для изготовления специальных сортов стекла, эмали, при пайке металлов. В последнее время соединения бора (бура и борная кислота) приобретают все большее значение как микроудобрения в сельском хозяйстве.

Микроудобрениями называются такие вещества, которые вносятся в почву в небольших количествах (1—2 кг на 1 га). Они содержат элементы, необходимые для нормальной жизни растений, но потребляемые в очень малых дозах. К таким элементам, кроме бора, относятся цинк, марганец, медь и некоторые другие. Среди них бор имеет наиболее важное значение, так как он способствует развитию корневой системы. Бор в организме животных регулирует процесс образования каротина и витамина А. Добавление его в корм в количестве 2 мг на 1 кг живого веса в виде борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  дает увеличение суточного привеса на 13%.

Фармакопейный препарат натрия борат (*Natrium tetraboras, Borax*)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — бура, — бесцветные прозрачные кристаллы или белый кристаллический порошок. Растворим в холодной и кипящей воде, глицерине, нерастворим в спирте. Водные растворы имеют солоновато-щелочной вкус и щелочную реакцию. Применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний. Внутрь назначают иногда при лечении больных эпилепсией (особенно детей в ранние периоды болезни).

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Как влияет повышение температуры и увеличение концентрации на адсорбцию?
2. Указать характерные свойства карбонатов и гидрокарбонатов.
3. Какие вещества служат исходным материалом при получении стекла? Какова роль песка, соды и известняка в стекловарении?
4. Почему в водных растворах угольная кислота вытесняет кремниевую, а в расплавах наоборот?
5. В 1,5 л воды растворено 120 г кристаллической соды. Каково процентное содержание соды в растворе?

**МЕТАЛЛЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

Из всех известных в природе химических элементов около 70 являются металлами.

Металлы содержатся в ядре Земли и в земной коре, в воде рек и озер, океанов, в организмах животных и растений. В земной коре преобладают легкие металлы: алюминий, кальций, магний, калий, натрий. На больших глубинах Земли количество металлов возрастает: здесь содержатся главным образом железо, кобальт, никель, титан, платина. Ядро Земли, по современным предположениям, составляют железо и никель с небольшой примесью кобальта, хрома и неметаллов — фосфора, углерода и серы.

В периодической системе металлы имеются во всех группах. Первая, вторая и третья группы и триады восьмой группы периодической системы содержат только металлы (за исключением водорода и бора). В остальных группах периодической системы металлы находятся в нижних рядах, начиная с пятого периода.

**1. Металлическая связь и некоторые физические свойства металлов**

Атомы металлов легко отдают валентные электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Электроны утрачивают связь с отдельными атомами — обобществляются и удерживают положительные ионы в сближенном состоянии. Такая связь называется *металлической*.

Свободные электроны находятся в непрерывном хаотическом движении, т. е. движутся беспорядочно, их часто называют *электронным газом*. Ионы при столкновении с электронами на некоторое время могут превращаться в нейтральные атомы.

Таким образом, в металлах имеются положительно заряженные ионы, электроны и небольшое количество нейтральных атомов. Этот особый тип химической связи и обуславливает наличие определенных физических свойств. Высокая электропроводность металлов объясняется наличием свободных электронов. В электрическом поле беспорядочное движение электронов становится направленным: они перемещаются от отрицательного полюса к положительному.

Электропроводность металлов с повышением температуры уменьшается. Это объясняется тем, что при нагревании колебательные движения атомов и ионов металлов усиливаются и это движение мешает направленному движению электронов. При низких температурах, когда колебательные движения атомов

сильно уменьшаются, электропроводность резко увеличивается. Около абсолютного нуля сопротивление металлов исчезает. Это явление называется сверхпроводимостью.

У неметаллов, обладающих проводимостью, электропроводность изменяется в обратной последовательности: с повышением температуры электропроводность увеличивается, так как увеличивается количество свободных электронов вследствие разрыва ковалентных связей. При низких температурах неметаллы не проводят электрического тока, так как у них отсутствуют свободные электроны. В этом коренное различие между физическими свойствами металлов и неметаллов.

Для металлов характерна большая теплопроводность. Свободные электроны, находящиеся в постоянном движении, все время сталкиваются с колеблющимися ионами и обмениваются с ними энергией. Усиливающиеся при нагревании колебания ионов незамедлительно передаются при посредстве электронов соседним ионам, при этом происходит быстрое выравнивание температуры по всей массе металла. Металлы, проводящие электрический ток (серебро, медь, алюминий), хорошо проводят и тепло.

Прочность и ковкость металлов обусловлена тем, что при внешнем воздействии слои ионов, образующих кристаллическую решетку, перемещаются — сдвигаются относительно друг друга без разрыва, так как переместившиеся электроны продолжают осуществлять связь между ними. Наиболее прочны те металлы, у которых деформация осуществляется только под действием больших нагрузок.

Металлы непрозрачны: их гладкая поверхность отражает падающие на нее световые лучи (мелко раздробленный металл их поглощает), поэтому они обладают характерным металлическим блеском, интенсивность которого зависит от доли поглощаемого металлом света: чем она меньше, тем ярче блеск. Наиболее ярко блестят серебро и палладий. Большинство металлов сохраняет блеск только тогда, когда находятся в сплошной массе. В мелкораздробленном виде большинство металлов имеет черный или серый цвет, кроме магния и алюминия.

В технике по величине плотности металлы делятся на две группы: *легкие металлы*, плотность которых меньше  $5 \text{ г/см}^3$ , и *тяжелые металлы* — с плотностью больше  $5 \text{ г/см}^3$ . Металлы делят также на тугоплавкие — с температурой плавления выше  $1500^\circ\text{C}$  и легкоплавкие — с температурой плавления ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Самую низкую температуру плавления после ртути ( $-38,9^\circ\text{C}$ ) имеет цезий ( $28,5^\circ\text{C}$ ), самую высокую — вольфрам ( $3380^\circ\text{C}$ ).

В промышленности исторически сложилось деление металлов на черные и цветные. К *черным* относятся железо и сплавы на его основе и металлы, которые применяются главным образом в этих сплавах (марганец и хром). К *цветным* от-

носятся медь, сплавы на ее основе, металлы, применяющиеся в этих сплавах, а также металлы, заменившие медь в ряде отраслей применения.

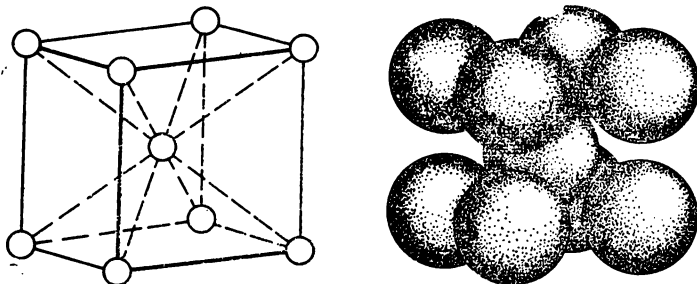


Рис. 68. Кубическая объемноцентрированная кристаллическая решетка металла.

Особую группу цветных металлов составляют *благородные металлы*: серебро, платина, золото, рутений и палладий. Эти металлы не окисляются на воздухе даже при повышенной температуре и не разрушаются при действии многих химических веществ.

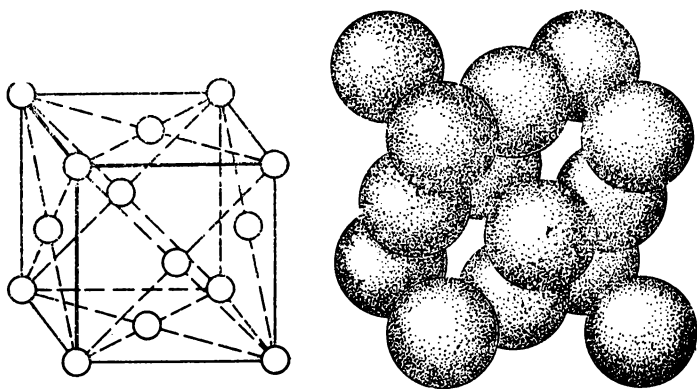


Рис. 69. Кубическая гранецентрированная решетка металла.

Все металлы имеют кристаллическое строение. Атомы разных металлов образуют неодинаковые кристаллические решетки. Чаще всего встречаются три типа решеток.

1. *Кубическая объемноцентрированная решетка* (рис. 68). Атомы металла в такой решетке находятся в вершинах и центре куба. Каждый атом окружен восемью атомами. Такую решетку имеют металлы натрия, калий, литий, барий, хром, молибден, вольфрам, ванадий и др.

2. *Кубическая гранецентрированная решетка* (рис. 69). Атомы металла в ней расположены по вершинам граней куба. Такой решеткой обладают кальций, стронций, медь, серебро, золото, платина, свинец, никель и др.

3. *Гексагональная (шестиугольная) плотно упакованная решетка* (рис. 70). Она встречается у цинка, магния, бериллия.

В зависимости от типа решетки атомы занимают в ней боль-

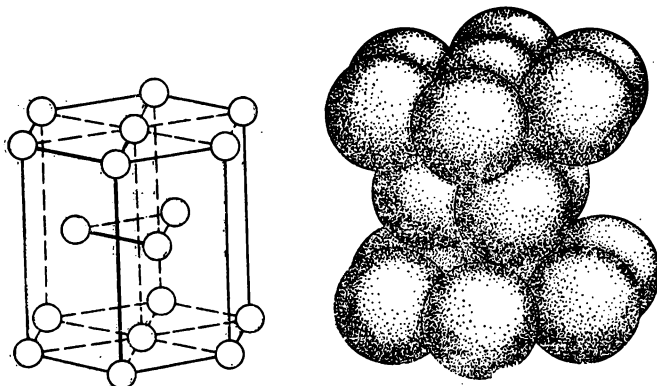


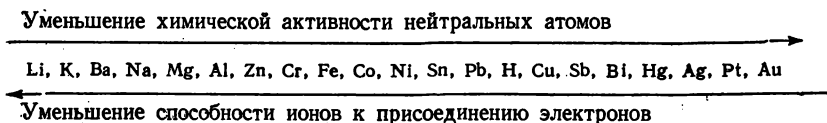
Рис. 70. Гексагональная (шестиугольная) плотно упакованная решетка.

ше или меньше места. Например, в кубической объемноцентрированной решетке атомы занимают 68% пространства, а в кубической гранецентрированной — 74%.

## 2. Химические свойства металлов

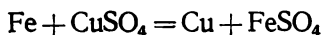
Характерной особенностью металлов является их способность образовывать катионы. Вытеснение одних металлов из их соединений другими металлами впервые было подробно изучено Н. Н. Бекетовым в 1865 г., расположившим металлы по их убывающей химической активности в так называемый *вытеснительный ряд*.

По легкости отдачи электронов металлы располагаются в ряд активности. Для наиболее важных металлов этот ряд имеет следующий вид:

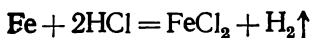


Из ряда активности можно получить представление о химическом поведении отдельных металлов при реакциях в растворах.

1. Каждый металл этого ряда вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей, например:



2. Металлы, стоящие в ряду активности левее водорода, могут вытеснить его из разбавленных кислот, например:



Металлы, стоящие справа от водорода, не вытесняют его из кислот.

3. Чем левее в ряду активности стоит металл, тем он активнее, тем больше его восстановительная способность в отношении ионов других металлов, тем легче он сам превращается в ионы, но тем труднее восстанавливаются его ионы.

### 3. Важнейшие способы получения металлов из руд

Большинство металлов встречается в природе в виде соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии, и тогда они называются самородными.

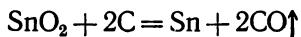
Благородные металлы золото и платина встречаются в самородном виде, более активные металлы — серебро, медь, ртуть и олово лишь изредка встречаются в самородном виде. Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, называются *рудами*. Металлургия в настоящее время использует руды, содержащие не менее 30% железа. Медные и свинцовые руды содержат обычно 1—2% меди или свинца. В 1 т золотоносной руды содержится в среднем 5 г золота. В еще меньших количествах встречаются в рудах такие металлы, как вольфрам, молибден, радий.

Руды бывают кислородные ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), сульфидные ( $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ), карбонатные ( $\text{ZnCO}_3$ ).

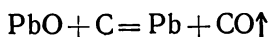
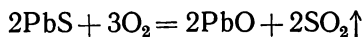
*В рудах металлы находятся в виде положительно заряженных ионов, поэтому все способы получения металлов из руд основаны на восстановлении.*

**Восстановление металлов из руд углем (от Zn до Cu).** Углем как восстановителем пользуются для получения металлов, стоящих в ряду активности металлов от Zn до Cu.

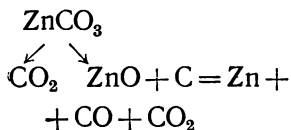
Кислородную руду восстанавливают накаливанием с углем, примером может служить восстановление олова из оловянного камня:



Если руда сульфидная, то ее обжигом переводят в оксид, который затем восстанавливают углем, например:



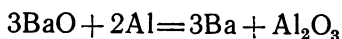
В тех случаях, когда руда представляет собой карбонат, ее можно непосредственно восстанавливать углем, как и оксиды, так как при нагревании карбонаты разлагаются на оксид металла и диоксид углерода. Например, восстановление карбоната цинка (галмеза):



**Алюминотермия.** Процесс восстановления металла из его оксида с помощью другого металла, называется *металлотермией*. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название *алюминотермии*.

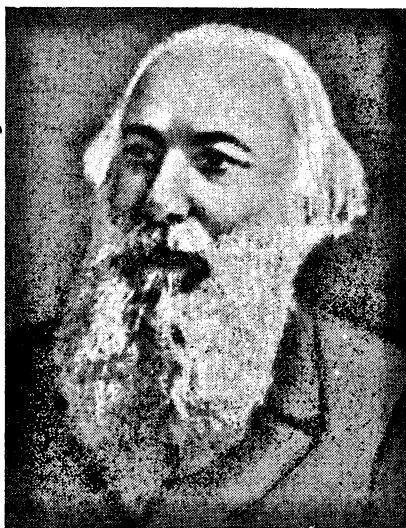
В 1865 г. Н. Н. Бекетов обнаружил, что прочная химическая связь образуется обычно между элементами с близкими химическими эквивалентами

(например, алюминий и кислород в оксиде алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>9:8</sup>) и сопровождается большим выделением тепла. Если же химические эквиваленты двух элементов сильно отличаются друг от друга, то связь не столь прочна (например, барий и кислород в оксиде бария  $\text{BaO}$ <sup>68:8</sup>). Отсюда следует, что при действии алюминия на оксид бария можно получить барий:



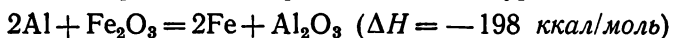
Таким образом, химические реакции связаны со свойством атомов образовывать более прочные химические связи.

При образовании грамм-молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяется 393 ккал, тогда как образование грамм-молекулы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сопровождается выделением 195 ккал. Для разложения какого-либо соединения нужно затратить столько же энергии, сколько выделилось при его образовании. Следовательно, если смесь оксида



Н. Н. Бекетов  
(1826—1911)

железа (III) с алюминием поджечь, то не только происходит восстановление железа, но и остается большой избыток тепла, составляющий  $393 - 195 = 198$  ккал на каждую грамм-молекулу образующегося оксида алюминия, поэтому восстановленный металл находится в расплавленном состоянии. Происходящая реакция выражается термохимическим уравнением:



Реакцию обычно проводят в ограниченном пространстве и очень быстро. При этом температура смеси достигает  $3500^\circ\text{C}$ . При такой температуре железо выплавляется, а оксид алюминия в виде шлака всплывает на поверхность жидкого железа. Смесь магнитной окиси железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с порошком алюминия называется *термитом* и применяется для сваривания металлов. Аллюминотермией пользуются для получения лития, кускового бария, кальция, а также тугоплавких металлов: железа, хрома, марганца.

К электрометаллургии относятся методы получения металлов при помощи электрического тока. Электрический ток используют как источник энергии для получения высокой температуры, и, кроме того, как наиболее мощное средство для восстановления металлов.

Химический процесс, происходящий при пропускании электрического тока через раствор электролита или через расплавленный электролит, называется *электролизом*. Активные металлы получают электролизом расплавленных солей или щелочей. Кроме получения металлов из соединений, электролизом пользуются для очистки многих металлов от примесей. Электрохимическим путем получают очень чистые металлы.

#### 4. Сплавы

Если два расплавленных металла тщательно перемешать, они могут взаимно растворяться или смешиваться друг с другом, образуя сплавы. Свойства полученного сплава зависят от входящих в его состав элементов и от структуры сплава. Сплав является кристаллическим телом. Строение сплавов может быть различным. Составные части сплава могут образовывать либо твердый раствор, либо механическую смесь, либо химическое соединение. Но имеются сплавы, содержащие одновременно и механические смеси, и твердые растворы, и химические соединения.

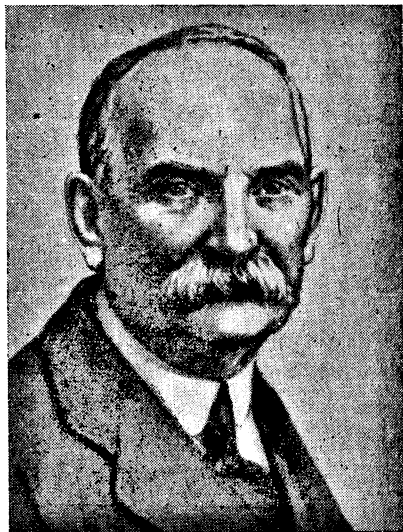
Характер взаимодействия металлов зависит от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева. Твердые растворы образуются между металлами одной и той же группы, или металлами, радиусы атомов которых мало различаются по размерам. Например, сплавы золота с серебром, серебра с медью.



Чем дальше отстоят элементы друг от друга в таблице элементов, вплоть до элементов, обладающих неметаллическими свойствами, тем меньше их взаимная растворимость. В этом случае образуются механические смеси твердых растворов, например сплав свинца с сурьмой, и, наконец, химические соединения разнообразных типов. Сначала эти химические соединения сохраняют металлические свойства, хотя и отличающиеся от свойств компонентов ( $MgCd$ ), имеют металлический блеск, электропроводность. Затем металлический характер соединений постепенно ослабевает ( $Mg_3Bi$ ), уступая место солеобразным соединениям ( $MgS$ ) — соединениям металла с неметаллами. Можно отметить некоторые общие закономерности в свойствах сплавов. Температура плавления сплава обычно ниже температуры плавления входящих в его состав металлов. Твердость сплавов в большинстве случаев выше твердости металлов.

Ковкость и тягучесть металлов, а также тепло- и электропроводность в сплавах часто понижаются, а коррозионная стойкость увеличивается.

Обычные методы химического исследования для изучения состава сплавов оказались малопригодными. В разработке новых методов изучения сплавов выдающаяся роль принадлежит советскому ученому акад. Н. С. Курнакову, разработавшему физико-химический анализ. Благодаря новым методам исследования в современной науке и технике создана возможность получения самых разнообразных сплавов с заранее заданными свойствами: кислотоупорных, жароустойчивых, сверхтвердых и др. Например, сплав *победит*, содержащий вольфрам с примесью кобальта, является одним из самых твердых сплавов, известных до настоящего времени. По твердости он приближается к алмазу.



Н. С. Курнаков  
(1860—1941)

## 5. Коррозия металлов

Процесс химического разрушения металлов и металлических сплавов под действием окружающей среды называется *коррозией*.

Коррозия является следствием химических и электрохимических процессов.

1. Химическая, или газовая, коррозия. Химическая коррозия протекает под действием сухих газов или жидких неэлектролитов. При этом металлы покрываются защитными оксидными пленками. На железе образуется рыхлая, легко отваливающаяся оксидная пленка, пропускающая кислород, поэтому железо ржавеет до конца.

По физическому строению пленки на металлах подразделяются на прерывистые и сплошные. Прерывистые пленки об-

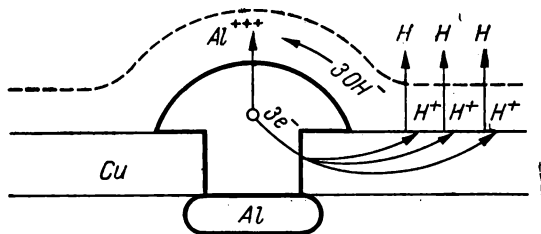


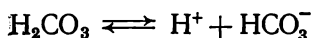
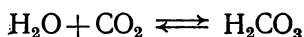
Рис. 71. Схема коррозии алюминия, находящегося в контакте с медью.

разуются на поверхности щелочных и щелочноземельных металлов; молекулярный объем оксидов этих металлов меньше атомного объема самих металлов, поэтому оксиды располагаются на поверхности металлов в виде пятен, в промежутки между которыми кислород может проходить и продолжать разрушение.

Сплошные пленки образуются у алюминия и тяжелых металлов, так как в этих случаях молекулярные объемы оксидов больше атомного объема металлов. Но для того чтобы сплошная пленка действительно предохраняла металл от дальнейшего разрушения кислородом, необходимо, чтобы она была прочно сцеплена с поверхностью металла; такие защитные пленки имеются у Al, Sn, Zn, Cd, Cr, Ti и др. Непрочно пристает к поверхности металла пленка у железа (ржавое железо пачкает руки).

Газовая коррозия причиняет большой ущерб металлообработывающей промышленности.

2. Электрохимическая коррозия. Этот процесс протекает под действием жидких электролитов. Коррозию ускоряет вода, которая, растворяя в себе многие оксиды и соли, становится электролитом:



Способствуют коррозии также контакты между активными и менее активными металлами. При контакте активный металл отдает электроны менее активному металлу и в виде ионов переходит в раствор. На менее активном металле восстанавливаются водородные ионы из раствора, и, таким образом, менее активный металл не подвергается коррозии. Схема коррозии алюминия, находящегося в контакте с медью, представлена на рис. 71.

Мерами защиты от коррозии, наиболее часто применяемыми в технике, служат покрытия металлических изделий различными веществами, предохраняющими их от разрушений: масляными красками, лаками, эмалями, а также другими металлами, устойчивыми против коррозии, — цинком, алюминием, никелем, оловом, хромом, серебром, золотом и др.

Кроме различных покрытий поверхности металлов, применяют и другие способы защиты от коррозий. Небольшие количества некоторых веществ сильно замедляют коррозию. Такие замедлители называются *ингибиторами*. Действие ингибиторов можно продемонстрировать на следующем опыте. В 20% раствор серной кислоты опускаем стальную пластинку. Наблюдающееся выделение водорода указывает на взаимодействие стали с кислотой.

В другую пробирку нальем ту же кислоту и опустим такую же пластинку, но добавим ингибитор, например таблетку уротропина. Скорость растворения пластинки сильно замедлится. Синтезированные ингибиторы под различными названиями нашли широкое применение в травильном деле (снятие оксидов с обработанных изделий), при химической очистке от накипи паровых котлов, при кислотной обработке нефтяных скважин, при перевозке соляной кислоты в стальных цистернах.

## ГЛАВА XVII

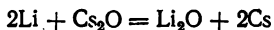
### ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Все щелочные металлы серебристо-белого цвета (калий имеет легкий синеватый оттенок, рубидий желтоватый). Они мягки и легкоплавки, так как на один ион приходится один свободный электрон. Поэтому связь в щелочных металлах сравнительно слабая.

Невысокие температуры плавления, небольшая твердость и плотность щелочных металлов связаны также и с тем, что у них между ионами имеются большие зазоры (пустоты), что также ослабляет связь между ионами. Например, расстояние между ближайшими ядрами ионов натрия равно  $3,72 \text{ \AA}$  а диаметр иона равен  $1,96 \text{ \AA}$ . Следовательно, между ионами остается зазор, равный  $1,86 \text{ \AA}$ . У металлов подгруппы меди на один ион также приходится один электрон, но у этих металлов почти нет зазоров между ионами. Поэтому металлы подгруппы меди более твердые и плавятся при более высоких температурах.

С увеличением заряда ядра радиусы атомов и ионов от лития к цезию возрастают. Поэтому количество свободных электронов в единице объема металла падает. Это приводит к ослаблению связи между ионами и электронным газом, что вызывает снижение температуры плавления и твердости. Например, литий плавится при  $180^\circ\text{C}$ , а цезий при  $28,5^\circ\text{C}$ ; литий по твердости приближается к свинцу, а цезий мягкий, как воск.

Высокая химическая активность щелочных металлов объясняется тем, что наружные электроны у них сравнительно слабо связаны с ядром. С увеличением зарядов ядер атомов вследствие увеличения радиусов атомов связь валентных электронов ослабевает, поэтому атомы рубидия особенно легко отдают электроны. Однако на химическую активность оказывают большое влияние и размеры образующихся ионов. Размеры ионов уменьшаются от цезия к литию. Поэтому литий вступает в более прочную связь с большинством неметаллов, например с кислородом. Литий сгорает с выделением наибольшего количества теплоты. Он может вытеснять все щелочные металлы из оксидов, например:



В то же время литий на воздухе сравнительно устойчив, так как у него малопроницаемая оксидная пленка. С увеличением зарядов ядер атомов проницаемость оксидных пленок увеличивается. Оксидная пленка на рубидии и цезии практически не защищает металл от окисления, и они вспыхивают на воздухе.

Получают натрий и калий электролизом расплавленных хлоридов или щелочей. Литий, натрий и калий хранят под слоем керосина, с которым они не взаимодействуют. Рубидий и цезий хранят в запаянных ампулах.

Натрий и его соединения окрашивают пламя в желтый цвет, а калий и его соединения — в светло-фиолетовый. Для идентификации соединений натрия и калия исследуемое вещество вносят на конце платиновой или нихромовой проволочки в бесцветное пламя горелки.

Доля СССР в мировых запасах калийных солей составляет 54%.

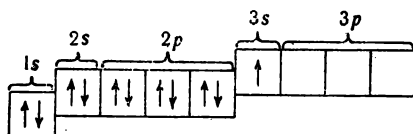
#### 1. Натрий

Химический знак . . . . .	Na
Латинское название . . . . .	Natrium
Атомный вес . . . . .	22,99
Положение в периодической системе	3-й период, I группа, главная подгруппа, s-элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	2,4
весовых % . . . . .	2,64

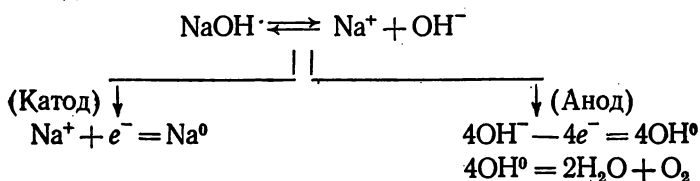
Электронная структура . . . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^3 3s$
Радиус атома, Å . . . . .	1,86
Электроотрицательность . . . . .	1,01
Степень окисления . . . . .	+1
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,97
$T_{пл}$ , °C . . . . .	97,8
$T_{кип}$ , °C . . . . .	900

Натрий открыт английским ученым Г. Дэви в 1807 г. Он расположен в начале ряда активности металлов и является активным элементом. В земной коре встречается в виде солей, важнейшими из которых являются: поваренная соль NaCl, глауберова соль  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , сода  $Na_2CO_3$ , бура  $Na_2B_4O_7$  и чилийская селитра  $NaNO_3$ .

**Получение металлического натрия.** Натрий получают электролизом расплавленного едкого натра, при этом он выделяется на катоде.



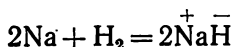
Большой интерес представляет получение натрия из расплавленного хлорида натрия, так как в этом случае дорогостоящий едкий натр заменяют дешевым продуктом — поваренной солью. Процесс ведут при высокой температуре порядка 650 °C.

**Физические свойства.** Натрий — мягкий серебристый металл, он легче воды и плавится при температуре ниже 100 °C. У натрия большой радиус атома, равный 1,86 Å, поэтому валентные электроны слабо удерживаются ядром. Натрий очень активен; во избежание окисления его хранят в керосине или масле.

**Химические свойства.** 1. Отношение натрия к простым веществам. С ртутью натрий образует твердый сплав — *амальгаму натрия*, которая иногда используется как восстановитель вместо чистого натрия. Соединяясь с неметаллами, натрий образует соли, например нагретый натрий сгорает в хлоре, образуя поваренную соль:

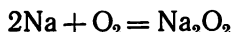


В атмосфере нагретого до 300—400 °С водорода натрий образует твердое вещество — *гидрид натрия*. В гидридах металлов водород отрицательно заряжен:

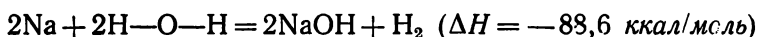


При гидролизе 1 кг гидрида натрия выделяется около 940 л водорода.

При сжигании натрия в кислороде получается желтоватый тугоплавкий порошок — *пероксид натрия*:



2. Отношение натрия к сложным веществам. Натрий бурно разлагает воду, при этом получается щелочь и выделяется водород:



При нагревании металлического натрия с пероксидом натрия получается *оксид натрия*:



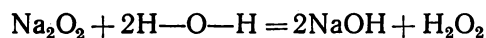
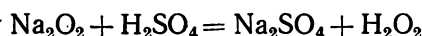
Натрий образует соли со всеми известными кислотами (см. соответствующие разделы).

**Применение натрия.** Металлический натрий имеет широкое применение. Он служит в качестве исходного материала при производстве пероксида натрия и амида натрия  $\text{NaNH}_2$ , а также используется при многих синтезах органических соединений.

## 2. Пероксид натрия

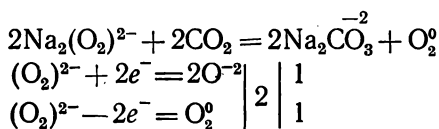
Пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде. В заводских условиях его получают, нагревая металлический натрий в плоских алюминиевых чашках, помещенных в железную трубу, через которую пропускается ток воздуха, освобожденного от диоксида углерода. Полученный продукт имеет вид желтоватого порошка и содержит около 93%  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

При действии на пероксид натрия разбавленных кислот или воды получается пероксид водорода:



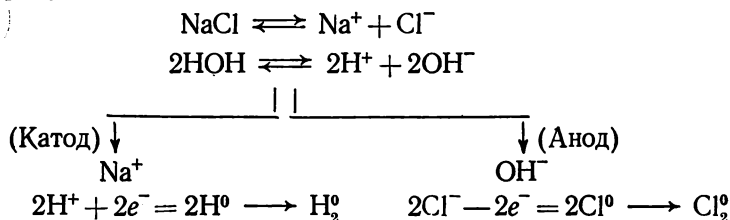
$\text{Na}_2\text{O}_2$  применяется при отбелке тканей, шерсти, шелка, соломы, перьев и т. д. Пероксид натрия применяется также в подводных лодках и изолирующих противогазах для поглоще-

ния выдыхаемого людьми диоксида углерода и одновременного пополнения запаса кислорода в воздухе:



### 3. Гидроксид натрия

В промышленности едкий натр получают электролизом концентрированного раствора поваренной соли с применением диафрагмы. В результате электролиза на катоде разряжаются ионы водорода  $\text{H}^+$  и одновременно происходит накопление гидроксильных ионов, в результате чего получается едкий натр; у анода разряжаются ионы  $\text{Cl}^-$  по схеме:



Вытекающая из катодного пространства жидкость содержит едкий натр и поваренную соль. При выпаривании этого раствора выкристаллизовывается хлорид натрия и остается почти чистый раствор щелочи. Последний сливают с  $\text{NaCl}$  и выпаривают до полного удаления всей воды. Полученную щелочь сплавляют и отливают в формы. Едкий натр представляет собой твердое белое, очень гигроскопическое вещество, плавящееся при  $328^\circ\text{C}$ . В воде он растворяется с выделением большого количества тепла вследствие образования различных гидратов. Гидроксид натрия поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия, поэтому его хранят в хорошо закупоренных сосудах.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Как нужно хранить щелочные металлы в лабораторных условиях?
2. Какие свойства щелочных металлов характеризуют их как наиболее типичные металлы?
3. Как получают свободные щелочные металлы?
4. Указать технический способ получения едких щелочей.
5. Что подразумевают под названиями: каустическая сода, кальцинированная сода, питьевая сода?
6. Как получают гидриды щелочных металлов?
7. При упаривании 12 кг 12% раствора  $\text{KOH}$  получено 9,6 кг раствора. Какова концентрация полученного раствора?
8. 25 мл раствора едкого натра нейтрализуются 17,5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Рассчитать нормальность щелочи. Сколько воды нужно прилить к 3 л этого раствора, чтобы получить 0,015 н. раствора щелочи?

## ГЛАВА XVIII

### ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В состав побочной подгруппы I группы (*d*-элементы) входят медь и благородные металлы — серебро и золото. Внешний и предвнешний электронные уровни атомов можно представить формулой  $(n-1)s^2d^{10}ns^1$ .

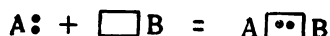
Предвнешний 18-электронный уровень атомов меди, серебра и золота не вполне стабилизирован и способен к частичной потере электронов. Поэтому эти металлы проявляют разные степени окисления: Cu — I и 2, Ag — I, Au — I и 3.

Рассматриваемые элементы относятся к *d*-элементам, так как более высокие степени окисления у них осуществляются за счет *d*-подуровня соседнего с внешним уровня. Элементы Cu, Ag, Au имеют менее ярко выраженные металлические свойства по сравнению с элементами той же группы Li, Na, K, Rb, Cs, а их оксиды проявляют слабые амфотерные свойства. Это связано с тем, что радиусы атомов меди, серебра и золота значительно меньше, а их ионизационные потенциалы намного больше, чем у атомов натрия, калия, рубидия и цезия. Наличие *d*-электронов на  $(n-1)$  уровне вызывает у атомов рассматриваемых элементов способность к образованию комплексных соединений.

#### 1. Комплексные соединения

Донорно-акцепторная связь возникает при взаимодействии «неподеленная пара электронов — свободная орбиталь». Компонент А, предоставляющий неподеленную пару электронов, называется *донором*, а компонент В, предоставляющий свою свободную орбиталь, обозначаемую в схеме прямоугольником, — *акцептором*.

Схема образования донорно-акцепторной связи может быть выражена так:



Этот вид связи был открыт задолго до установления сложной структуры атомов — в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером, создавшим координационную теорию комплексных соединений; отсюда произошло первоначальное название этого вида связи — *координативная связь*.

Вследствие вовлечения в координативную связь неподеленных пар электронов и свободных орбиталей число химических связей у атома превышает его возможную максимальную валентность. С современной точки зрения комплексные соединения образуются при взаимодействии *центрального атома*, или *иона-комплексобразователя*, и *лигандов* — комплексно присоединенных частиц, координирующихся вокруг него и составляющих вместе внутреннюю сферу комплекса.

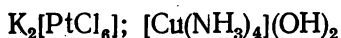


Комплексообразователями могут быть: положительно заряженные ионы металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и др.); редко нейтральные атомы металлов, относящихся к *d*-элементам (Cr, Fe, Mn и др.); атомы неметаллов в различной положительной степени окисления ( $\text{B}^{+3}$ ,  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{P}^{+5}$ ,  $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{I}^{+7}$  и др.) и реже отрицательные ионы ( $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.).

Лигандами служат отрицательно заряженные ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  и другие кислотные остатки; полярные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{PH}_3$  и др.

Вещества, в состав которых входят комплексные ионы, называются *комплексными соединениями*.

В формулах таких соединений комплексный ион заключают в квадратные скобки и тем отделяют его от других ионов, например:

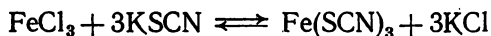


Ион, присоединяющий к себе (при образовании комплекса) противоположно заряженный ион или электронейтральные молекулы, называется *комплексообразователем*. Например, в соединении  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  комплексообразователем является ион  $\text{Fe}^{2+}$ , в соединении  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  — ион  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ионы и молекулы, связанные непосредственно с комплексообразователем, называют *лигандами* или *адендами*. Они составляют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения.

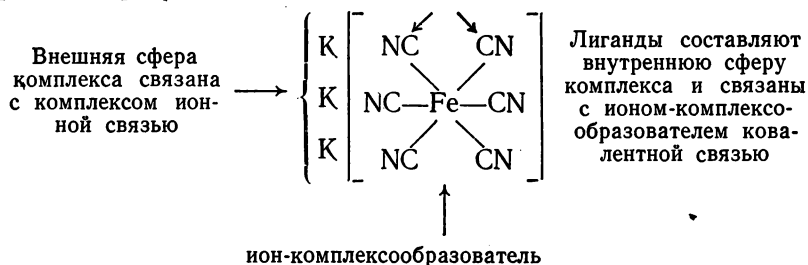
Остальные ионы находятся на более далеком расстоянии от комплексообразователя и составляют *внешнюю координационную сферу*.

**Вид химической связи во внутренней и внешней координационной сфере.** Как узнать, какие из ионов находятся во внешней или внутренней сфере комплекса? Этот вопрос решается практическим путем. Например, катион  $\text{Fe}^{3+}$  обнаруживают, приливая к растворимой соли железа (III) раствор роданида калия KSCN; при этом получается кроваво-красный раствор роданида железа (III):



При приливании раствора KSCN к раствору красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , где комплексообразователь — ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ , не появляется кроваво-красного окрашивания. Кроме того, ионы  $\text{CN}^-$  также нельзя обнаружить, следовательно, они связаны в комплексе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  не ионным, а ковалентным координативным видом связи. Катионы  $\text{K}^+$  связаны с комплексом ионным видом связи, поэтому при растворении комплексной соли в воде они отщепляются от комплекса; ионы

$K^+$  можно обнаружить в растворе. Комплексная соль  $K_3[Fe(CN)_6]$  имеет следующее строение (схема):



**Заряд комплекса и комплексообразователя.** Заряд комплексного иона равен заряду внешней координационной сферы комплекса, взятому с обратным знаком, или алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Например:

$$K_4[Fe(CN)_6]^{+2} \rightarrow (+2) + (-6) = -4$$

$$K_2[HgI_4]^{+2} \rightarrow (+2) + (-4) = -2$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+3}Cl_2 \rightarrow (+3) + (0 \cdot 5) + (-1) = +2$$

$$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{+3} \rightarrow (+3) + (0 \cdot 2) + (-4) = -1$$

Заряд комплексообразователя равен алгебраической сумме зарядов лигандов и ионов внешней координационной сферы. Например:

$$K_3[Fe(CN)_6]^x: (+3) + x + (-6) = 0; x = 6 - 3; x = 3$$

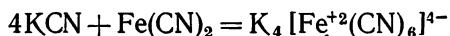
$$K_4[Fe(CN)_6]^x: (+4) + x + (-6) = 0; x = 6 - 4; x = 2$$

$$K[Pt(NH_3)Cl_5]^x: (+1) + x + (-5) = 0; x = 5 - 1; x = 4$$

**Координационные числа.** Общее число нейтральных молекул и ионов, связанных с центральным ионом в комплексе, называется *координационным числом комплексообразователя*. Величина координационного числа определяется главным образом размерами, зарядом и строением электронной оболочки комплексообразователя. В аналитической практике чаще всего эти числа равны 6, 4 и 2.

Наиболее часто встречается координационное число 6, например у  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Ni^{+3}$ ,  $Pt^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Sn^{+4}$ .

Как же образуется комплексное соединение  $K_4[Fe(CN)_6]$ ? Оно получается при взаимодействии  $Fe(CN)_2$  и  $KCN$  по уравнению

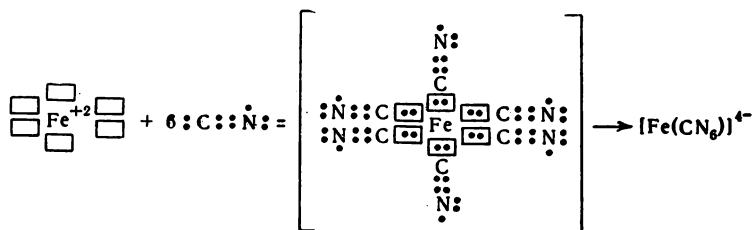


Разберем механизм образования комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . В классическом случае ферроцианида калия железо находится в состоянии

	3d					4s		4p		
$\text{Fe}^{+2}$	↑↓	↑↓	↑↓							
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Шесть ионов цианида отдают 12 электронов. Каждый ион цианида имеет один отрицательный заряд, следовательно, образующийся комплекс несет четыре отрицательных заряда.

Рассмотрим процесс образования комплексного соединения, в котором роль лигандов играют ионы  $\text{CN}^-$ , а центральным атомом является положительно двухзарядный ион  $d$ -элемента Fe. В ионе  $\text{CN}(:\text{C}:\dot{\text{N}}:)$  углерод и азот имеют по одной неподеленной паре электронов, являются донорами, а ион железа — акцептором. При взаимодействии возникнут шесть донорно-акцепторных связей за счет шести свободных орбиталей иона железа  $\text{Fe}^{+2}$  и получится комплексное соединение



Комплексные соединения с перечисленными выше комплексообразователями, обладающими координационным числом 6, имеют следующий вид:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ;  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

У следующих комплексообразователей координационное число равно 4:  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pt}^{+2}$ ,  $\text{Au}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ . Так, двухзарядный катион  $\text{Zn}^{2+}$ , отдав два  $4s$ -электрона, имеет на внешнем уровне  $3d^{10}$  электронов.

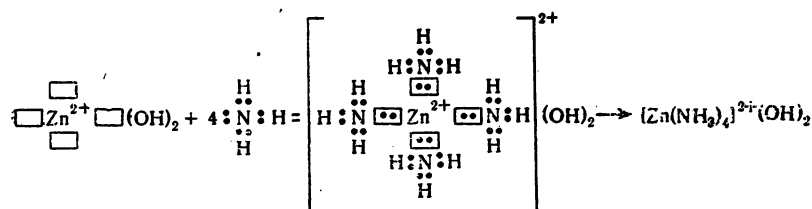
	3d					4s		4p		
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$\text{Zn}^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Для достижения электронной конфигурации криптона катион  $\text{Zn}^{2+}$  должен принять 8 электронов. Если роль донора играют

четыре нейтральные молекулы аммиака, которые и дают эти 8 электронов, то образующийся комплекс несет два положительных заряда.

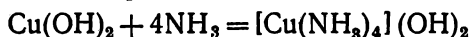
Рассмотрим процесс образования комплексного соединения, в котором роль лигандов играют нейтральные молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ , а центральным атомом является положительный ион металла  $\text{Zn}^{2+}$ , взятый в виде растворимой соли или гидроксида. Молекулы аммиака, имеющие по одной неподеленной паре электронов, являются донорами, а ион цинка — акцептором. При взаимодействии возникают четыре донорно-акцепторные связи за счет четырех свободных орбиталей иона  $\text{Zn}^{2+}$  и четырех молекул аммиака, представляющих каждый по одной неподеленной паре электронов и заполняющих 4 орбитали.

Получается комплексное соединение:



Рассмотрим несколько примеров образования комплексных соединений с координационным числом 4.

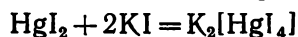
1. Дигидроксид меди растворяется в аммиаке, образуя реактив Швейцера:



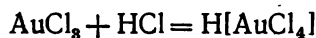
2. Дигидроксид меди растворяется в концентрированной щелочи с образованием куприта:



3. Иодид ртути (II) (кирпично-красного цвета) растворяется в избытке  $\text{KI}$  с образованием комплексного соединения:



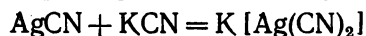
4. Трихлорид золота с соляной кислотой образует комплексное соединение — золотохлористоводородную кислоту:



Реже встречаются другие координационные числа, например 2 у  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ . Например, при растворении хлорида серебра в растворе аммиака



или при образовании следующего комплексного соединения:



Координационные числа зависят от объемов комплексообразователя и лигандов и их зарядов.

Чем больше объем комплексообразователя и меньше объем лигандов, тем больше лигандов может разместиться вокруг комплексообразователя, и наоборот. Так,  $\text{Al}^{3+}$  может удерживать шесть ионов  $\text{F}^-$  с малым радиусом:  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и только четыре более объемистых лиганда ( $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ ):  $\text{Na}[\text{AlI}_4]$ .

У иона  $\text{V}^{3+}$  радиус меньше, чем у  $\text{Al}^{3+}$ , поэтому  $\text{V}^{3+}$  координирует четыре иона.

Увеличение заряда комплексообразователя и понижение заряда лигандов способствует повышению координационного числа комплексообразователя. Так, у  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Au}^+$  координационные числа 2, а у  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Au}^{3+}$  координационные числа 4.

**Номенклатура комплексных соединений.** 1. Соль содержит комплексный катион. Сначала называют анион соли (хлорид, сульфат, фосфат и т. д.).

Затем называют входящие во внутреннюю сферу комплекса электроотрицательные лиганды (кислотные остатки) с окончанием на *-о-* ( $\text{Cl}^-$  — хлоро-,  $\text{Br}^-$  — бромо-,  $\text{NO}_2^-$  — нитро- и т. д.). Если одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса больше одного, то их количество отмечают при помощи греческих числительных (2—ди; 3—три; 4—тетра; 5—пента; 6—гекса; 8—окта).

После этого называют лиганды, представляющие собой нейтральные полярные молекулы — молекулярные лиганды. При этом  $\text{NH}_3$  как лиганд называется *аммин*;  $\text{H}_2\text{O}$  — *акво*-.

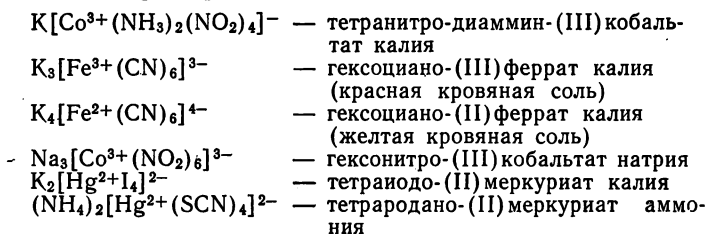
Последним называют центральный ион-комплексообразователь. При этом в основу кладут русские названия элементов. Если центральный атом в состоянии проявлять различные степени окисления, то в скобках после названия комплексообразователя указывается степень его окисления (римской цифрой); например:

$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] + \text{Cl}$	— хлорид карбонато-тетраммин-кобальта (III)
$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{SO}_4$	— сульфат бромо-пентаммин-кобальта (III)
$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] + \text{Cl}$	— хлорид дихлоро-тетраммин-кобальта (III)
$[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4$	— сульфат тетрааммин-меди (II)
$[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{SO}_4$	— сульфат гексаммин-никеля (II)
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] + \text{I}$	— иодид хлоро-пентаммин-никеля (II)

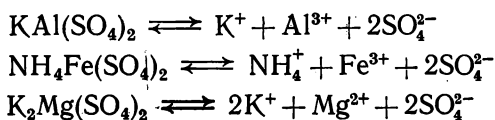
2. Соль содержит комплексный анион. Сначала называют электроотрицательные, а затем молекулярные лиганды с окончанием *-о*, указывая количество их греческими числительными.

Затем называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с прибавлением суффикса *-ат*. Степень окисления центрального иона (если это необходимо) отмечается римскими цифрами в скобках перед названием элемента.

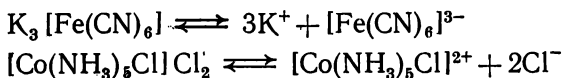
Последним называют катион, ионогенно связанный с комплексным анионом и образующий внешнюю сферу комплексного соединения (используется русское название элемента в родительном падеже). Число катионов в соли определяется степенью окисления комплексного аниона и в названии соли не отражается, например:



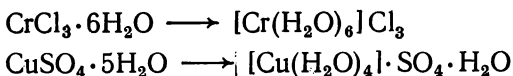
3. Двойные соли относятся к комплексным соединениям с очень неустойчивой внутренней координационной сферой. Они самостоятельно могут существовать только в твердом виде. В воде распадаются на ионы, входящие в состав соли. Например:



Истинно комплексные соединения имеют устойчивую внутреннюю сферу, поэтому в воде диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Кристаллогидраты следует рассматривать как комплексные соединения, хотя часть их кристаллизационной воды может находиться и во внешней сфере. Например:



## 2. Медь

Химический знак . . . . .	Cu	
Латинское название . . . . .	Cuprum	
Атомный вес . . . . .	63,546	
Положение в периодической системе	4-й период, побочная подгруппа, I группа, d-элемент	
В земной коре содержится		
атомных % . . . . .	0,03	
весовых % . . . . .	0,01	

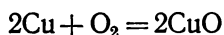
Электронная структура . . . . .	
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Радиус атома, Å . . . . .	1,28
Электроотрицательность . . . . .	1,75
Степени окисления . . . . .	+1, +2
Координационное число . . . . .	$\text{Cu}^{2+} - 4; \text{Cu}^+ - 2$
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	8,92
$T_{\text{пл}}$ , °C . . . . .	1083
$T_{\text{кип}}$ , °C . . . . .	2310

Медь была известна еще за 5000—6000 лет до н. э.

В ряду активности медь расположена за водородом, является пассивным металлом. В природе медь встречается как в самородном виде, так и в форме различных соединений: малахита (зеленого цвета)  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , халькопирита, или медного колчедана (золотистого цвета)  $\text{CuFeS}_2$ , медной лазури (синего цвета)  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , куприта (красная медная руда)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , медного блеска  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

В СССР богатые месторождения медных руд находятся на Урале, в Казахстане и Закавказье. Металлическую медь в нашей стране получают главным образом из халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ . Чистая медь — тягучий тугоплавкий и тяжелый металл светло-розового цвета. Медь широко используется в промышленности, занимая по масштабу своего применения первое место среди металлов после стали. С металлами медь образует сплавы, важнейшими из которых являются бронзы (сплавы меди с оловом) и латуни (сплавы меди с цинком), которые широко применяются в машиностроительной промышленности, электротехнике и других производствах.

С кислородом при умеренном нагревании до 700 °C медь образует оксид меди (II) — черный порошок.



При более высокой температуре оксид меди (II) разлагается на оксид меди (I) — красный порошок и кислород:



При совместном действии на медь воды, кислорода воздуха и диоксида углерода ее поверхность покрывается зеленым налетом гидрокарбоната меди (II)  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

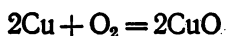
Медь растворяется в водном растворе аммиака, так как образуется комплексное соединение, содержащее катион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ .

В ряду активности металлов медь стоит правее водорода, не вытесняет водород из кислот, поэтому она растворяется только в кислотах-окислителях — азотной кислоте и концентриро-

ванной серной при кипячении. Растворение меди в разбавленной азотной и концентрированной серной кислотах см. стр. 328 и 303.

### 3. Оксид меди (II)

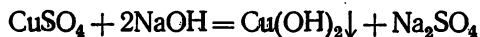
Оксид меди (II) получается при прокаливании меди на воздухе:



Он представляет собой черный тугоплавкий порошок, проявляет основные свойства, является довольно сильным окислителем. Оксид меди (II) применяется для изготовления цветных стекол.

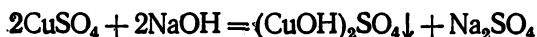
### 4. Дигидроксид меди

Дигидроксид меди осаждается из растворов солей меди (II) при действии щелочей в виде голубой студенистой массы:



Дигидроксид меди легко разлагается даже под водой при осторожном нагревании, превращаясь в черный оксид меди (II). Это очень слабое основание; соли меди в большинстве случаев подвергаются гидролизу и имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами или при недостатке щелочи медь образует основные соли.

В пробирку с раствором сульфата меди (II) прибавляют при взбалтывании несколько капель раствора едкого натра и наблюдают за образованием осадка:



Жидкость с осадком нагревают, при этом почернения осадка не наблюдается, так как образуется не дигидроксид меди, а сульфат меди (II).

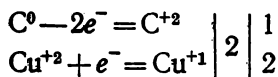
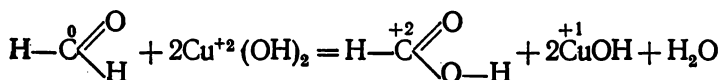
Дигидроксид меди является окислителем. При нагревании его с формалином  $\text{H}-\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$  дигидроксид меди восстанавли-

вается до оксида меди (I) кирпично-красного цвета. Для этого наливают  $\frac{1}{3}$  пробирки раствора едкого натра, добавляют немного формалина и прибавляют по каплям раствор  $\text{CuSO}_4$  до появления голубого осадка дигидроксида меди. При нагревании пробирки появляется желтый осадок моногидроксида меди  $\text{CuOH}$ , который переходит в оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  кирпично-красного цвета. Сущность реакции состоит в том, что дигидрок-

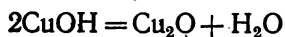


сид меди окисляет формалин  $\text{H}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{H}$  до муравьиной кис-

лоты  $\text{H}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ .



Образовавшийся моногидроксид меди разлагается на оксид ме-  
ди (I) и воду:

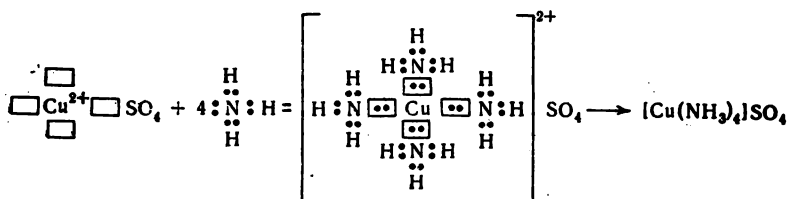


### 5. Комплексные соединения меди

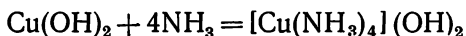
Рассмотрим процесс образования комплексного соединения:

	3d					4s		4p		
$\text{Cu}^0$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
$\text{Cu}^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

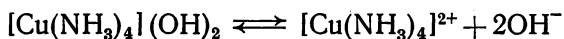
Для достижения электронной конфигурации криптона катион  $\text{Cu}^{2+}$  должен принять 8 электронов. Если роль донора играют четыре нейтральные молекулы аммиака, которые и дают эти 8 электронов, то образующийся комплекс несет два положительных заряда. Следовательно, роль лигандов в комплексном соединении играют нейтральные молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ , а центральным атомом является положительный  $d$ -элемент медь, взятый в виде растворимой соли меди  $\text{CuSO}_4$  или другой соли. Молекулы аммиака, имеющие по одной неподеленной паре электронов, являются донорами, а ион меди — акцептором. При взаимодействии возникают четыре донорно-акцепторные связи и получается комплексное соединение сульфат тетрамин-меди (II):



Дигидроксид меди растворяется в аммиаке с образованием темно-синего раствора, содержащего комплексный катион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (реактив Швейцера):

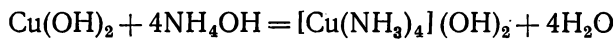
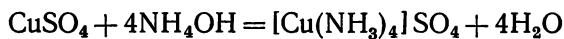


В воде комплексное соединение диссоциирует:

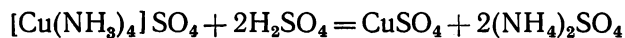


Реактив Швейцера обладает способностью растворять клетчатку (вату, фильтровальную бумагу). Из полученного раствора действием кислот клетчатку выделяют в виде гидратцеллюлозы. Нити волокна получают, продавливая медно-аммиачный раствор сквозь фильеры в осадительную ванну, получая волокно — вискозный шелк.

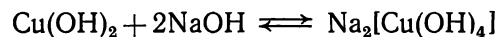
При образовании комплексов анионы, связанные с ионом-комплексобразователем, например  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , чаще всего входят во внешнюю сферу комплекса:



Аммиакаты меди разрушаются кислотами, так как получается менее диссоциирующий комплекс аммония, например:



Дигидроксид меди растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя сине-фиолетовые растворы солей *купритов*, содержащих комплексный анион  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ :



В отличие от аммиачных комплексов меди в этом случае ион  $\text{Cu}^{2+}$  присоединяет к себе не электронейтральные молекулы, а четыре отрицательных иона  $\text{OH}^-$ , вследствие чего получают комплексные анионы, а не катионы:  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  (т. е.  $2+ + 4- = 2-$ ).

Куприты очень неустойчивы и при разбавлении щелочных растворов водой полностью разлагаются, снова выделяя дигидроксид меди в осадок. Следовательно, дигидроксид меди проявляет очень слабые кислотные свойства.

Растворимые соединения меди ядовиты. Первая помощь при отравлении соединениями меди: продолжительное промывание желудка водой или 0,1% раствором желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , образующей с медью нерастворимое соединение.

Медь влияет на ферментативную деятельность растений и окислительно-восстановительные процессы. Недостаток меди в почве вызывает появление на листьях растений белых пятен,

задерживается рост: у зерновых не развивается колос, фруктовые деревья заболевают суховершинностью.

Присутствие меди повышает стойкость растений к грибковым заболеваниям. К медным удобрениям относятся медный купорос, пиритные огарки (отходы, получаемые в производстве серной кислоты, содержащие 0,35—1,5% меди) и низкопроцентные медные руды. Проведенные в Латвийской ССР акад. Я. В. Пейве опыты внесения медных удобрений при выращивании льна дали повышение урожая на 25—30%. Это особенно заметно на торфяных и болотных почвах.

## 6. Применение солей меди

**Сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4$**  (см. стр. 311).

**Хлорид меди (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  — темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде; эту соль получают растворением основного карбоната меди (II) в соляной кислоте и применяют в пиротехнике для изготовления зеленых ракет.

**Нитрат меди (II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**  — получают растворением меди или же оксида меди в 25% азотной кислоте. Он применяется в производстве минеральных красок, в ситцепечатании, в производстве эмалей, для воронения латуни.

Ацетат меди (II)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или ярь-медянка. Применяется для изготовления зеленой масляной краски.

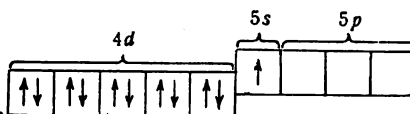
**Двойная укусно-мышьяковистая соль меди  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$**  (парижская зелень) применяется для уничтожения вредителей сельскохозяйственных культур.

## 7. Серебро

Химический знак . . . . .	Ag
Латинское название . . . . .	Argentum
Атомный вес . . . . .	107,868
Положение в периодической системе	5-й период, I группа, побочная подгруппа, d-элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-6}$
весовых % . . . . .	$1 \cdot 10^{-5}$



Электронная структура . . . . .	...
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
Радиус атома, Å . . . . .	1,44
Электроотрицательность . . . . .	1,42
Степень окисления . . . . .	+1
Плотность, $\text{г/см}^3$ . . . . .	10,5
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ . . . . .	960,8
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ . . . . .	1950

Серебро было известно еще за 5000—4500 лет до н. э.

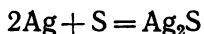
В природе серебро встречается в самородном виде и в соединениях: в виде серебряного блеска  $\text{Ag}_2\text{S}$  и рогового серебра  $\text{AgCl}$ . Месторождения серебряных руд в СССР имеются на Северном Кавказе, Урале, Дальнем Востоке и некоторых других местах.

Серебро представляет собой мягкий тугоплавкий белый металл, оно лучше всех металлов проводит тепло и электрический ток.

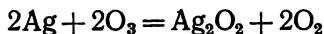
**Химические свойства серебра.** *Отношение серебра к простым веществам.* Ввиду мягкости серебро применяется в сплавах. Содержание серебра в сплаве называется *пробой* сплава.

Русское серебро имеет пробу 875, это значит, что 1000 г сплава содержит 875 г Ag и 125 г Cu.

Серебро имеет большое химическое сродство к сере. Соединяясь с ней, образует сульфид серебра черного цвета:

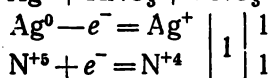
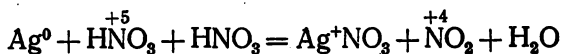


Серебро — благородный металл; даже при прокаливании оно не окисляется кислородом, однако в атмосфере озона чернеет, потому что получается пероксид серебра:

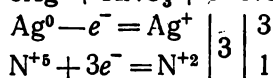
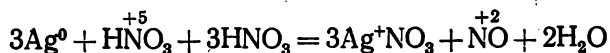


*Отношение серебра к сложным веществам.* Серебро в ряду активности металлов стоит правее водорода и не вытесняет его из кислот. Оно растворяется только в кислотах-окислителях — в азотной кислоте и концентрированной серной при кипячении:

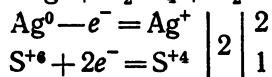
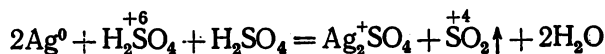
а) действие концентрированной азотной кислоты:



б) действие разбавленной азотной кислоты:



в) действие концентрированной серной кислоты:



Серебро обладает бактерицидными свойствами, т. е. убивает различные микроорганизмы. Этим пользовались служители религии: они хранили воду в серебряных сосудах, где она не порти-

лась, и такую воду выдавали за святую. Ионы  $\text{Ag}^+$  даже в ничтожно малых дозах (менее  $10^{-6}$  г/л) убивают бактерии (нижний предел бактерицидного действия  $\text{Ag}^+$  равен  $2 \cdot 10^{-22}$  г-ион/л). Поэтому в медицине используют «серебряные марли», «серебряную вату».

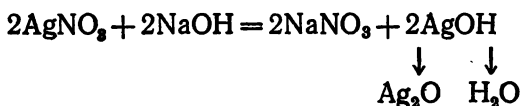
Наиболее широкое применение в медицинской практике находят соединения серебра с белком: протаргол и колларгол.

*Протаргол* (Protargolum) — коричнево-желтый или коричневый порошок без запаха, слабо горького и слегка вяжущего вкуса, легко растворим в воде, нерастворим в спирте, эфире, хлороформе. Содержит 7,8—8,3% серебра. Применяют его как вяжущее, антисептическое и противовоспалительное средство для смазывания слизистых оболочек верхних дыхательных путей, для промывания мочеиспускательного канала и мочевого пузыря при гонорейном хроническом уретрите, в глазных каплях при конъюнктивите, блефарите. Сохраняют в хорошо закупоренных банках оранжевого стекла в защищенном от света месте.

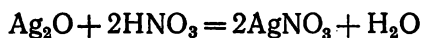
*Колларгол* — коллоидное серебро (Collargolum) — зеленоватого или синевато-черные мелкие пластинки с металлическим блеском, растворимые в воде с образованием коллоидного раствора. Содержат 70% серебра. Применяют колларгол в виде раствора для промывания гнойных ран, для промывания мочевого пузыря при хронических циститах, при уретритах; при гнойных конъюнктивитах в растворе для глазных капель; при рожистых воспалениях.

## 8. Оксид серебра

Чтобы получить оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , нужно на нитрат серебра подействовать щелочью. При этом выпадает осадок черно-бурого цвета:



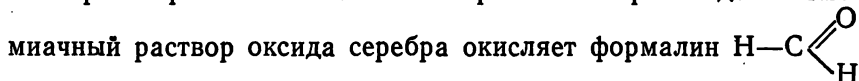
Оксид серебра проявляет основные свойства и растворяется в азотной кислоте:



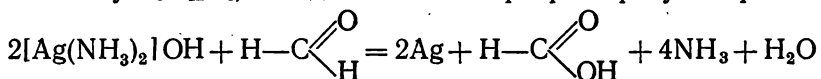
Оксид серебра растворяется в нашатырном спирте (координационное число серебра равно 2), при этом получается бесцветный прозрачный раствор, называемый аммиачным раствором оксида серебра:



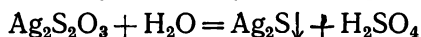
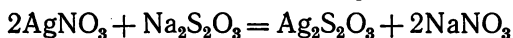
Этим раствором пользовались в зеркальном производстве. Аммиачный раствор оксида серебра окисляет формалин



или глюкозу  $C_6H_{12}O_6$ , а выделяющееся серебро образует зеркало:



Качественными реакциями на катион  $Ag^+$  являются реакции с соляной кислотой или ее растворимыми солями (выпадает белый творожистый осадок  $AgCl$ ), а также реакция с тиосульфатом натрия  $Na_2S_2O_3$ . К 4—5 каплям нитрата серебра добавляют 1—2 капли  $Na_2S_2O_3$ , при этом образуется белый осадок, который затем становится желтым, коричневым и, наконец, черным:

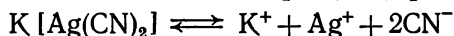


### 9. Соли серебра

*Хлорид и бромид серебра  $AgCl$  и  $AgBr$*  см. стр. 251 и 263.

*Нитрат серебра  $AgNO_3$*  см. стр. 339.

*Комплексная соль  $K[Ag(CN)_2]$*  в воде диссоциирует на ионы:



Этой солью пользуются при гальваническом серебрении.

## ГЛАВА XIX

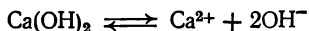
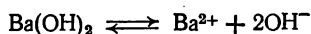
### ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### 1. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы

В эту подгруппу входят бериллий и магний — элементы малых периодов и их аналоги — кальций, стронций, барий и радий. Последние четыре элемента называют щелочноземельными металлами, так как их гидроксиды имеют щелочные свойства, а их оксиды по своей тугоплавкости сходны с оксидами тяжелых металлов, называвшихся раньше *землями*. Все элементы главной подгруппы II группы, кроме радия, являются легкими металлами и имеют сравнительно высокие температуры плавления и кипения. Их электронные формулы определяются состоянием электронов на двух внешних уровнях:  $(n-1)s^2p^6ns^2$ . Например, для кальция ( $n=4$ ):  $1s^22s^22p^63s^23p^44s^2$ .

Таким образом, атомы всех рассматриваемых элементов (кроме бериллия) в нормальном состоянии имеют на внешнем энергетическом уровне по 2s-электрона и на предвнешнем уровне 2s- и 6p-электронов, т. е. 8 электронов. В возбужденном состоянии эти внешние электроны  $s^2$  разъединяются и переходят в состояние  $s^1p^1$ .

Элементы главной подгруппы II группы относятся к s-элементам и обладают (кроме бериллия) ярко выраженными металлическими свойствами, уступая в этом отношении только щелочным металлам. Основной характер элементов усиливается от бериллия к радю вследствие последовательного увеличения радиусов их атомов и ионов и ослабления сил связи между валентными электронами и ядром, поэтому барий, в отличие от кальция, бурно взаимодействует с водой. В той же последовательности происходит повышение растворимости гидроксидов в воде. Так, растворимость  $\text{Э}(\text{OH})_2$  при 20 °C увеличивается от  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $83 \cdot 10^{-4}$  моль/л) к  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ( $2,8 \cdot 10^{-1}$  моль/л). Гидроксиды бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и радия  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  — самые сильные основания и хорошо диссоциируют в водных растворах:



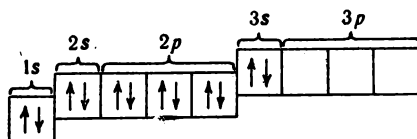
Закономерно изменяются у этих элементов и свойства их солей. Например, растворимость сульфатов уменьшается от сульфата кальция к сульфату бария; карбонаты и фосфаты этих элементов нерастворимы, а хлориды и нитраты хорошо растворимы.

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет, а бария — в зеленый.

#### 2. Магний

Химический знак . . . . .	Mg
Латинское название . . . . .	Magnesium
Атомный вес . . . . .	24,322
Положение в периодической системе	3-й период, II группа, s-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	1,4
весовых % . . . . .	2,35

Электронная структура . . . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,60
Электроотрицательность . . . . .	1,23
Степени окисления . . . . .	0, +2
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,74
$T_{пл}$ , °C . . . . .	651
$T_{кип}$ , °C . . . . .	1103

Магний получен в 1808 г. английским физиком Дэви.

Магний — серебристый легкий металл. Он расположен в начале ряда активности металлов. Вследствие своей высокой химической активности в природе он встречается в виде соединений; важнейшие из них: *магнезит* ( $MgCO_3$ ), промышленные месторождения которого расположены на Южном Урале (Саткинское) и в Чкаловской области (Халиловское), *карналлит* ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) и *каинит* ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) — в Соликамске на Урале, *бишофит* ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) и доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ).

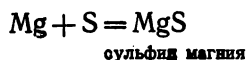
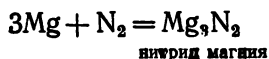
Магний получается электролизом расплавленного безводного хлорида магния (обычно для этой цели используют карналлит), на что затрачивается много энергии.

**Химические свойства магния.** 1. *Отношение магния к простым веществам.* С металлами магний образует сплавы, важнейшими из которых являются легкие и ультралегкие сплавы плотностью меньше 2 г/см<sup>3</sup>.

Наибольшее применение имеют магниевые сплавы, содержащие Al (до 11%), Zn (до 40%) и Mn (до 2,5%). Алюминий и цинк увеличивают прочность магниевого сплава, а марганец резко снижает его склонность к коррозии и улучшает способность к сварке.

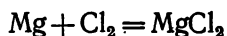
Важнейший магниевый сплав называют «электроном» (до 10,5% Al, 4,5% Zn, 1,7% Mn, остальное Mg;  $d \approx 1,8$ ). Этот сплав характеризуется хорошими механическими и антикоррозионными свойствами, не магнитен и не дает искр при ударах и трении. Поэтому магниевые сплавы применяются в самолетостроении и в наземном транспорте.

При нагревании магний соединяется с азотом, серой, галогенами:

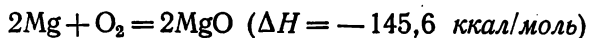




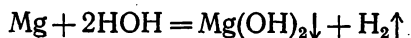
Во влажном хлоре магний загорается при обычной температуре.



На воздухе магний быстро покрывается защитной оксидной пленкой. В виде порошка или тонкой ленты магний легко воспламеняется при температуре около  $550^\circ\text{C}$ , давая ослепительную вспышку, богатую ультрафиолетовыми лучами, и развивая при этом температуру до  $3000^\circ\text{C}$ . Эта способность магния широко используется в фотографировании и военном деле для осветительных ракет и зажигательных снарядов:

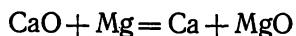
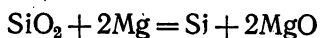


2. *Отношение магния к сложным веществам.* Из кипящей воды магний медленно выделяет водород вследствие образования трудно растворимого гидроксида магния:

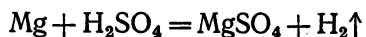


Магний устойчив к действию бензина, керосина и минеральных масел, что позволяет применять его сплавы как материал для баков с горючим.

При нагревании магний восстанавливает оксиды щелочных, щелочноземельных металлов, а также оксиды кремния, бора, бериллия и многих тяжелых металлов, например:



В разбавленных кислотах магний легко растворяется с выделением водорода:



В плавиковой кислоте  $\text{H}_2\text{F}_2$  магний покрывается защитной пленкой малорастворимой соли  $\text{MgF}_2$ , чем пользуются при перевозке плавиковой кислоты в магниевых баках.

### 3. Оксид магния

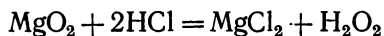
Оксид магния (*Magnesii oxydum*), магнезия жженная (*Magnesii usta*)  $\text{MgO}$  — мелкий легкий белый порошок, практически не растворимый в воде, растворимый в соляной кислоте.

Применяют его при повышенной кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами и как легкое слабительное.

При введении в желудок  $\text{MgO}$  нейтрализует соляную кислоту содержимого желудка с образованием хлорида магния. Выделения углекислоты при этом не происходит. Переходя в кишечник, хлорид магния оказывает легкий послабляющий эффект.

#### 4. Пероксид магния

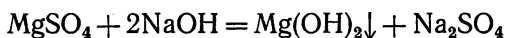
Пероксидом магния (*Magnesii peroxylum*) называют смесь оксида магния (85%) с пероксидом магния (15%):  $MgO \cdot MgO_2$ . Это белый порошок без запаха. Практически не растворим в воде, очень медленно растворяется в разведенных минеральных кислотах с выделением пероксида водорода:



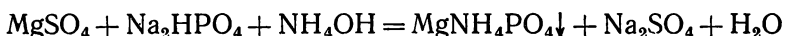
Применяют пероксид магния при диспепсии, брожении в желудке и кишечнике, поносах.

#### 5. Гидроксид магния

Гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния:



Для распознавания иона магния  $Mg^{2+}$  поступают следующим образом. К раствору соли магния прибавляют раствор аммиака, хлорид аммония и гидрофосфат натрия  $Na_2HPO_4$ , при этом выпадает белый кристаллический осадок фосфат магния-аммония:



#### 6. Соли магния

Соли магния содержатся в небольшом количестве в почве и необходимы для питания растений. Магний входит в состав хлорофилла.

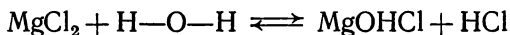
**Сульфат магния**  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — английская горькая соль (см. стр. 311).

**Хлорид магния**  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  — бесцветные, легко расплывающиеся на воздухе кристаллы. Водные растворы применяются для получения магнезимального цемента и других строительных материалов.

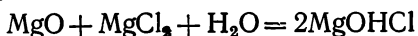
**Гидрокарбонат магния** или **основной карбонат магния**. При взаимодействии раствора  $MgCl_2$  с раствором соды  $Na_2CO_3$  образуется магния гидрокарбонат приблизительного состава:  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ , называемый также белой магнезией.

Белая магнезия применяется внутрь при повышенной кислотности желудочного сока и как легкое слабительное, входит в состав зубного порошка.

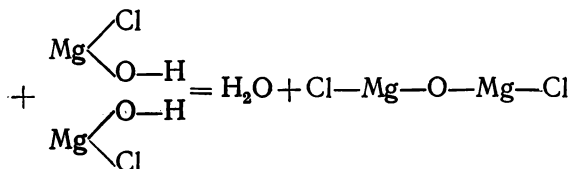
Важное промышленное значение имеет гидроксохлорид магния или основной хлорид магния  $MgOHCl$ , образующийся вследствие гидролиза при выпаривании раствора хлорида магния:



Технический продукт получается путем замешивания безводного оксида магния  $MgO$  с 30% раствором  $MgCl_2$  (при весовом отношении  $MgCl_2 : MgO = 1 : 2$ , получается *магнезиальный цемент Сореля*:



Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную белую, легко полирующуюся массу. Затвердевание можно объяснить образованием основной соли — хлорокиси магния:



Магнезиальный цемент в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней (на 1 г  $MgCl_2$  идет 2 г  $MgO$  и  $n$   $H_2O$ ). Смесь цемента Сореля с древесными опилками — *ксилолит* (древокамень) — теплоизоляционный материал для труб, а также для изготовления теплых бесшумных полов, лестничных ступеней и подоконников.

Фибролит — смесь цемента Сореля с древесными стружками — тепло- и звукоизоляционный материал для перегородок и стен зданий.

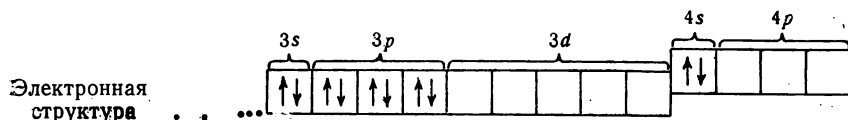
Магний входит в состав природных силикатов: талька  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ , асбеста  $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ . Последний благодаря своей огнестойкости, малой тепло- и электропроводности и волокнистой структуре является прекрасным тепло- и электроизоляционным материалом. Тальк применяют в фармации для присыпок, а также как индифферентный наполнитель для паст и таблеток.

## 7. Кальций

Химический знак . . . . .	Ca
Латинское название . . . . .	Calcium
Атомный вес . . . . .	40,08
Положение в периодической системе	4-й период, I группа, главная подгруппа, s-элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	1,5
весовых % . . . . .	3,25



Электронная формула . . . . .  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Радиус атома, Å . . . . .	1,97
Электроотрицательность . . . . .	1,04
Степени окисления . . . . .	0, +2
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,55
T <sub>пл.</sub> , °C . . . . .	850
T <sub>кип.</sub> , °C . . . . .	1482

Кальций выделен в 1808 г. английским физиком Г. Дэви.

Кальций является активным металлом, он расположен в начале ряда активности — металлов. В природе кальций встречается в виде солей, важнейшими из которых являются:

CaCO<sub>3</sub> — известняк, мел, мрамор

Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — гидрокарбонат кальция

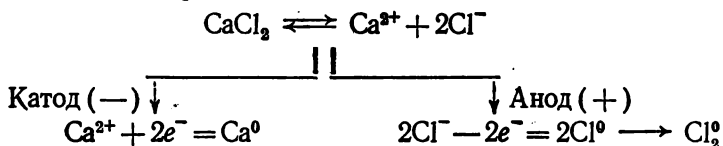
CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O — гипс

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — фосфорит

Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> — апатит

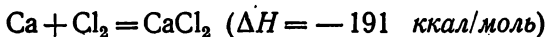
CaF<sub>2</sub> — плавленый шпат и др.

**Получение кальция.** Кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция:

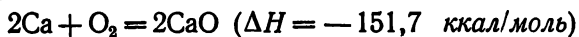


Кальций — легкий, твердый металл.

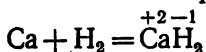
**Химические свойства кальция.** 1. Отношение кальция к простым веществам. С металлами кальций образует сплавы, важнейшим из которых является подшипниковый сплав. Соединяясь с неметаллами, кальций образует соли, например:



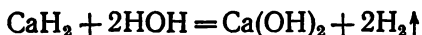
На воздухе кальций энергично окисляется; во избежание окисления его хранят в керосине или в сосудах, из которых выкачан воздух. При нагревании он горит красным пламенем с образованием оксида кальция:



В атмосфере нагретого водорода образуется твердое вещество — гидрид кальция. Он образует ионные кристаллы, в расплавленном состоянии проводит электрический ток:

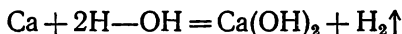


При гидролизе водой гидроксида кальция получается щелочь и выделяется водород:



Этим пользуются для наполнения аэростатов водородом.

2. Отношение кальция к сложным веществам. Кальций бурно разлагает воду с образованием едкого кальция и выделением водорода:



Ввиду большой активности кальция во избежание несчастных случаев не допускается его взаимодействие с кислотами.

Благодаря большой активности кальция его широко используют в производстве стали и чугуна для очистки от кислорода, фосфора и серы.

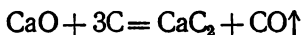
Кальций применяется в подшипниковых сплавах.

**Оксид кальция.** Оксид кальция — белый тугоплавкий порошок. Его называют *негашеной известью*.

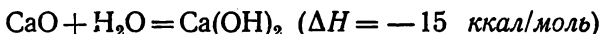
В промышленности CaO получается разложением известняка при температуре 900 °С и хорошей вентиляции по уравнению реакции:



В электрических печах измельченная смесь оксида кальция с коксом образует карбид кальция и оксид углерода (II):

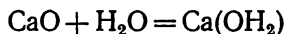


Оксид кальция мало растворим в воде, при этом получается едкий кальций, или гашеная известь:



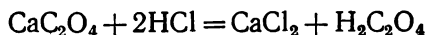
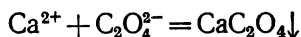
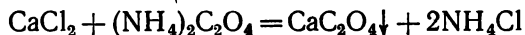
Основной областью применения оксида кальция является строительное дело.

**Гидроксид кальция.** При замешивании оксида кальция с небольшим количеством воды получается белый рыхлый порошок, называемый *пушонкой*, при этом объем массы увеличивается более чем в два раза:



При дальнейшем прибавлении к пушонке воды получается суспензия гашеной извести в воде — *известковое молоко*. Насыщенный раствор гидроксида кальция называется *известковой водой*.

Качественной реакцией на катион кальция является реакция с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , при этом выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>), которые вытесняют щавелевую кислоту:



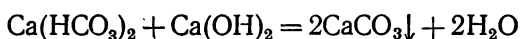
## 8. Жесткость воды, ее причины и устранение

Природная вода, содержащая большое количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в виде гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  и сульфатов  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ , называется *жесткой водой*. В ней плохо развариваются овощи, мыло не пенится, в котлах получается много накипи.

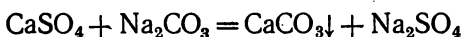
Жесткость воды, обусловленная растворенным гидрокарбонатом кальция и магния, называется *гидрокарбонатной, временной, или устранимой жесткостью воды*, так как устраняется при кипячении воды с выделением в осадок карбоната кальция и магния:



Временную жесткость устраняют и химическим путем, добавляя гашеную известь:

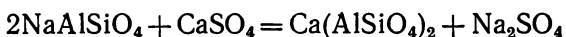


Жесткость воды, обусловленная растворенными сульфатами кальция и магния, называется *постоянной*. Она может быть устранена химическим путем:

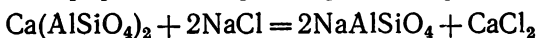


Так как растворимость карбоната кальция меньше, чем сульфата кальция, то содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в воде уменьшается и вода становится более мягкой.

В последнее время для устранения жесткости воды используют метод катионного обмена с применением *пермутита*  $\text{NaAlSiO}_4$  (двойная соль ортокремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , которую получают сплавлением 3 частей каолина, 6 частей кварца и 12 частей соды). Пермутит измельчают и фильтруют через него жесткую воду, при этом он связывает находящиеся в воде ионы кальция и магния, отдавая в обмен ионы натрия. Этот процесс для солей кальция можно представить следующим уравнением:



Отработанный пермутит восстанавливают, обрабатывая его концентрированным раствором поваренной соли:



Временная и постоянная жесткость воды составляют в сумме *общую жесткость* воды. Жесткость воды выражают числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды.

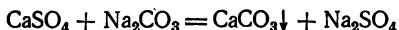
1 *мг/экв* жесткости отвечает содержанию 20,04 *мг/л*  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 *мг/л*  $\text{Mg}^{2+}$ .

В зависимости от величины общей жесткости различают следующие виды жесткой воды:

	Общая жесткость, мг-экв/л
Очень мягкая . . . . .	0—1,5
Мягкая . . . . .	1,5—3
Среднежесткая . . . . .	3,0—4,5
Довольно жесткая . . . . .	4,5—6,5
Жесткая . . . . .	6,5—11
Очень жесткая . . . . .	Больше 11

Ниже приводится пример вычисления количества соды, требуемой для устранения жесткости воды.

**Пример.** Определить расход 95% кальцинированной соды для устранения постоянной жесткости 10 м<sup>3</sup> воды с жесткостью, равной 5 мг-экв?



**Решение.** 1. Сколько литров в 10 м<sup>3</sup> воды?

$$1000 \cdot 10 = 10\,000 \text{ л.}$$

2. Сколько миллиграмм-эквивалентов содержится в 10 000 л воды, если 1 л воды содержит 5 мг-экв?

$$10\,000 \cdot 5 = 50\,000 \text{ мг-экв.}$$

3. Сколько миллиграммов составляет 1 мг-экв Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?

$$\frac{106}{2} = 53 \text{ мг.}$$

4. Сколько граммов чистой кальцинированной соды пойдет на устранение жесткости воды?

$$50\,000 \cdot 53 = 2\,650\,000 \text{ мг} = 2650 \text{ г.}$$

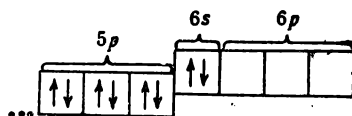
5. Сколько пойдет граммов 95% (технической) соды?

$$\frac{2650}{0,95} = 2789,4 \text{ г.}$$

## 9. Барий

Химический знак . . . . .	Ba
Латинское название . . . . .	Barium
Атомный вес . . . . .	137,34
Положение в периодической системе	6-й период, II группа, главная подгруппа, s-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,006
весовых % . . . . .	0,05

Электронная структура . . . . .



Электронная формула . . . . .  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$

Радиус атома, Å . . . . . 2,25

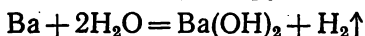
Электроотрицательность . . . . . 0,97

Степени окисления . . . . .	0, +2
Плотность, $г/см^3$ . . . . .	3,5
$T_{пл}$ , °C . . . . .	717
$T_{кип}$ , °C . . . . .	1540

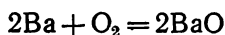
В чистом виде барий выделен в 1808 г. английским ученым Г. Дэви.

Барий, как и кальций, представляет собой металл с серебристым блеском.

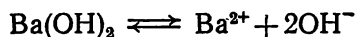
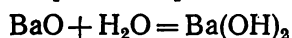
Активность бария значительно выше, чем кальция. Как и кальций, барий реагирует с водой с выделением водорода



При нагревании барий сгорает, образуя белый порошок оксида бария.



Оксид бария реагирует с водой, при этом образуется гидроксид бария, который относится к сильным щелочам:



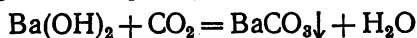
Раствор гидроксида бария называется *баритовой водой*. При нагревании до 500 °C оксид бария присоединяет атом кислорода и переходит в пероксид бария:



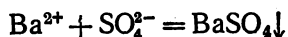
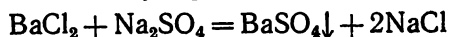
**Пероксид бария**  $BaO_2$  — тяжелый белый порошок, при прокаливании выше 500 °C разлагается с образованием оксида бария и кислорода. В молекулу пероксида бария, как и всех перекисных соединений, входят два атома кислорода, связанные друг

с другом:  $Ba \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ | \\ O \end{array}$ .

Баритовая вода, как и известковая, при стоянии на воздухе становится мутной, так как образуется нерастворимый в воде карбонат бария (за счет  $CO_2$  воздуха):



**Сульфат бария**  $BaSO_4$  — тяжелый белый порошок, не растворимый ни в воде, ни в кислотах. Эту соль получают при действии на растворимую соль бария, например  $BaCl_2$  или  $Ba(NO_3)_2$ , каким-либо сульфатом ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) или серной кислотой:



Эта реакция служит в аналитической химии для открытия ионов  $Ba^{2+}$  или ионов  $SO_4^{2-}$ .



Сульфат бария применяется в медицине (см. стр. 311).

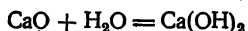
Благодаря своему чистому белому цвету и большой плотности сульфат бария применяется в производстве некоторых высших сортов бумаги. Он применяется также в смеси с сульфидом цинка  $ZnS$  в качестве краски (белила литопон).

Некоторые растворимые соли бария служат ядами для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Бария сульфид  $BaS$  нашел в последнее время применение в качестве светящегося материала при изготовлении люминесцентных ламп, или ламп дневного света.

**Пример.** Имеется 10 г смеси оксида кальция и металлического кальция. Сколько граммов того и другого вещества в смеси, если при реакции 2 г смеси с водой выделилось 224 мл водорода (при нормальных условиях)?

**Решение.** Запишем химические уравнения реакций и выясним, какое из двух веществ вытесняет водород из воды?



1. Сколько граммов кальция содержалось в 2 г смеси?

40 г Ca вытесняет 22 400 мл  $H_2$

$x$  г Ca                      »                      224 »  $H_2$

$$x = \frac{40 \cdot 224}{22\,400} = 0,4 \text{ г Ca.}$$

2. Сколько граммов оксида кальция в 2 г смеси?

$$2 - 0,4 = 1,6 \text{ г CaO.}$$

3. Сколько граммов металлического кальция в 10 г смеси?

$$0,4 \times 5 = 2 \text{ г Ca.}$$

4. Сколько граммов CaO в 10 г смеси?

$$10 - 2 = 8 \text{ г CaO.}$$

## ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

### 1. Общая характеристика элементов побочной подгруппы II группы

К побочной подгруппе II группы относятся Zn, Cd, Hg. Атомы этих элементов имеют по 18 электронов на соседнем с внешним уровне и 2— на внешнем:  $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$ . Цинк, кадмий и ртуть являются *d*-элементами (с максимальным числом *d*-электронов). Во всех соединениях их степень окисления равна +2. Только ртуть формально может иметь степень окисления +1 ( $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ ). Следовательно, у них (в отличие от элементов побочной подгруппы I группы) соседний с внешним 18-электронный энергетический уровень является устойчивым. Он не участвует в образовании ионов, не отдает электронов, поэтому все элементы подгруппы цинка проявляют положительную степень окисления, равную 2.

Элементы группы цинка имеют меньшие размеры атомов и ионов, поэтому как металлы проявляют менее выраженную химическую активность. При обычной температуре они труднее окисляются и не взаимодействуют с водой. В ряду  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$  радиусы атомов изменяются закономерно, а радиусы ионов сравнительно мало увеличиваются, поэтому у них химическая активность проявляется аномально. В ряду напряжений эти элементы расположены в следующем порядке ( $\text{Zn}, \text{Cd}, \dots \text{H}, \dots \text{Hg}$ ).

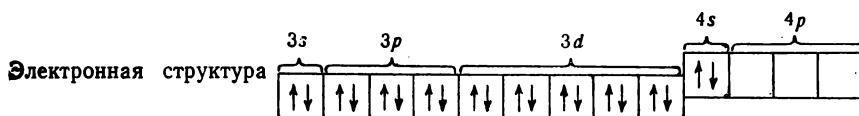
В разбавленных растворах соляной и серной кислот не растворяется только ртуть. Однако вследствие жидкого агрегатного состояния она взаимодействует с серой и иодом даже при обычных условиях. Катионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$  и ртути  $\text{Hg}^{2+}$  образуют комплексные соединения. Для них наиболее характерно координационное число 4 за счет двух ковалентных и двух донорно-акцепторных связей (на внешних одной *s*- и трех *p*-орбиталях).

### 2. Цинк

Химический знак	Zn
Латинское название	Zincum
Атомный вес	65,37
Положение в периодической системе	4-й период, II группа, побочная подгруппа, <i>d</i> -элемент

В земной коре содержится:

атомных %	0,001
весовых %	0,02



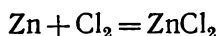
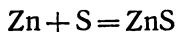
Электронная формула	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$
Радиус атома, Å	1,33
Электроотрицательность	1,66
Степени окисления	0, +2
Координационное число	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,14
$T_{\text{пл}}$ , °C	419
$T_{\text{кип}}$ , °C	907

Цинк известен с V века до н. э. Он расположен в середине ряда активности металлов, является активным металлом. В природе встречается только в виде соединений, например в минералах: *сфалерите*  $\text{ZnS}$ , называемом также цинковой обманкой, *галмее*  $\text{ZnCO}_3$ , *иллемите*  $\text{ZnSiO}_4$  и др. Месторождения цинковых руд в СССР: Алтай, Северный Кавказ (у г. Орджоникидзе), горы Каратау, Казахстан и Дальний Восток. За рубежом крупнейшие запасы цинковых руд принадлежат США и Канаде.

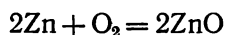
На металлургическую обработку поступает преимущественно цинковый концентрат, получаемый путем обогащения комплексных руд и содержащий от 40 до 50% цинка. Цинковый концентрат подвергают обжигу для перевода сульфида цинка в оксид цинка. Цинк получают восстановлением оксида цинка углем или электролизом водного раствора сульфата цинка.

Цинк представляет собой синевато-белый тяжелый металл. При комнатной температуре он хрупок, при 100—150°C становится тягучим и легко прокатывается в тонкие листы — цинковая фольга.

**Химические свойства и применение цинка.** 1. Отношение цинка к простым веществам. С металлами цинк образует сплавы, например, латуни, электрон, подшипниковые сплавы — баббиты и др. При нагревании цинк соединяется с неметаллами, образуя соли; реакции протекают с выделением тепла, например:

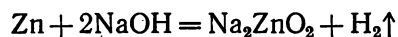


При нормальных условиях цинк окисляется кислородом. При этом получается очень тонкая защитная оксидная пленка, предохраняющая цинк от дальнейшей коррозии. При нагревании до 1000°C цинк сгорает на воздухе, образуя белый порошок оксида цинка по уравнению реакции:

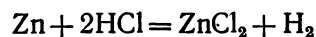


2. Отношение цинка к сложным веществам. Вода почти не действует на цинк, так как на поверхности его образуется пленка гидроксида, которая практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции.

Цинк — амфотерный элемент, он растворяется в концентрированном растворе щелочи, при этом получают соль цинковой кислоты  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  и водород:



В ряду активности металлов цинк стоит левее водорода и вытесняет его из разбавленных кислот (кроме азотной), например:

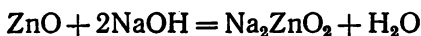
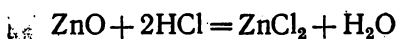


Цинк имеет разнообразное применение. Около 40% добываемого цинка идет для покрытия чугунов и стальных изделий. Этот процесс, называемый *цинкованием*, защищает изделие от коррозии. Очень тонкая цинковая пыль служит краской для покрытия грубых конструкций (мостов, частей машин). Цинк расходуется для приготовления гальванических элементов и входит в состав сплавов.

### 3. Оксид цинка

При горении металлического цинка или при окислительном обжиге сульфида цинка получается оксид цинка  $\text{ZnO}$ . Он представляет собой рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Плотность оксида цинка равна  $5,47 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1800^\circ\text{C}$ .

Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется как в кислотах, так и в щелочах, образуя соль и воду:

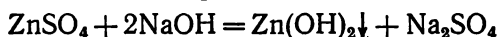


Применяется оксид цинка для получения цинка, для изготовления белой масляной краски — цинковых белил, для приготовления специальных сортов стекла. Значительная часть оксида цинка потребляется резиновой промышленностью в качестве наполнителя резины.

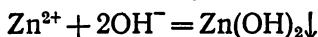
В медицине оксид цинка применяется наружно — в присыпках, пастах (например, паста Лассара), суспензиях, мазях (цинковая мазь), препарат оказывает вяжущее действие. Смешивая оксид цинка с фосфорной кислотой, получают зубной цемент.

### 4. Гидроксид цинка

При действии щелочей на растворы цинковых солей выпадает белый осадок гидроксида цинка:



или в ионной форме



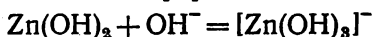
Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется в кислотах, образуя соль и воду, и в щелочах, образуя соль цинковой кислоты  $\text{H}_2\text{ZnO}_2$ , называемую *цинкатом*.

Раньше цинкатам приписывали состав, отвечающий формуле  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ . В настоящее время их рассматривают как соли, содержащие комплексный ион  $[\text{Zn(OH)}_3]^-$ . Подобного рода соли называют *гидроксосолями*, в отличие от солей, содержащих такие анионы, как  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др., называемых *оксосолями*. Гидрок-

сосоли получаются при действии избытка щелочи на соответствующие гидроксиды вследствие реакции комплексообразования:

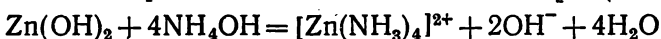


или в ионной форме:



Аналогичные гидрососоли образуются при действии щелочи и на некоторые другие амфотерные гидроксиды.

Гидроксид цинка растворяется также в водном аммиаке вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :



Цинк входит в состав ряда ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и дыхания растений. При недостатке цинка интенсивность этих процессов снижается. Цинковое голодание приводит к разрушению ростовых веществ и задержке роста растений.

В районах, где почвы содержат недостаточное количество цинка, у растений наблюдаются заболевания: побеление верхушки кукурузы, розеточная болезнь плодовых деревьев — вместо нормальных побегов образуются розетки недоразвитых листьев и др. Эти заболевания излечиваются подкормкой растений солями цинка.

## 5. Соли цинка

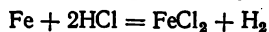
Из солей цинка наибольшее применение имеют следующие.

Сульфат и хлорид цинка см. стр. 311 и 250.

**Сульфид цинка**  $\text{ZnS}$  — белый аморфный порошок с плотностью  $4,08 \text{ г/см}^3$ , плавится при  $1850^\circ\text{C}$  (при  $150 \text{ атм}$ ). При прокаливании аморфного цинка сульфата в атмосфере сероводорода в присутствии малых количеств ( $1:10\,000$ ) меди, играющих роль «активатора», образуется кристаллический фосфоресцирующий сульфид цинка, который после его облучения, например, «дневным светом», рентгеновыми лучами или радиоактивным излучением, начинает светиться. Это свойство активированного сульфида цинка используется для изготовления экранов для рентгеновских кабинетов.

**Пример.** При растворении в кислоте  $2,33 \text{ г}$  смеси железа и цинка получено  $896 \text{ мл}$  водорода при нормальных условиях. Сколько граммов железа и цинка содержалось в смеси?

*Решение.* Уравнение реакции:



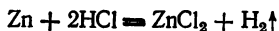
Находим, сколько выделится водорода, если взять  $2,33 \text{ г}$  железа:

$56 \text{ г Fe}$  выделяют из кислоты  $22,4 \text{ л H}_2$

$2,33 \text{ Fe}$                     »                    »                     $x \text{ л H}_2$

$$x = \frac{22,4 \cdot 2,33}{56} = 932 \text{ мл.}$$

Находим, сколько выделится водорода, если взять 2,33 г цинка:



65 г Zn выделяют из кислоты 22,4 л  $\text{H}_2$   
 2,33 » Zn » » » у »  $\text{H}_2$

$$y = \frac{22,4 \cdot 2,33}{65} = 803 \text{ мл.}$$

Из этих расчетов видно, что при взаимодействии железа с кислотой образовался избыток водорода против исходного объема, равный

$$932 - 896 = 36 \text{ мл.}$$

При взаимодействии цинка с кислотой недостаток водорода против исходного объема составляет

$$896 - 803 = 93 \text{ мл.}$$

Отсюда отношение избытка к недостатку:

$$36:93 = 1:2,58.$$

Общее число частей:  $1+2,58=3,58$ .

Находим число граммов железа в исходной смеси:

$$\frac{2,33 \cdot 2,58}{3,58} = 1,68 \text{ г.}$$

Находим число граммов цинка в исходной смеси:

$$\frac{2,33 \cdot 1}{3,58} = 0,65 \text{ г.}$$

Задачи подобного типа удобно решать алгебраическим способом. Для этого составляем уравнение с одним неизвестным.

Пусть число граммов железа в смеси равно  $x$ , тогда число граммов цинка составит  $2,33 - x$  и далее

$$\frac{22,4}{56} x + \frac{22,4}{65} (2,33 - x) = 0,896.$$

Решив уравнение, получим

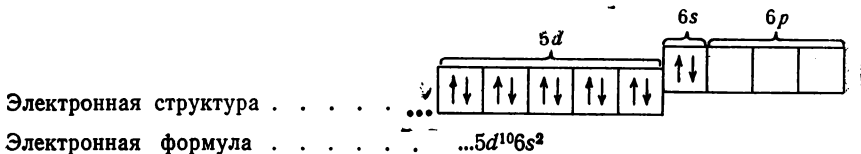
$$x = 1,68 \text{ г Fe.}$$

Число граммов цинка равно

$$2,33 - 1,68 = 0,65 \text{ г.}$$

## 6. Ртуть

Химический знак . . . . .	Hg
Латинское название . . . . .	Hydrargyrum
Атомный вес . . . . .	200,59
Положение в периодической системе	6-й период, II группа, $d$ -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$6 \cdot 10^{-7}$
весовых % . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$



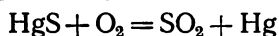
Радиус атома, Å . . . . .	1,44
Электроотрицательность . . . . .	1,44
Степени окисления . . . . .	+1, +2
Координационное число . . . . .	Hg <sup>+2</sup> —4; Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup> —2
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	13,546
T <sub>пл.</sub> , °C . . . . .	—38,87
T <sub>кип.</sub> , °C . . . . .	356,58

Ртуть была известна за 300 лет до н. э. Аристотель называл ртуть «живым серебром».

Ртуть — тяжелая серебристая жидкость. Это единственный металл, находящийся в жидком состоянии при обычной температуре. Ртуть — мало активный металл, в ряду активности металлов она расположена правее водорода. В земной коре ртуть встречается и в самородном виде, вкрапленной в горные породы, но главным образом в виде сульфида ртути — *киновари* HgS. Этот минерал имеет ярко-красный цвет и применяется в качестве красной краски. Кроме того, ртуть входит в состав ртутно-сурьмяного сульфида.

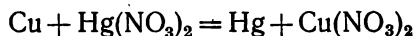
Наиболее богатые месторождения киновари имеются в Испании (Альмаден). В СССР ртутные руды имеются в Донбассе, Читинской области и в горах Копет-Дага.

Из киновари металлическая ртуть получается простым обжиганием при температуре 800 °C в специальных печах. При этом сера сгорает, образуя диоксид серы, а ртуть выделяется в виде паров и сгущается в охлажденном приемнике:

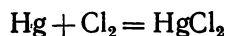


**Химические свойства и применение ртути.** 1. Отношение ртути к простым веществам. Ртуть способна даже при обычной температуре растворять многие металлы, образуя с ними жидкие, тестообразные или твердые растворы — сплавы, называемые *амальгами*. Золото и серебро особенно легко образуют амальгамы с ртутью, другие же металлы, например медь, сплавляются с ртутью с трудом — только в мелко раздробленном состоянии и при нагревании. Железо, никель, марганец и платина с ртутью не дают амальгам. Амальгама натрия применяется в качестве сильного восстановителя, амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов.

Свойством золота легко образовывать амальгамы пользовались для извлечения золота и отделения его от неметаллических примесей. Для очистки ртути от примесей более активных металлов ее встряхивают с раствором нитрата ртути (II); при этом более активные металлы вытесняют из раствора соли эквивалентное количество ртути, а сами переходят в раствор, например:



При пропускании газообразного хлора через нагретую ртуть образуется сулема, которая при этих условиях возгоняется:

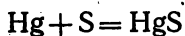


## Некоторые особенности соединений ртути

Соединения ряда оксида ртути (II)	Соединения ряда оксида ртути (I)
<p>1. В соединениях ряда оксида ртути (II) обе валентности ртути идут на связь с анионами:  <math>\text{Cl—Hg—Cl}</math></p> <p>2. При взаимодействии избытка горячей концентрированной азотной кислоты с ртутью получается соль ртути (II) и диоксид азота:  <math display="block">\text{Hg}^0 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">\text{Hg}^0 - 2e^- = \text{Hg}^{+2} \quad \left  \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right </math> <math display="block">\text{N}^{+5} + e = \text{N}^{+4} \quad \left  \begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \right </math></p> <p>3. При действии на растворимые соли ртути (II) щелочами вместо диоксида получается оксид ртути (II) желтого цвета:  <math display="block">\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3</math></p> <p>4. При взаимодействии солей окиси ртути (II) с иодидом калия выпадает ярко-красный осадок иодида ртути (II). Это качественная реакция на катион <math>\text{Hg}^{2+}</math>  <math display="block">\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3</math> <p>Осадок растворим в избытке калия иодида, получается комплексное соединение:  <math display="block">\text{HgI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]</math></p> <p>5. При взаимодействии нашатырного спирта с раствором сулемы выпадает белый осадок амидохлорида ртути:  <math display="block">\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{HgNH}_2\text{Cl}] \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}</math> <p>Это соединение в медицине получило название преципитата.</p> </p></p>	<p>1. В соединениях ряда оксида ртути (I) 2 атома ртути по одной валентности затрачивают на связь между собой, а по второй — на связь с анионами, так как ртуть в них также двухвалентна:  <math>\text{Cl—Hg—Hg—Cl}</math></p> <p>2. При взаимодействии разбавленной холодной азотной кислоты с ртутью получается соль ртути (I) и монооксид азота:  <math display="block">6\text{Hg}^0 + 2\text{HNO}_3 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}_2^{+2}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">2\text{Hg}^0 - 2e^- = \text{Hg}_2^{+2} \quad \left  \begin{array}{c} 3 \\ 6 \end{array} \right </math> <math display="block">\text{N}^{+5} - 3e^- = \text{N}^{+2} \quad \left  \begin{array}{c} 2 \\ 6 \end{array} \right </math></p> <p>3. При действии на растворимые соли ртути (I) щелочами вместо моногидроксида ртути выделяется оксид ртути (I) черного цвета:  <math display="block">\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{Hg}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3</math></p> <p>4. При взаимодействии солей оксида ртути (I) с иодидом калия выпадает черно-зеленый осадок:  <math display="block">\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3</math> <p>Осадок частично растворим в избытке иодида калия с образованием комплексной соли и металлической ртути:  <math display="block">\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{Hg} \downarrow</math></p> <p>5. При действии на каломель избытка нашатырного спирта одновременно с амидохлоридом ртути образуется металлическая ртуть черно-серого цвета:  <math display="block">\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{HgNH}_2\text{Cl}] + \text{Hg} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}</math></p> </p>



Ртуть легко соединяется с серой. Так, при растирании в фарфоровой чашке смеси серы со ртутью получается черная масса сульфида ртути (II):



При обыкновенной температуре ртуть на воздухе не окисляется. При длительном нагревании до 300 °С ртуть окисляется и переходит в оксид ртути (II) — порошок желтого или красного цвета:



При 690 °С и нормальном давлении оксид ртути (II) разлагается на ртуть и кислород.

На ртуть действуют кислоты-окислители: азотная кислота, царская водка. Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании, например:



При обычной температуре ртуть испаряется. Пары ее очень ядовиты и вызывают тяжелое отравление.

Применяется ртуть в термометрах, барометрах для получения гремучей ртути — взрывчатого вещества, входящего в так называемые ударные составы. Из гремучей ртути готовят капсюли и детонаторы. Мировое производство ртути в первой половине XX века достигало от 7000 до 10 000 т в год. СССР занимает первое место по запасам ртутных руд.

Соединения ряда оксида ртути (II) и оксида ртути (I) сильно отличаются друг от друга по свойствам и применению в фармации. В табл. 37 приведены некоторые особенности соединений ряда оксида ртути (II) и оксида ртути (I).

Соли ртути: сулема  $\text{HgCl}_2$  и каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  описаны в гл. X — «Галогены» (см. стр. 250, 251).

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Что такое магнезиальный цемент? Для чего он применяется?
2. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Как удалить временную и постоянную жесткость воды?
3. Чем объясняется затвердевание алебаstra, смешанного с водой?
4. Какие из металлов II группы растворяются в щелочах? Какие соединения при этом образуются?
5. Почему ртуть не растворяется в разбавленной серной кислоте, а в концентрированной растворяется?
6. В чем причина ядовитости сулемы и неядовитости каломели?
7. Раствор сулемы, применяемый при дезинфекции, готовят растворением 1 г соли в 2 кг воды. Подсчитать молярность и процентную концентрацию получающегося раствора. Плотность раствора принять за единицу.
8. Какое количество цинкового купороса  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  получится при растворении в серной кислоте 1 кг цинковой пыли, содержащей 82% цинка и 12% оксида цинка? Какой объем 20% серной кислоты плотностью 1,14 г/см<sup>3</sup> потребуется для этого?
9. Какой объем металлической ртути можно получить при обжиге 1 т 69,7% киновари?

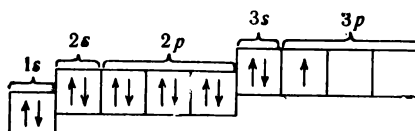
# ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В главной подгруппе III группы периодической системы находятся следующие элементы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Они относятся к  $p$ -элементам и содержат на внешних энергетических уровнях по 3 валентных электрона — на подуровнях  $s^2p^1$ . Соседние с внешним уровнем имеют по 2 (В), 8 (Al) и 18 (Ga, In, Tl) электронов. При возбуждении атомов один из парных  $s$ -электронов внешнего энергетического уровня переходит на  $p$ -подуровень. Поэтому первые 4 элемента проявляют степень окисления +3, а для таллия и +1. Бор проявляет степени окисления +3 и —3. Имея по три валентных электрона, элементы III группы проявляют слабее металлические свойства, чем металлы II и особенно I группы. Элемент бор относится к неметаллам и был рассмотрен ранее (см. стр. 385). Алюминий проявляет амфотерные свойства с преобладанием металлических свойств. У остальных элементов этой группы, как и в других группах, с увеличением зарядов ядер и радиусов ионов металлические свойства усиливаются.

## 1. Алюминий

Химический знак . . . . .	Al
Латинское название . . . . .	Aluminium
Атомный вес . . . . .	26, 9815
Положение в периодической системе	3-й период, III группа, $p$ -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	6,6
весовых % . . . . .	8,8

### Электронная структура



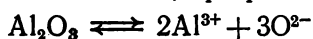
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Радиус атома, Å . . . . .	1,43
Электроотрицательность . . . . .	1,47
Степени окисления . . . . .	0, +3
Координационное число . . . . .	6
Плотность, $г/см^3$ . . . . .	2,70
$T_{пл}$ , °C . . . . .	660
$T_{кип}$ , °C . . . . .	2060

Алюминий получен немецким химиком Ф. Вёлером в 1827 г.

Алюминий является активным элементом — он находится в первой трети ряда активности металлов. Важнейшие алюминиевые руды: *боксит*  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , *корунд*  $Al_2O_3$ , *криолит*  $AlF_3 \cdot 3NaF$ , *нефелин*  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

СССР располагает огромными запасами алюминиевых руд в Ленинградской и Днепропетровской областях, на Урале, в Башкирской АССР (Соколовско-Сарбайское месторождение), в Казахстане.

**Получение алюминия.** Вёлер получил алюминий действием металлического калия на хлорид алюминия. Научная теория электрометаллургии алюминия разработана в 1912 г. проф. П. П. Федотьевым. Для получения алюминия его оксид, растворенный в расплавленном криолите, подвергают электролизу. В расплаве содержится 6—8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 94—92%  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , для снижения температуры плавления электролита и улучшения хода процесса в расплав добавляют фториды ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  или  $\text{AlF}_3$ ). Процесс ведется при температуре около 950 °С. Оксид алюминия, в узлах кристаллической решетки которого находятся ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , при расплавлении диссоциирует:



Электрический ток переносится ионами  $\text{Na}_3^+ [\text{AlF}_6]^{3-}$ , а также  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^-$ , присутствующими в большой концентрации и обладающими хорошей подвижностью. На электродах при электролизе расплава разряжаются ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , которые обладают меньшим разрядным потенциалом, чем другие присутствующие в расплаве ионы.

При электролизе протекают следующие процессы:



Так как анод представляет собой алюминиевые кожухи, набитые угольной массой, кислород вступает в реакцию с углем, образуя  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Подина электролитической ванны служит катодом и на ней собирается расплавленный алюминий, который затем очищается от примесей и растворенных газов.

Алюминий — серебристый легкий металл. Нагретый до 100—150 °С, он легко прокатывается в тонкие листы (алюминиевую фольгу) и вытягивается в проволоку. При температуре 500 °С алюминий становится очень хрупким и может быть истолчен в мелкий порошок. При более высокой температуре металл вновь становится пластичным.

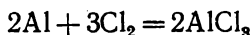
Алюминий обладает высокими тепло- и электропроводностью, немного уступая в этом отношении серебру и меди. Отражательная способность алюминия всего на 15—20% меньше, чем серебра, при этом зеркало из алюминия более стойко и не тускнеет.

**Химические свойства алюминия.** 1. Отношение к простым веществам. С металлами алюминий образует сплавы. Важнейшим из них является *дуралюминий*, содержащий 95% алюминия, 4% меди, 0,5% магния и 0,5% марганца. Плотность сплава равна 2,8 г/см<sup>3</sup>, он применяется в самолетостроении. Большое распространение получили сплавы *магнилий*, содержащий до 12% магния, и *силумин* — сплав алюминия с кремнием.

Алюминий применяется для *алитирования* — насыщения по-

верхности стальных и чугунных изделий алюминием с целью защиты основного материала от окисления при сильном нагревании. Ртуть и ее соединения оказывают разрушающее действие на алюминий, образуя на его поверхности рыхлый слой амальгамы, которая не защищает металл от окисления кислородом воздуха, так как оксид алюминия не удерживается на ее поверхности.

При накаливании алюминий сгорает в струе хлора с образованием хлорида алюминия.



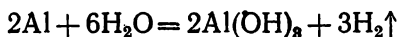
При высокой температуре алюминий реагирует с азотом, углеродом, серой, образуя нитриды, карбиды  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , сульфиды  $\text{Al}_2\text{S}_3$  и др.

На воздухе алюминий окисляется, покрываясь тончайшей (0,00001 мм), но очень плотной пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Поэтому его поверхность имеет слегка матовый вид.

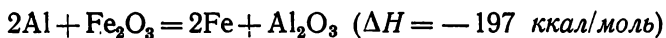
При накаливании мелкораздробленного алюминия на воздухе до 600—700 °С он сгорает ослепительно ярким пламенем, выделяя много тепла и превращаясь в оксид алюминия:



2. Отношение алюминия к сложным веществам. По отношению к воде алюминий устойчив, потому что покрыт защитной пленкой оксида алюминия, не растворяющейся в воде. Но если погрузить в воду амальгамированный алюминий, то он будет вытеснять из воды водород, превращаясь в гидроксид алюминия:



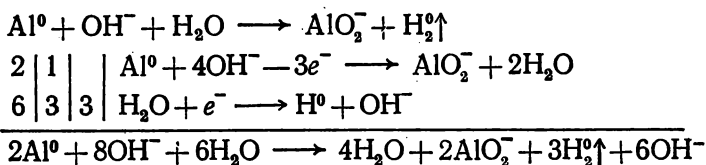
Если смешать порошок оксида железа (III) с порошком алюминия и вызвать реакцию в этой смеси с помощью запала, то она идет с выделением большого количества тепла:



Образуется оксид алюминия — вещество с малой разницей эквивалентов и большой устойчивостью к нагреванию. Железо получается при этом в расплавленном состоянии. Процесс восстановления металла из его оксида с помощью другого металла называется *металлотермией*. Если в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название *алюминотермии*.

Алюминий — амфотерный элемент, он хорошо растворяется в едких щелочах с выделением водорода, а в растворе остается алюминат.

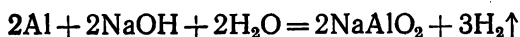
Составим электронно-ионное уравнение этой реакции:



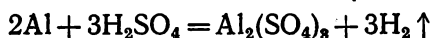
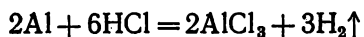
После сокращения подобных членов получим



Напишем уравнение растворения алюминия в водном растворе щелочи в молекулярной форме:



Алюминий вытесняет из растворов кислот водород, образуя соответствующие растворимые соли, т. е. практически растворяется в кислотах:



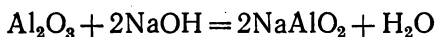
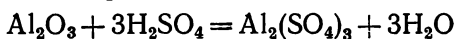
В холодной концентрированной серной или азотной кислоте алюминий *пассивируется*, покрываясь защитной оксидной пленкой.

**Применение алюминия.** Легкость, механическая прочность, высокая электро- и теплопроводность, стойкость к действию воздуха, воды, некоторых кислот и органических соединений обусловили широкое применение алюминия в технике. Сплавы алюминия применяются в авиа- и автомобилестроительной промышленности. Большую роль играет алюминий в металлургии железа, где его используют в качестве добавки в производстве жароустойчивой стали. Алюминием насыщается поверхность чугуновых и стальных изделий для придания им жароустойчивости и предохранения от коррозии. Алюминий применяется в производстве посуды, цистерн, труб, различных аппаратов и предметов домашнего обихода. Алюминиевая фольга используется для упаковки пищевых продуктов и изготовления электрических конденсаторов. Грубозернистый порошок алюминия идет для осветительных ракет, получения термита, для восстановления металлов. Тонкий порошок алюминия служит для изготовления аммоналов, серебряистой краски, устойчивой к атмосферному влиянию. Используется алюминий в производстве высококачественных зеркал, так как алюминиевая поверхность отражает около 90% падающего на нее излучения. В электропромышленности применяются главным образом алюминиевые провода.

## 2. Оксид алюминия

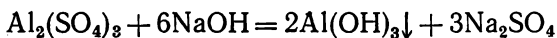
Оксид алюминия (гемитриоксид алюминия)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — белое, очень твердое и тугоплавкое вещество с температурой плавления  $2050^\circ\text{C}$ . В природе оксид алюминия встречается в виде минерала корунда, второго по твердости после алмаза. Корунд, окрашенный коллоидным оксидом хрома (III) в красный цвет, называется рубином, а соединениями железа и титана в синий цвет — сапфиром. Природный корунд, загрязненный оксидом железа (III), вследствие своей чрезвычайной твердости применяется для изготовления шлифовальных кругов, а в мелкораздробленном виде используется для изготовления наждачной бумаги. Чистый оксид алюминия применяется в производстве алюминия и солей.

Оксид алюминия нерастворим в воде. Он проявляет амфотерные свойства, растворяется в концентрированных кислотах и щелочах с образованием соли и воды:

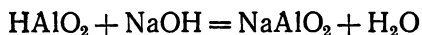
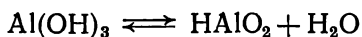


## 3. Гидроксид алюминия

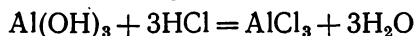
При действии небольшого количества щелочи на растворы алюминиевых солей выпадает белый студнеобразный осадок, не растворимый в воде:



Избыток щелочи приводит к образованию растворимого алюмината:



Гидроксид алюминия растворяется также в кислотах, образуя соль и воду:



Следовательно, гидроксид алюминия, в зависимости от условий, проявляет и кислотные, и основные свойства, т. е. является амфотерным гидроксидом.

Гидроксид алюминия применяют в медицине в качестве адсорбирующего средства: наружно — для присыпок, внутрь — при повышенной кислотности желудочного сока и при интоксикациях.

## 4. Соли алюминия

Хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$  — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Применяется в качестве катализатора при переработке нефти и в различных органических синтезах.

**Сульфат алюминия**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  применяется для очистки воды, а также в качестве протравы при крашении тканей. Использование его основано на образовании в результате гидролиза соли гидроксида алюминия в виде объемистого студенистого осадка. Последний обладает высокими адсорбционными свойствами — поглощает мельчайшие механические примеси, присутствующие в воде, при ее очистке, а в процессе крашения он адсорбирует частицы красителя, способствуя этим более прочному закреплению красителя на тканях.

**Алюминиевые квасцы**  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (см. стр. 313).

**Ультрамарин** — синяя краска, которая в виде порошка употребляется в качестве «синьки» для беля. По химическому составу — это продукт присоединения  $\text{Na}_2\text{S}_3$  к алюмосиликату  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Получается путем нагревания смеси каолина, серы и соды с небольшим количеством сахара.

**Жидкость Бурова** (Liquor Burovi) — 8% раствор ацетата алюминия (Liquor aluminii aceticici 8%) — бесцветная прозрачная жидкость, с кислой реакцией, со слабым запахом уксусной кислоты и сладковато-вяжущим вкусом. Оказывает вяжущее и противовоспалительное действие; в больших концентрациях обладает умеренными антисептическими свойствами. Применяют жидкость Бурова в разведенном виде (в 10—20 и более) для полоскания, примочек, при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

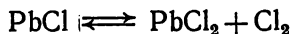
1. Какое место среди других элементов занимает алюминий по распространению в земной коре?
2. Из какого природного соединения и каким путем получается металлический алюминий?
3. Какой процесс называется алюминотермией, кем он открыт?
4. Можно ли в алюминиевых цистернах перевозить концентрированную серную кислоту? Разбавленную серную кислоту?
5. Можно ли алюминием разлагать воду и как это сделать?
6. Какой объем водорода при нормальных условиях выделится при действии на алюминий растворов, содержащих:  
а) 1 г серной кислоты; б) 1 г едкого натра?
7. Сколько 2 н. раствора аммиака потребуется для того, чтобы полностью выпал гидроксид алюминия из 200 мл 3 н. раствора сульфата алюминия?
8. При обработке 40 г смеси порошков алюминия и меди раствором едкого натра получено 7,6 л водорода при нормальных условиях. Найти процентное содержание меди в смеси.

## ГЛАВА XXII

### ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Олово и свинец находятся в главной подгруппе IV группы периодической системы. На внешнем уровне они имеют 4 электрона в состояниях  $ns^2p^2$ . Первые два элемента этой группы — углерод и кремний — неметаллы, с увеличением порядковых номеров и радиусов атомов склонность к присоединению электронов заметно уменьшается.

У германия металлические и неметаллические свойства выражены примерно в равной степени, а у стоящих ниже олова и свинца преобладают металлические свойства. По физическим свойствам олово и свинец — типичные металлы, и только в химических реакциях и соединениях проявляются их амфотерные свойства. Эти элементы, подобно углероду и кремнию, образуют газообразные соединения типа  $RH_4$ , в которых проявляют отрицательную степень окисления — 4, однако их водородные соединения очень неустойчивы. Наоборот, отдача электронов у них происходит легко, и тем легче, чем больше порядковый номер элемента, чем дальше валентные электроны от ядра атома. Элементы IV группы проявляют переменную положительную степень окисления, равную +2 и +4, причем для углерода и кремния соединения с низшими положительными степенями окисления не характерны и мало устойчивы. Чем больше порядковый номер элемента в группе и радиус атома, тем устойчивее их соединения со степенью окисления +2. Поэтому устойчивость соединений олова со степенями окисления +2 и +4 приблизительно одинакова, а для свинца более характерны соединения со степенью окисления +2. Соединения олова и свинца типа ЭО и  $Э(OH)_2$  проявляют амфотерные свойства. Соединения типа  $Э(OH)_4$  и  $H_2ЭO_3$ , реагируя со щелочами, образуют соли: станнаты  $Me_2SnO_3$ , мета- и ортоплюмбаты  $Me_2PbO_3$  и  $Me_2PbO_4$ . Для олова и свинца известны хлорангидриды  $SnCl_4$  и  $PbCl_4$ . Тетрахлорид олова более устойчив, чем тетрахлорид свинца:



#### 1. Олово

Химический знак . . . . .	Sn
Латинское название . . . . .	Stannum
Атомный вес . . . . .	118,69
Положение в периодической системе	5-й период, IV группа, p-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$6 \cdot 10^{-4}$
весовых % . . . . .	$8 \cdot 10^{-3}$

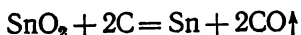


Электронная структура . . . . .	...	
Электронная формула:		
в обычном состоянии . . . . .		$4d^{10}5s^25p^2$
в возбужденном состоянии . . . . .		$4d^{10}5s^15p^3$
Радиус атома, Å . . . . .		1,58
Электроотрицательность . . . . .		1,72
Степени окисления . . . . .		-4, 0, +2, +4
Плотность, г/см <sup>3</sup> :		
белое . . . . .		7,28
серое . . . . .		5,75
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ . . . . .		232
$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$ . . . . .		2362

Олово в виде сплава (бронза) употреблялось за 4000 лет до н. э.

В ряду активности металлов олово расположено перед водородом; это неактивный металл. Важнейшей рудой является оловянный камень  $\text{SnO}_2$  — *касситерит*, месторождения которого в СССР находятся в Забайкалье на р. Онон, в Якутской АССР, около Комсомольска-на-Амуре.

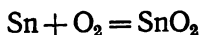
Получение, физические и химические свойства олова. Получают олово из его руды восстановлением углем:



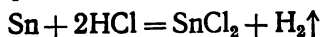
Олово — серебристый тяжелый легкоплавкий металл. Белое олово устойчиво при температуре выше  $13,2^\circ\text{C}$ , при более низких температурах оно переходит в серый кристаллический порошок, плотностью  $5,75 \text{ г/см}^3$ ; переход сопровождается резким увеличением объема (на  $25,5\%$ ), вследствие чего изделие рассыпается в порошок; это явление считали болезнью олова и называли «оловянной чумой».

Для предохранения от оловянной чумы олово и изделия из него следует хранить в отапливаемых помещениях. С металлами олово образует сплавы: *бронзу* (80% Cu, 5% Zn, 15% Sn), *баббиты* — подшипниковые сплавы, паяльный сплав, *третник* ( $\frac{1}{3}$  свинца и  $\frac{2}{3}$  олова).

На воздухе олово при обыкновенной температуре не окисляется, но нагретое выше температуры плавления постепенно превращается в диоксид олова белого цвета:



Олово — амфотерный элемент. Легче всего олово растворяется в концентрированной соляной кислоте, образуя хлорид олова (II):

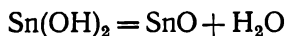


С концентрированной азотной кислотой олово энергично взаимодействует, превращаясь в нерастворимый в воде белый порошок, называемый  $\beta$ -оловянной кислотой. Олово, прокатанное в тонкие листы, называется *станиолом* и применяется в конденсаторах.

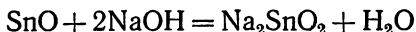
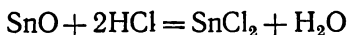
Олово образует два ряда соединений: соединения двухвалентного олова (в которых олово проявляет себя главным образом как металл) и соединения четырехвалентного олова (в которых олово по свойствам приближается к неметаллам).

## 2. Соединения ряда монооксида олова

**Монооксид олова  $\text{SnO}$ .** Монооксид олова темно-бурый порошок; получается при разложении гидроксида олова в атмосфере диоксида углерода:

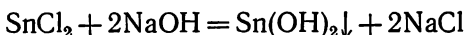


Монооксид олова проявляет амфотерные свойства, растворяется в соляной кислоте и щелочах:

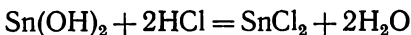


Монооксид олова применяется для получения эмали.

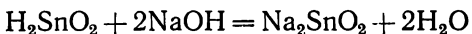
**Гидроксид олова  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .** Получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли олова со степенью окисления +2:



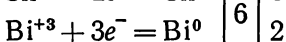
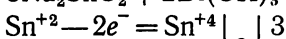
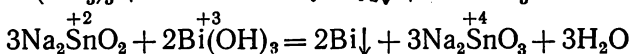
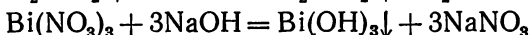
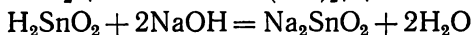
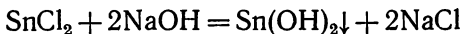
Гидроксид олова — амфотерное соединение. Реагируя с кислотой, ведет себя как основание:



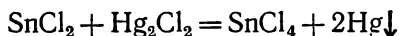
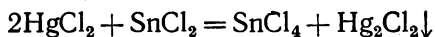
Реагируя со щелочью, ведет себя как кислота и образует станинты:



Соли олова (II) являются сильными восстановителями. Если к 0,5 мл раствора хлорида олова (II) добавить избыток раствора щелочи (2—3 мл), а затем 2—3 капли раствора соли висмута, то выпадает черный осадок металлического висмута. Химизм этого процесса выражается следующими уравнениями реакций:



При действии хлорида олова (II) на раствор сулемы  $\text{HgCl}_2$  образуется белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При избытке  $\text{SnCl}_2$  восстановление идет дальше, и получается металлическая ртуть в виде черного осадка:

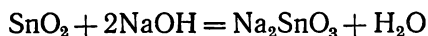


Хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  служит источником для получения других соединений олова; применяется в качестве оловянной протравы, в качестве сильного восстановителя при некоторых органических синтезах.

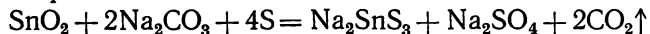
### 3. Соединения ряда диоксида олова

Наиболее характерна для олова степень окисления +4.

**Диоксид олова  $\text{SnO}_2$**  встречается в природе в виде оловянного камня. Он нерастворим в воде, кислоты и щелочи оказывают на него еле заметное действие. Однако его переводят в растворимое состояние путем сплавления с твердой едкой щелочью или со смесью соды и серы. В первом случае  $\text{SnO}_2$  переходит в станнат:



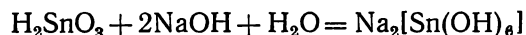
во втором — в тиостаннат:



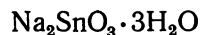
Диоксид олова применяется для приготовления белых глазурей и эмалей.

**Оловянные кислоты.** Гидраты диоксида олова носят название оловянных кислот и известны в двух модификациях: в виде  $\alpha$ -оловянной и  $\beta$ -оловянной кислот.

$\alpha$ -Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, содержащие комплексный анион  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  и называемые станнатами:



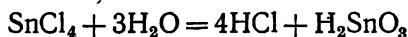
Станнат натрия выделяется из раствора в виде кристаллов, состав которых можно выразить формулой:



**Хлорид олова (IV)  $\text{SnCl}_4$** , или хлорное олово, получают действием сухого хлора на расплавленное олово; оно представляет собой полный хлорангидрид ортооловянной кислоты  $\text{Sn}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{SnCl}_4$ .

При комнатной температуре  $\text{SnCl}_4$  — бесцветная сильно дымящая жидкость, кипит при температуре  $113,7^\circ\text{C}$ , застывает при температуре  $-33^\circ\text{C}$  в белое кристаллическое вещество. Являясь хлорангидридом,  $\text{SnCl}_4$  гидролизруется водой, образуя хлористый

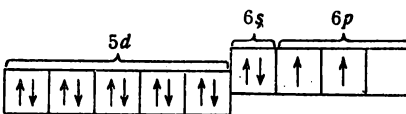
водород и находящуюся в коллоидном растворе оловянную кислоту:



Применяется  $\text{SnCl}_4$  для утяжеления шелковых тканей и образования маскирующих дымовых завес. Шелковые ткани, обработанные перед крашением растворами соединений олова, иногда содержат олова от 50 до 200% от первоначального веса ткани.

#### 4. Свинец

Химический знак . . . . .	Pb
Латинское название . . . . .	Plumbum
Атомный вес . . . . .	207,19
Положение в периодической системе	6-й период, IV группа, p-элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
весовых % . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-3}$

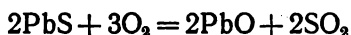
Электронная структура . . . . .	
---------------------------------	---

Электронная формула . . . . .	$5d^{10}6s^26p^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,75
Электроотрицательность . . . . .	1,55
Степень окисления . . . . .	—4, +2, +4
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	11,344
$T_{пл}$ , °C . . . . .	327,3
$T_{кип}$ , °C . . . . .	1755

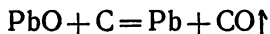
Свинец известен с глубокой древности — около 3000 лет до н. э.

В ряду активности металлов свинец расположен перед водородом. Это — пассивный металл. Важнейшими рудами свинца являются: *галенит* (свинцовый блеск)  $\text{PbS}$  и *церуссит*  $\text{PbCO}_3$ . Свинец входит в состав полиметаллических руд, в них содержится не более 4% свинца; после обогащения руд содержание свинца в свинцовом концентрате достигает от 40 до 78%. Свинцовые руды находятся в СССР, в Казахстане, Восточной Сибири, Северной Осетии, на Алтае и в других местах.

Получение, физические и химические свойства свинца. Получение свинца из свинцового блеска можно вести обычным способом: обжигая руду, ее превращают в монооксид свинца:



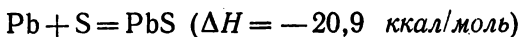
Затем монооксид свинца при накаливании восстанавливают углем:



Свинец — мягкий серебристый металл с голубоватым оттенком.

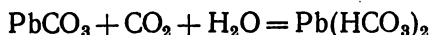
1. Отношение свинца к простым веществам. С металлами свинец образует сплавы: баббиты — для отливки подшипников (60% свинца, 20% олова и 20% сурьмы), паяльный сплав — третник; типографский сплав (60% свинца, 25% сурьмы и 15% олова).

Соединяясь с неметаллами, свинец образует соли, например:



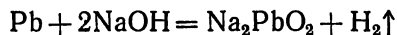
На воздухе свинец окисляется, покрываясь защитной пленкой.

2. Отношение свинца к сложным веществам. В воде свинец покрывается защитной пленкой карбоната свинца, которая может раствориться, если в воде содержится избыток диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , с образованием гидрокарбоната свинца:

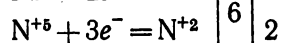
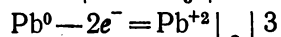
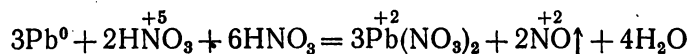
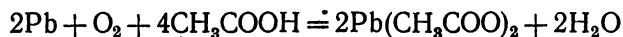


Поэтому в водопроводной сети не применяются свинцовые трубы.

3. Свинец — амфотерный элемент. Он медленно растворяется в щелочах, образуя плюмбиты:



Из кислот свинец легко растворяют уксусная и азотная кислоты:



Свинец применяется для изготовления аккумуляторов и кабелей, для защиты коррозионной аппаратуры, изготовления сердечников, пуль, в сплавах. Свинец хорошо поглощает  $\gamma$ -лучи, поэтому свинцовые экраны защищают от радиоактивного излучения.

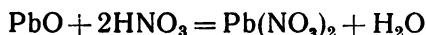
Для свинца характерно существование двух степеней окисления.

Соединения двухзарядного свинца — соединения ряда монооксида свинца, четырехзарядного — соединения ряда диоксида свинца.

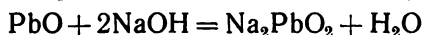
## 6. Соединения ряда монооксида свинца

**Монооксид свинца  $PbO$ .** При осторожном нагревании или термическом разложении карбоната или нитрата свинца получается монооксид свинца в виде рыхлого желтого порошка, называемого *массикотом*. После прокаливании монооксида свинца при  $587^{\circ}C$  он приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется *свинцовым глетом*.

Монооксид свинца является амфотерным оксидом, растворяется в кислотах:

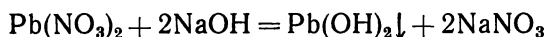


Растворяясь в щелочах, он образует плумбиты:



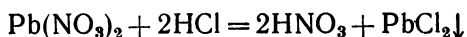
Монооксид свинца применяется для получения других соединений свинца, металлического свинца, в производстве хрустального стекла, сурика  $Pb_3O_4$ , в фармации — для изготовления свинцовых пластырей, простого и свинцового укуса.

**Дигидроксид свинца  $Pb(OH)_2$ .** При действии щелочей на растворимые соли свинца со степенью окисления  $+2$  получается белый осадок.

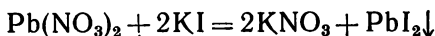


Он имеет амфотерные свойства и растворяется в кислотах с образованием соли и воды, а в щелочах — с образованием солей, называемых плумбитами, и воды.

**Качественные реакции на катион свинца  $Pb^{2+}$ .** 1. С соляной кислотой или ее растворимыми солями ион  $Pb^{2+}$  дает белый осадок свинца (II), растворимый в горячей воде:

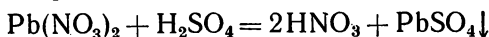


2. С иодидом калия (или натрия) — иодид свинца (II)

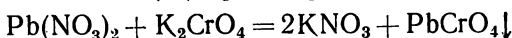


осадок желтого цвета, который растворяясь в горячей уксусной кислоте, образует бесцветный раствор; при охлаждении этого раствора выпадают блестящие золотисто-желтые кристаллы иодида свинца (II).

3. Ион  $SO_4^{2-}$  с  $Pb^{2+}$  дает белый осадок сульфата свинца (II), растворимый в щелочах



4. Хромат-ион  $CrO_4^{2-}$  дает с ионом  $Pb^{2+}$  желтый осадок хромата свинца (II), растворимый в азотной кислоте и щелочах:

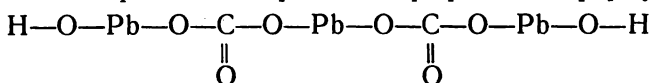


Эта соль применяется в качестве желтой краски — *крон*.

## 7. Важнейшие соли монооксида свинца

**Ацетат свинца (II)**  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет приторно сладкий вкус и поэтому называется свинцовым сахаром. Он применяется при крашении тканей, для получения других соединений свинца. Ацетат свинца (II) применяют наружно в виде водных растворов (0,25—2%) в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

**Гидроксокарбонат или основной карбонат свинца (II)**  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  осаждается из растворов свинцовых солей при действии карбоната натрия. Его графическая формула:



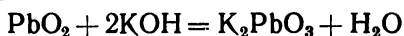
Раньше эта соль широко применялась для изготовления белой масляной краски, известной под названием *свинцовые белила*. От действия сероводорода эта краска темнеет вследствие образования черного сульфида свинца (II), что является причиной потемнения старинных картин, писанных этими белилами.

**Нитрат свинца (II)**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  — вещество, хорошо растворимое в воде. Обычно используется в лабораторной практике.

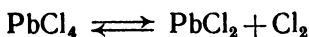
## 8. Соединения ряда диоксида свинца

**Диоксид свинца.** Диоксид свинца — коричневый порошок, плавится при температуре  $290^\circ\text{C}$  с разложением.

В химическом отношении  $\text{PbO}_2$  — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств. При сплавлении диоксида свинца со щелочами получают соли метасвинцовой кислоты, например:



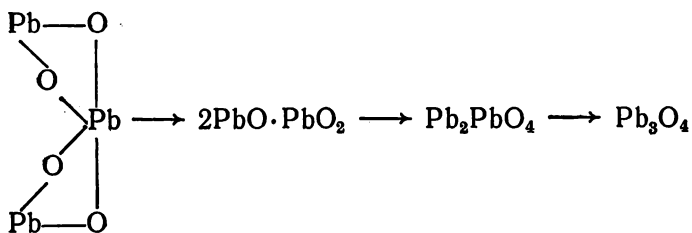
Основные свойства диоксида свинца проявляются в образовании очень неустойчивых солей с окислительным числом свинца +4:



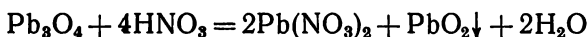
Диоксиду свинца соответствуют две кислоты: метасвинцовая  $\text{H}_2\text{PbO}_3$  и ортосвинцовая  $\text{H}_4\text{PbO}_4$ , не существующие в свободном состоянии, но образующие прочные соли.

Диоксид свинца входит в состав электродного материала свинцовых аккумуляторов.

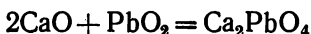
**Свинцовый сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$**  получается нагреванием монооксида свинца на воздухе до  $450\text{—}500^\circ\text{C}$ . Представляет собой смешанный оксид, в котором свинец имеет степени окисления +2 и +4. Его можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты, в которой четыре атома водорода замещены двумя атомами свинца с окислительным числом +2:



Строение сурика доказывается тем, что при нагревании с разбавленной азотной кислотой  $\frac{2}{3}$  его (двухзарядный свинец) растворяется, образуя нитрат свинца (II)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , а  $\frac{1}{3}$  (четырезарядный свинец) выделяется в виде бурого порошка диоксида свинца:



Сурик — вещество ярко-красного цвета, применяется для приготовления обыкновенной красной масляной краски и газонепроницаемой замазки. При нагревании  $\text{PbO}_2$  с основными оксидами получают соли ортосвинцовой кислоты — плюмбаты: например:



Другой смешанный оксид свинца  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  можно рассматривать как свинцовую соль метасвинцовой кислоты.

Диоксид свинца и все соединения четырехзарядного свинца вследствие неустойчивости являются энергичными окислителями.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Свинец, его положение в периодической системе Д. И. Менделеева, нахождение в природе, выплавка, свойства, применение.
2. Почему железо, покрытое оловом, очень быстро ржавеет в местах повреждения слоя полуды?
3. Какой характер — основной, кислотный или амфотерный — имеют диоксиды олова и свинца? Ответ подтвердить уравнениями реакций.
4. Для какого соединения олова характерны восстановительные свойства? Написать уравнения реакций.
5. Назовите важнейшие соли двух- и четырехзарядного свинца и их применение.
6. Что такое сурик? Какова в нем степень окисления свинца?
7. Что получится при растворении глета и сурика в разбавленной азотной кислоте?
8. Рассчитать, сколько получится ацетата свинца при растворении необходимого количества свинца в 200 мл 43% уксусной кислоты плотностью 1,049 г/см<sup>3</sup>. Какова молярная концентрация полученного раствора?



## ГЛАВА XXIII

### ЭЛЕМЕНТЫ VI И VII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Хром является представителем побочной подгруппы VI группы периодической системы, т. е. *d*-элементом. Главная подгруппа VI группы состоит из элементов, являющихся типичными неметаллами. В побочной подгруппе находятся элементы четных рядов, т. е. первых половин больших периодов, для атомов которых характерны недостроенные предпоследние электронные энергетические уровни: у хрома 2,8, 13,1, т. е.  $(n-1)d^5s^1$ , а у молибдена и вольфрама  $(n-1)d^5s^2$ . Поэтому у всех *d*-элементов IV периода на внешнем электронном слое атома находится не более 2 электронов, что и обуславливает их металлические свойства.

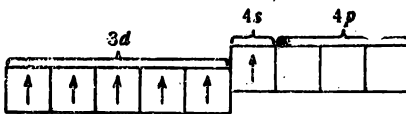
Эти элементы не дают отрицательных ионов, поскольку они не могут присоединять электроны, в отличие от элементов главной подгруппы — *p*-элементов. Отдавать электроны атомы *d*-элементов могут не только с внешнего, но и с предпоследнего слоя (который у хрома содержит 13 электронов). Таким образом, в химическом взаимодействии у атомов этих элементов принимают участие 2 электронных слоя: внешний и предпоследний. Общее количество электронов, которые они могут отдавать, равно 6. В этом проявляется их сходство с элементами главной подгруппы, т. е. с *p*-элементами. К побочной подгруппе элементов VI группы относятся металлы: хром, молибден, вольфрам, раньше к этой группе относили элемент уран, который в настоящее время причисляется к актинидам. Все они имеют очень важное значение как металлы, применяющиеся в технике для получения различных сплавов. Среди них наиболее важным является хром.

#### 1. Хром

Химический знак . . . . .	Cr
Латинское название . . . . .	Chromium
Атомный вес . . . . .	51,996
Положение в периодической системе	4-й период, VI группа, побочная подгруппа, <i>d</i> -элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	$6 \cdot 10^{-3}$
весовых % . . . . .	0,03

Электронная структура . . . . .	
Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Радиус атома, Å . . . . .	1,25
Электроотрицательность . . . . .	1,56
Степени окисления . . . . .	+2, +3, +6
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	7,16
$T_{пл}$ , °C . . . . .	1910
$T_{кип}$ , °C . . . . .	2475

Хром открыт в 1797 г. французским химиком Л. Н. Вокеле-ном. Название он получил от греческого слова *χρῶμις* (хрома — краска) благодаря яркой окраске своих соединений.

Хром — белый, блестящий, тяжелый, тугоплавкий, очень твердый металл. Металлический хром применяется главным образом в сталелитейной промышленности, так как он придает сплавам стали жаростойкость, кислотоупорность и устойчивость к коррозии.

Широкое распространение в инструментальной и автомобильной промышленности получило хромирование, т. е. покрытие хромом других металлов для предохранения их от коррозии. Хромирование осуществляется электролитическим путем, позволяющим получить твердый, плотно пристающий блестящий слой металла.

## 2. Степени окисления хрома и соли гемитриоксида хрома

Для элемента хрома характерно существование трех степеней окисления:

$\text{Cr}^{+2}\text{O}$  — монооксид хрома, проявляет основные свойства;

$\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$  — гемитриоксид хрома, проявляет амфотерные свойства;

$\text{Cr}^{+6}\text{O}_3$  — триоксид хрома (хромовый ангидрид), кислотный оксид.

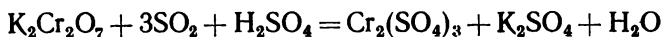
Соединения хрома с окислительным числом  $+2$  малоустойчивы — быстро окисляются кислородом воздуха в соединения хрома с окислительным числом  $+3$  и практического значения не имеют.

Практический интерес представляют только соединения хрома, в которых он имеет степень окисления  $+3$  и  $+6$ .

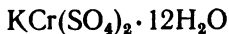
Соединения хрома со степенью окисления  $+3$  (гемитриоксид, тригидроксид хрома) проявляют амфотерные свойства и реагируют с кислотами и щелочами, подобно алюминию.

**Соли гемитриоксида хрома.** *Нитрат хрома (III)*  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  применяется в красильном деле в качестве протравы для шерсти. Шерстяные ткани приобретают способность прокрашиваться многими красителями лишь после обработки раствором  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

*Хромовые квасцы*  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — соль, получаемая насыщением подкисленного раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  диоксидом серы по уравнению:



При выпаривании этого раствора из него выделяются хромовые квасцы



Квасцы используются в кожевенной промышленности для дубления кожи. Кожа, обработанная растворами квасцов, не набухает в воде, обладает большой твердостью, сопротивлением износу и называется «хромом».

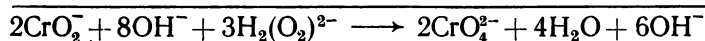
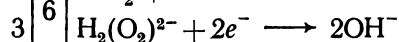
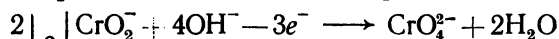
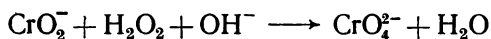
**Сульфат хрома (III)**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  применяется при получении цветных изображений в фотографии. Желатина, будучи обработана раствором сульфата хрома (III), под воздействием света дубится, т. е. теряет способность легко растворяться и набухать в воде.

### 3. Соединения хрома в степени окисления + 6

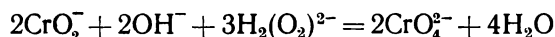
Главными соединениями хрома со степенью окисления +6 являются: триоксид хрома  $\text{CrO}_3$  и соли отвечающих ему кислот — хромовой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двуххромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Обе кислоты существуют только в водном растворе и при попытках выделить их из раствора разлагаются на хромовый ангидрид и воду. Соли хромовой кислоты называются *хроматами*, они окрашены в желтый цвет, а соли двуххромовой кислоты — *бихроматами* или *хром-пиками*, они окрашены в оранжевый цвет.

В лабораториях хроматы щелочных металлов получают окислением солей хрома в степени окисления +3 в щелочной среде.

Составим электронно-ионное уравнение реакции окисления ионов  $\text{CrO}_2^-$  в  $\text{CrO}_4^{2-}$  действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде по схеме:



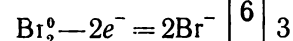
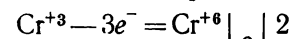
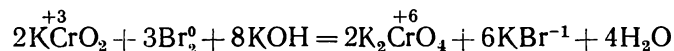
В окончательном виде электронно-ионное уравнение:



По ионному уравнению составляем молекулярное:



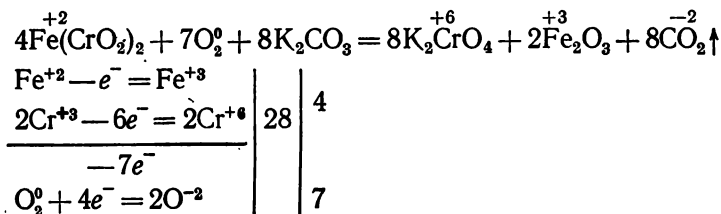
При окислении раствора хромитов галогенами в щелочной среде получаются хроматы:



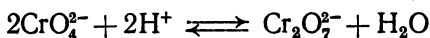
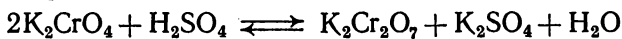
О происходящем окислении судят по тому, что зеленая окраска солей в степени окисления хрома +3 переходит в ярко-желтую, свойственную ионам  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

В промышленности хроматы получают сплавлением хромистого железняка  $(\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  с карбонатами калия или натрия в

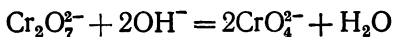
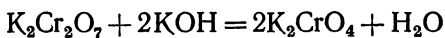
присутствии кислорода воздуха. Получают плав, содержащий хроматы калия или натрия:



Хромат извлекают из плава, обрабатывая последний водой. При подкислении растворов хроматов ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  (желтого цвета) переходят в ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (оранжевого цвета):



Эта реакция обратима. В щелочной среде (удаление ионов  $\text{H}^+$ ) равновесие смещается влево практически нацело:

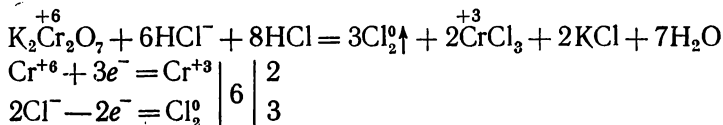


Таким образом, при избытке ионов  $\text{OH}^-$  в растворе присутствуют только хроматы, а при избытке ионов  $\text{H}^+$  — бихроматы.

**Хромовая смесь** — условное название смеси растворов хром-пика  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и серной кислоты. Готовят ее из примерно равных объемов насыщенного на холоду раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и концентрированной серной кислоты. При этом выделяется в виде темно-красных кристаллов хромовый ангидрид (триоксид хрома), который и является окислителем:



Заменять серную кислоту соляной для приготовления хромовой смеси нельзя, так как выделяется свободный хлор и получают соли хрома в степени окисления +3, которые не являются окислителями:



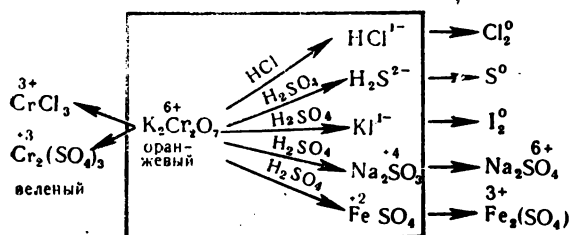
Хромовой смесью пользуются до тех пор, пока раствор не приобретает зеленую окраску, что указывает на наличие в растворе соли хрома в степени окисления +3.

Хромовая смесь применяется для мытья стеклянной посуды и окисления различных соединений. Она разрушает органические вещества, растительные и животные ткани, поэтому при обращении с ней необходимо соблюдать меры предосторожности.

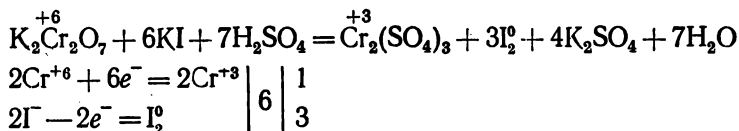
Хромовый ангидрид (или триоксид хрома) представляет собой кристаллы темно-красного цвета, его плотность  $2,7 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $196^\circ\text{C}$ . При растворении в воде он образует хромовую  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двуххромовую  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислоты. Хромовый ангидрид — сильный окислитель, применяется при покрытии оксидной пленкой алюминия и его сплавов, но главным образом при электролитическом хромировании.

Соединения хрома очень ядовиты. На коже, пораженной ими, образуются дерматиты и язвы, разрушается носовая перегородка. Профилактическими мерами являются промывание носа после работы раствором поваренной соли, мытье рук и душ.

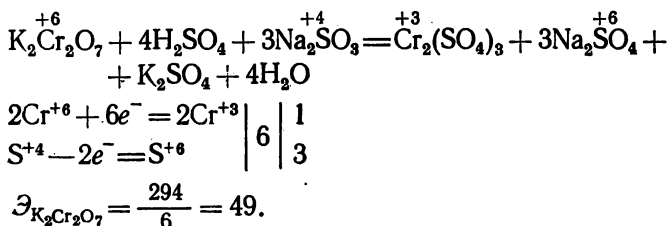
Соединения хрома со степенью окисления  $+6$  в кислой среде являются сильными окислителями. Окисляя вещества, они переходят в соли хрома с окислительным числом  $+3$  и изменяют окраску в зеленый цвет:



Например, бихромат калия в кислой среде окисляет иодид калия по уравнению:



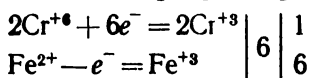
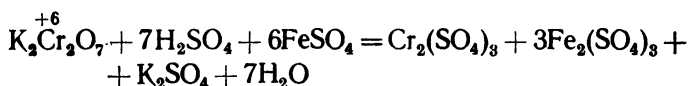
Под окислительным или восстановительным грамм-эквивалентом вещества понимают число граммов вещества, приходящееся на один принятый или отданный электрон. Например: в реакции сульфита натрия в кислой среде с бихроматом калия окислительный грамм-эквивалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен его грамм-молекулярному весу, деленному на 6 (т. е. на число электронов, принятых двумя ионами шестизарядного хрома):



Восстановительный грамм-эквивалент  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в этой реакции равен грамм-молекулярному весу  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , деленному на 2 (т. е. на число электронов, отданных ионом четырехзарядной серы):

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г.}$$

Почему  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является окислителем в кислой среде? В кислой среде два иона шестизарядного хрома принимают шесть электронов и переходят в соли хрома в степени окисления +3, полностью отщепляя кислород:



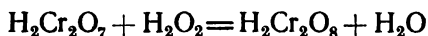
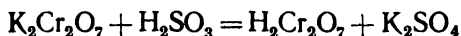
$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г.};$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{152}{1} = 152 \text{ г.}$$

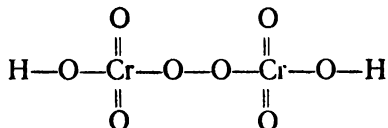
Если кислород не связать в воду, то свободный кислород затормозит реакцию.

В кислой среде выделяющийся кислород связывается в воду.

**Качественная реакция на хромат- или бихромат-ион.** К смеси равных объемов 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3% пероксида водорода добавить 2 мл диэтилового эфира и несколько капель раствора, содержащего хромат- или бихромат-ион. При встряхивании эфирный слой окрашивается надхромовой кислотой ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ ) в синий цвет:



Графическая формула надхромовой кислоты:



**Применение солей шестизарядного хрома.** Бихроматы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются наиболее широко применяемыми окислителями в производстве анилиновых красок. Обе соли под названием хромпиков применяются для дубления кож; в спичечном производстве соль  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не применяется, так как она гигроскопична.

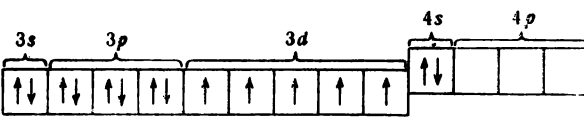
Хромат свинца  $\text{PbCrO}_4$  под названием желтый крон используется для приготовления желтой масляной краски. Хромат бария  $\text{BaCrO}_4$  применяется в производстве цветного лимонно-желтого стекла.

#### 4. Марганец

Химический знак . . . . .	Mn
Латинское название . . . . .	Manganum
Атомный вес . . . . .	54,938
Положение в периодической системе	4-й период, VII группа, побочная подгруппа, <i>d</i> -элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	0,032
весовых % . . . . .	0,1

Электронная структура . . . . .	
---------------------------------	---

Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,31
Электроотрицательность . . . . .	1,60
Степени окисления . . . . .	+2, +3, +4, +6, +7
Плотность, $\text{г/см}^3$ . . . . .	7,20
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ . . . . .	1245
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ . . . . .	2027

Марганец является представителем побочной подгруппы VII группы периодической системы элементов и характеризуется недостроенной предпоследней электронной оболочкой. Он является *d*-элементом. На внешнем энергетическом уровне атом марганца имеет 2 электрона и на предпоследнем — 13 электронов, из них валентными являются  $(n-1) d^5 n s^2$ .

Марганец более металличен, чем элементы подгруппы галогенов. Он проявляет различные степени окисления. Для марганца в высших степенях окисления характерна окислительная активность.

В ряду активности металлов марганец расположен между алюминием и цинком. Важнейшим природным соединением марганца является диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  (минерал *пирролюзит*). Месторождения пирролюзита имеются на Северном Кавказе — Чиатури и в районе Никополя на Украине. Второй по значению рудой марганца является *гаусманит*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Доля СССР в мировых запасах марганцевой руды составляет 88%.

Металлический марганец получают восстановлением его оксидов алюминием. Удобным и экономичным способом получения чистого марганца является электролиз водных растворов солей двухзарядного марганца. Этот способ, разработанный советским ученым Р. И. Агладзе, дает металл, содержащий не более 0,1% примесей.

Поскольку чистый марганец имеет небольшое применение в технике, обычно получают сплав марганца с железом, содержащий 75—80% марганца

и называемый *ферромарганцем* (готовится из пиролюзита и железных руд в электропечах). В доменных печах путем восстановления углем смеси железных и марганцовых руд готовят *зеркальный чугуи*, содержащий 10—25% марганца.

Марганец представляет собой серебристый, тяжелый, тугоплавкий хрупкий металл. С металлами образует сплавы.

Марганцевая сталь содержит 80—87% железа, 12—15% марганца и 1—2% углерода и применяется для камнедробильных машин. Марганцевые стали применяются для железнодорожных и трамвайных рельсов.

Чистый кусковой марганец не окисляется на воздухе даже при нагревании. Однако в раздробленном виде, т. е. в форме тонкого порошка, марганец легко окисляется, даже самовоспламеняется на воздухе. Эта способность некоторых металлических порошков вспыхивать на воздухе называется пирофоричностью.

## 5. Степени окисления марганца

Для марганца характерно существование пяти степеней окисления:

$Mn^{+2}O$  — оксид марганца (II) или монооксид мар-

+3 ганца, проявляет основные свойства

$Mn_2O_3$  — гемитриоксид марганца, проявляет основ-

ные свойства

$Mn^{+6}O_3$  — триоксид марганца или марганцевистый

ангидрид

$Mn_2^{+7}O_7$  — гемигептаоксид (полусемиокись) мар-

ганца; марганцевый ангидрид

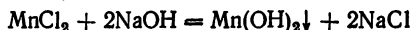
проявляют кислотные свойства

## 6. Соединения оксида марганца (II)

Монооксид марганца  $MnO$  — порошок зеленого цвета, на воздухе окисляется, легко растворяется в кислотах, образуя соли двухзарядного марганца, например хлорид марганца (II)



В отсутствие кислорода воздух щелочи осаждают из растворов белый дигидроксид марганца:



который вследствие окисления быстро бурет на воздухе. Соли марганца в степени окисления +2 устойчивы в кислой среде, поэтому соединения любой степени окисления марганца в кислой среде, восстанавливаясь, переходят в соли двухвалентного марганца, в результате раствор обесцвечивается или становится бледно-розовым вследствие образования иона  $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ . Хлорид марганца (II)  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  и сульфат марганца (II)  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  используют в сельском хозяйстве как средство, стимулирующее прорастание семян и благотворно действующее на яйценоскость птиц.

## 7. Соединения диоксида марганца

Диоксид марганца  $MnO_2$  встречается в природе в виде минерала черного цвета — пиролюзита. По своему характеру диоксид марганца проявляет амфотерные свойства, однако и кислотные и основные свойства выражены слабо.

Пиролюзит является основным сырьем для получения сплавов и различных соединений марганца. В стекловарении он применяется для обесцвечивания стекольной массы, для приготовления глазурей и эмалей. Диоксид марганца

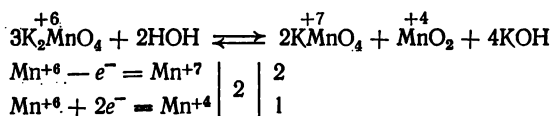


ца каталитически ускоряет окисление льняного масла, т. е. способствует его скорому высыханию; поэтому он используется при изготовлении олифы. Каталитическое действие  $\text{MnO}_2$  на окисление монооксида углерода  $\text{CO}$  кислородом воздуха используется в современных противогазах. В качестве окислителя диоксид марганца применяется в сухих гальванических элементах и спичечном производстве (входит в состав спичечных головок).

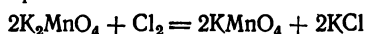
## 8. Соединения ряда триоксида марганца

Триоксиду марганца соответствует неизвестная в свободном виде марганцевистая кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , соли которой называются манганатами  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; они окрашены в зеленый цвет. Манганаты могут существовать в растворе лишь в сильнощелочной среде.

При стоянии зеленого раствора или подкислении манганата раствор окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет вследствие образования солей марганцевой кислоты ( $\text{HMnO}_4$ ). Эта реакция носит название «реакции минерального хамелеона»:



При окислении манганата хлором или посредством электролиза получается перманганат:

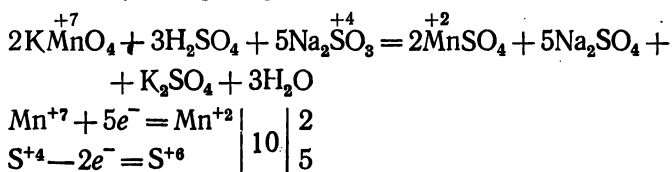


## 9. Соединения семизарядного марганца



Гемигептаоксиду марганца, или марганцевому ангидриду, соответствует марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$ , известная только в водных растворах; соли ее называются *перманганатами*, они окрашены в фиолетовый цвет. Степень восстановления перманганата калия зависит от реакции среды.

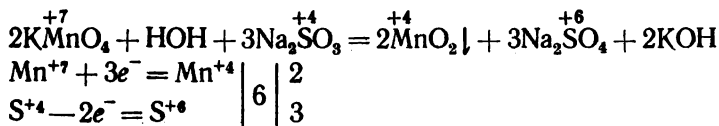
В кислой среде перманганат калия, окисляя вещества, восстанавливается в соли двухвалентного марганца, раствор обесцвечивается, реакция среды становится нейтральной (выделяется вода), например:



Окислительный грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде равен его грамм-молекулярному весу, деленному на 5, т. е. на число принятых электронов:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г.}$$

В нейтральной среде перманганат калия, окисляя вещества, восстанавливается в диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  (бурые хлопья), реакция среды становится щелочной:

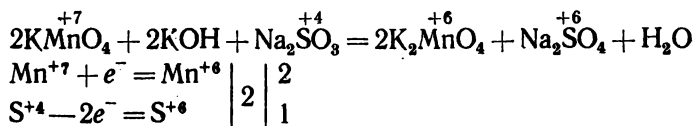


В данном случае окислительный грамм-эквивалент перманганата калия равен его грамм-молекулярному весу, деленному на 3, т. е. на число принятых электронов,

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{3} = 52,6 \text{ г.}$$

В щелочном растворе реакция обычно протекает так же, как и в нейтральном.

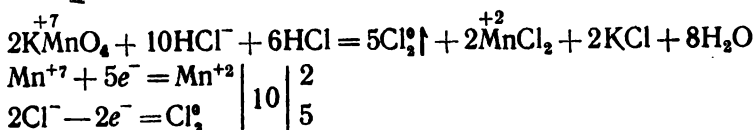
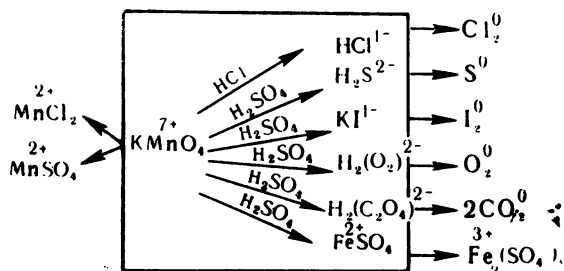
Только в сильно щелочной среде (перманганат калия, окисляя вещества, может восстанавливаться в манганаты (зеленое окрашивание):

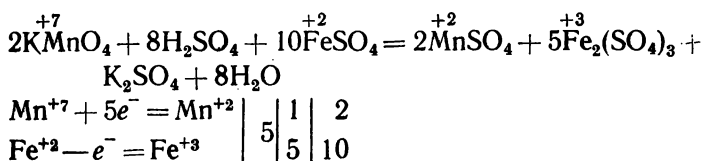
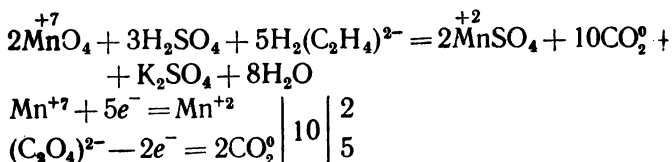
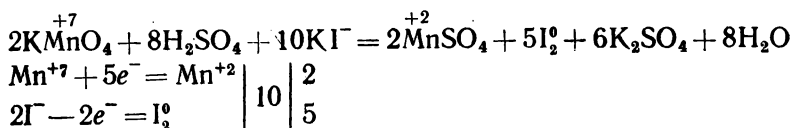


Окислительный грамм-эквивалент перманганата калия в этом случае равен его грамм-молекулярному весу:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г.}$$

Рассмотрим окисление веществ перманганатом калия в кислой среде



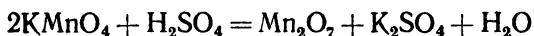


Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  — кристаллы темно-фиолетового цвета. При нагревании выше  $200^\circ\text{C}$  они разлагаются с выделением кислорода, чем пользуются в лабораториях для получения кислорода:



Фармакопейный препарат калия перманганат (*Kalii permanganas*) применяют как антисептическое средство наружно в водных растворах для промывания ран (0,1—0,5%), для полоскания рта и горла (0,01—0,1%), для смазывания язв и ожогов (2—5%). Внутрь назначают для промывания желудка (0,02—0,1%) при отравлениях алкалоидами, цианидами, фосфором.

Гемигептаоксид марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$ . При действии концентрированной серной кислоты на порошок перманганата калия выделяется гемигептаоксид марганца, который представляет собой масляную зеленовато-бурую жидкость:



Гемигептаоксид марганца очень неустойчив и при нагревании до  $50^\circ\text{C}$ , а также при соприкосновении с горючими веществами разлагается со взрывом на диоксид марганца и кислород.

При растворении гемигептаоксида марганца в воде получается марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$  фиолетового цвета. Растворы кислоты можно довести до 20% концентрации: ее кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна 93%.

Марганец относится к микроэлементам. Марганцевые удобрения стимулируют рост и плодоношение почти на всех почвах. Лучше всего их действие проявляется на карбонатных почвах.

Акад. П. А. Власюк рекомендует марганцевые удобрения при культивировании табака, конопли, плодовых и citrusовых культур. Удобрением является *шлам*—отход марганцевого производства, получаемый при обогащении руды на обогатительных фабриках. Это черный порошок, содержащий 14—16% марганца. Прирост урожая пшеницы достигает 2,2 ц на 1 га.

#### Вопросы и задачи для самопроверки

1. Какие оксиды образуют хром? Указать характер каждого из них.
2. Как получить хромат калия в лабораториях?
3. Во что превращаются бихроматы, производя окисление? Как узнать, что окислительно-восстановительная реакция закончилась?
5. Почему нельзя брать соляную кислоту для приготовления хромовой смеси?
6. До каких продуктов восстанавливается семизарядный марганец, производя окисление в кислой среде? в нейтральной среде?
7. Что такое окислительный эквивалент вещества?
8. Закончите окислительно-восстановительную реакцию:  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ . . . Укажите окислительные и восстановительные эквиваленты вещества.
9. Составить равенство реакции получения из сульфата хрома (III) тригидроксида хрома и доказать амфотерность последнего.
10. Сколько потребуется граммов 90%  $\text{KMnO}_4$  для окисления в кислой среде 20 г 80%  $\text{FeSO}_4$ ?
11. Сколько граммов 3% раствора пероксида водорода потребуется для окисления в щелочной среде 15 г 70% сульфата хрома (III)?
12. Взято по 10 г  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В каком случае выделится больше по объему хлора из концентрированной соляной кислоты?

## ГЛАВА XXIV

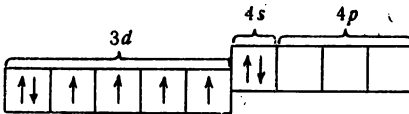
### ЖЕЛЕЗО. КОБАЛЬТ

#### 1. Железо

Химический знак . . . . .	Fe
Латинское название . . . . .	Ferrum
Атомный вес . . . . .	55,847
Положение в периодической системе	4-й период, VIII группа, побочная подгруппа, <i>d</i> -элемент

В земной коре содержится:

атомных % . . . . .	1,5
весовых % . . . . .	5,1

Электронная структура . . . . .	
---------------------------------	---

Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,27
Электроотрицательность . . . . .	1,64
Степени окисления . . . . .	+2, +3, +6
Координационное число . . . . .	6
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	7,87
$T_{пл}$ , °C . . . . .	1539
$T_{кип}$ , °C . . . . .	2740
Химическое свойство . . . . .	Восстановитель

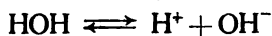
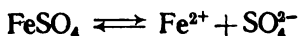
Железо известно с глубокой древности — за 3000—2500 лет до н. э., а сталь — около 1000 лет до н. э.

Железо — элемент, широко распространенный на земле. Важнейшими железными рудами являются: 1) *магнитный железняк*  $Fe_3O_4$ , крупные месторождения этой руды высокого качества находятся на Урале — горы Высокая, Магнитная, Благодать; *красный железняк*  $Fe_2O_3$ , наиболее мощное месторождение в Криворожье; *бурый железняк*  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ , крупное месторождение — Керченское.

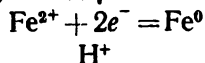
Советский Союз очень богат железными рудами. Помимо указанных месторождений, гигантские залежи их обнаружены в районе Курской магнитной аномалии, а также в Сибири, в Якутии и на Дальнем Востоке. Доля СССР в мировых запасах железной руды составляет 41%.

В природе в больших количествах встречается железный колчедан  $FeS_2$  ( $Fe \begin{smallmatrix} S \\ | \\ S \end{smallmatrix}$ ), служащий исходным сырьем для получения серной кислоты.

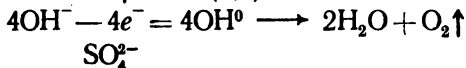
Чистое железо получают восстановлением оксидов железа водородом или электролизом растворов солей железа, например  $\text{FeSO}_4$ :



(-) Катод

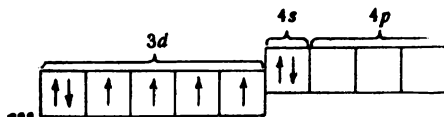


Анод (+)

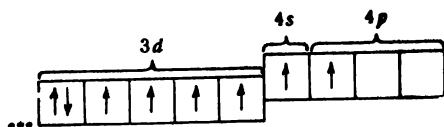


**Физические свойства.** Железо — блестящий серебристо-белый тяжелый металл, плотностью  $7,87 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $1539^\circ\text{C}$ . Железо обладает ковкостью, оно легко намагничивается и размагничивается.

**Химические свойства.** У атома железа внешние электроны по энергетическим ячейкам распределяются так:

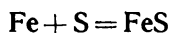
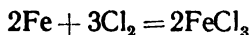


При возбуждении атома один из парных электронов четвертого энергетического уровня переходит из  $s$ - в  $p$ -состояние:



Таким образом, на двух внешних уровнях оказывается 6 валентных электронов, определяющих максимальную степень окисления железа, равную  $+6$ .

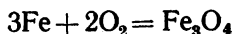
1. Отношение к простым веществам. С металлами железо образует ценные сплавы (хромовые, марганцовые и др.), с неметаллами при нагревании образует соли, например:



При высокой температуре железо взаимодействует с углеродом, кремнием, фосфором. Карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  называется *цементитом*. Это твердое вещество серого цвета, очень хрупкое, тугоплавкое, входит в состав чугуна.

С углеродом железо образует сплавы: чугун — с содержанием углерода более 2% и сталь — с содержанием от 0,2 до 2% углерода.

Накаленная железная проволока ярко горит в кислороде, образуя *окалину*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ :



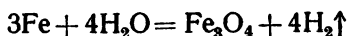
Графическая формула окалины



Во влажном воздухе на поверхности железа появляется ржавчина  $\text{FeOOH}$ , которая вследствие рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления.

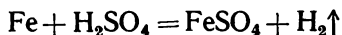
Расплавленное железо хорошо поглощает водород.

2. Отношение железа к сложным веществам. При высокой температуре железо реагирует с парами воды:

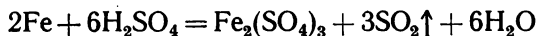


Этой реакцией пользуются для получения водорода на некоторых предприятиях по гидрогенизации жиров.

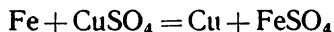
В разбавленной серной и соляной кислотах железо растворяется, образуя соли и выделяя водород:



Концентрированные азотная и серная кислоты при нормальных условиях пассивируют железо. Иначе действуют концентрированная серная кислота и 25% раствор азотной кислоты при нагревании. При этом образуются соли трехзарядного железа и диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ) или оксид азота (II)  $\text{NO}$ :



Из водных растворов солей железо вытесняют металлы, стоящие правее его в ряду напряжений, например:

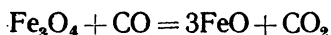


В соединениях железо чаще всего проявляет степени окисления +2 и +3; другие степени окисления для железа не характерны.

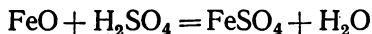
Железо легко намагничивается и размагничивается, поэтому из него изготовляют сердечники динамомашии и электромоторов.

## 2. Соединения железа с окислительным числом + 2

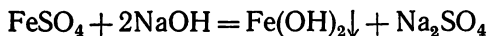
Оксид железа (II)  $\text{FeO}$ . Это соединение может быть получено восстановлением магнитного железняка монооксидом углерода при температуре  $600^\circ\text{C}$ :



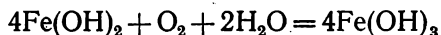
Оксид железа (II) — черный порошок, проявляет основные свойства, реагирует с кислотами с образованием солей. Например:



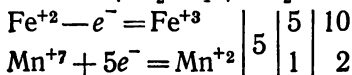
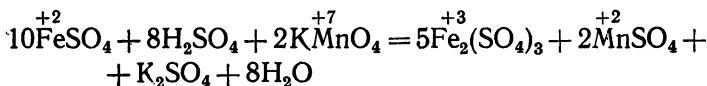
**Дигидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .** При взаимодействии в атмосфере азота солей железа в степени окисления + 2 с щелочами образуется белый осадок дигидроксида железа:



В присутствии кислорода воздуха  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  окисляется, образуя осадок вначале зеленоватого, а затем красно-бурого цвета:

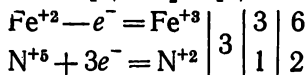
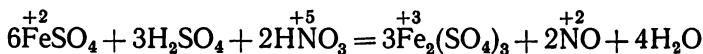


Соли двухзарядного железа в кислой среде под действием окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) переходят в соли трехзарядного железа и являются восстановителями. Например:

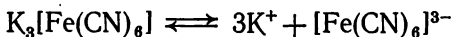


Восстановительный грамм-эквивалент соли  $\text{FeSO}_4$  равен:

$$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = \frac{152}{1} = 152 \text{ г.}$$

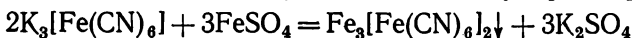


**Качественная реакция на катион двухзарядного железа.** Реактивом на ион  $\text{Fe}^{2+}$  является красная кровяная соль, или феррицианид калия,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В растворе соль диссоциирует на ионы по уравнению:

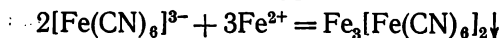


При взаимодействии ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  образуется темно-синий осадок — *турнбулева синь*.

Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



Сокращенное ионное уравнение:



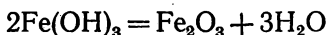
Различные соли двухвалентного железа находят широкое применение в технике. Например, железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



применяется как протрава и инсектицид: соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  применяется в аналитической химии (в объемном анализе).

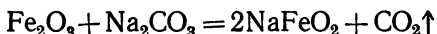
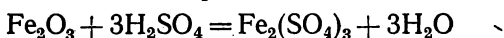
### 3. Соединения трехзарядного железа

Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получается путем прокаливания тригидроксида железа или солей трехзарядного железа, например:

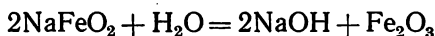


Оксид железа (III). — порошок красно-бурого цвета под названием *железный сурик* или *мумия* применяется как коричневая краска.

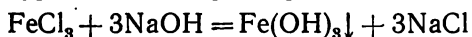
Оксид железа (III) проявляет слабые амфотерные свойства, давая соли трехзарядного железа с кислотами и при сплавлении со щелочами и карбонатами:



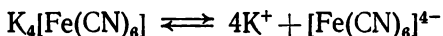
Горячая вода полностью гидролизует ферриты с образованием оксида железа (III) и соответствующей щелочи:



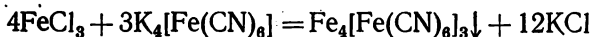
**Тригидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .** При действии едких щелочей на растворимые соли трехзарядного железа выделяется красно-бурый осадок тригидроксида железа по уравнению:



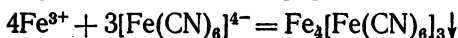
**Качественные реакции на катион трехзарядного железа.** Для обнаружения катиона  $\text{Fe}^{3+}$  применяют желтую кровавую соль или ферроцианид калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В растворе эта соль диссоциирует на ионы:



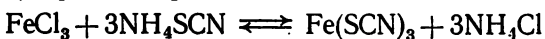
При взаимодействии ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  образуется темно-синий осадок — *берлинская лазурь*:



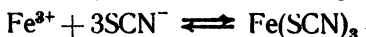
В сокращенной ионной форме:



Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  легко обнаруживаются с помощью бесцветного раствора роданида аммония с образованием роданида железа (III) кроваво-красного цвета:



или в сокращенной ионной форме:



**Соли трехзарядного железа.** Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  безводная соль; получается в виде темно-зеленых чешуек при пропускании хлора над нагретым железом: кристаллогидрат состава  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — темно-желтое гигроскопическое вещество, применяется в аналитической практике в качестве реактива.

**Железо-аммониевые квасцы**  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — кристаллы бледно-лилового цвета. Применяются в качестве индикатора в аналитической химии.

#### 4. Доменный процесс

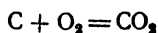
Получение железа из руд основано на восстановлении его оксидов монооксидом углерода. При этом получается не чистое железо, а сплав его с углеродом и другими примесями (кремнием, марганцем, серой, фосфором). Этот сплав называется *чугуном*.

Выплавка чугуна производится в доменных печах, или домнах. Это сложное сооружение высотой до 30 м, диаметром около 6 м с внутренней обкладкой из огнеупорного кирпича и стальным внешним кожухом (для прочности). Верхняя половина домны называется шахтой, верхнее отверстие — колошником, самая широкая часть — распаром, нижняя часть — горном.

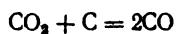
Исходными материалами являются руда в виде оксида железа, кокс, флюсы (плавни). Кокс служит источником теплоты, а также восстановителя — оксида углерода (II). Флюсы превращают пустую породу в легкоплавкие соединения — *шлаки*.

Домну загружают через колошник материалами (чередующимися слоями). Горение и необходимая температура поддерживаются вдуванием через отверстия в горне горячего воздуха. Производительность домны повышается примерно на  $\frac{1}{3}$  при вдувании воздуха, обогащенного кислородом, т. е. при применении кислородного дутья. Схема доменного процесса приведена на рис. 72.

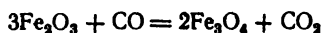
В верхней части горна, где температура достигает  $1850^\circ\text{C}$ , происходит интенсивное сгорание кокса в струе вдуваемого воздуха, нагретого до  $600-800^\circ\text{C}$ ;



Диоксид углерода, проходя через раскаленный кокс, превращается в монооксид углерода:



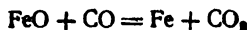
Монооксид углерода постепенно восстанавливает руду. При температуре  $450-500^\circ\text{C}$  он восстанавливает оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



При температуре  $600^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается до оксида железа (II):



При температуре  $700^\circ\text{C}$  оксид железа (II) восстанавливается до свободного металла:



Одновременно в домне протекают и другие восстановительные процессы: восстанавливаются кремний, марганец и фосфор, соединения которых содержатся в руде в виде примесей. Эти процессы можно выразить уравнениями:

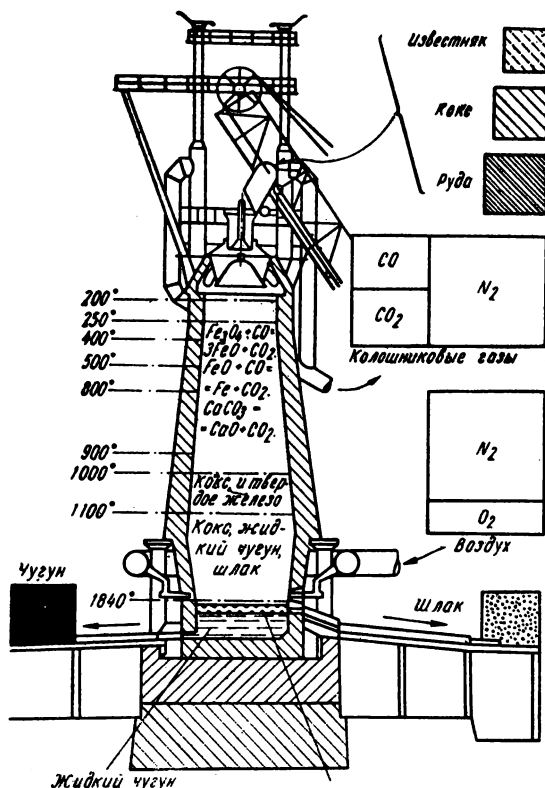
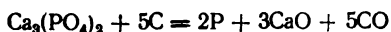


Рис. 72. Схема доменного процесса.

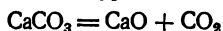
Выходящий из домы газ называется *колошниковым*. Он содержит до 90% оксида углерода (II), азот, диоксид углерода и используется в специальных сооружениях — *кауперах*, для подогрева подаваемого в домну воздуха.

Восстановленное железо постепенно опускается вниз и, соприкасаясь с раскаленным коксом и оксидом углерода (II), образует с ними карбид железа (*цементит*):



При растворении цементита в расплавленном железе образуется *чугун*. В расплавленном чугуне растворяются восстановленные кремний, марганец, фосфор и сера.

В состав руды входит и пустая порода, содержащая кремнезем и другие оксиды. Для удаления пустой породы в исходные материалы включают *флюсы* — чаще всего известняк  $\text{CaCO}_3$ . При высокой температуре известняк разлагается по уравнению:



Оксид кальция взаимодействует с веществами пустой породы, образуя шлаки, состоящие главным образом из силикатов и алюмосиликатов кальция. Жидкие чугун и шлак стекают в горн, причем шлак, как более легкий, собирается над чугуном, предохраняя последний от действия кислорода. Чугун и шлак выпускают через отверстия, расположенные на разных уровнях.

По производству чугуна, стальных труб и добыче железной руды Советский Союз занимает первое место в мире. Для нормального протекания доменного процесса в современных печах необходимо, чтобы загружаемое железнорудное сырье не содержало рудной мелочи. Поэтому обогащенную руду (концентрат) подвергают *окускованию*. Это достигается путем спекания (агломерации), получения окатышей. На специальных грануляторах получают из железнорудных концентратов шарикообразные комочки диаметром 10—20 мм, которые обжигают при температуре 1000 °С для придания им необходимой прочности. Объем доменных печей, строящихся в настоящее время, доведен до 3000—3200 м<sup>3</sup>. В текущем пятилетии на Криворожском металлургическом заводе будет построена доменная печь объемом 5000 м<sup>3</sup>. Производительность ее будет порядка 12—15 тыс. т чугуна в сутки, или свыше 4 млн. т чугуна в год.

## 5. Чугун и сталь

Выплавляемый в домне чугун содержит железа около 93%, углерода до 4,5%, кремния 0,5—2%, марганца 1—3%, фосфора 0,02—2,5%, серы 0,005—0,08%. Чугун хрупок, не поддается ковке и прокатке. Различают два вида чугуна: серый и белый.

*Серый чугун* содержит углерод в виде графита и на изломе имеет серый цвет. В технике он применяется для литья (отливка тяжелых частей машин, маховиков, плит).

Белый чугун содержит углерод в виде цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , он светлее серого. Весь белый чугун идет на дальнейшую переработку в стали.

В *твердой стали* содержание углерода составляет от 0,3 до 1,7%. В *мягкой стали* (раньше ее называли ковким железом) углерода содержится меньше (0,2%).

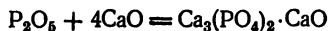
Сталь, в отличие от чугуна, легко поддается ковке и прокатке. При быстром охлаждении она получается очень твердой, при медленном — мягкой. Мягкую сталь легко обрабатывать. Из нее изготовляют гвозди, болты, проволоку, кровельное железо, детали машин. Из твердой стали изготовляют инструменты.

Большое значение в современной технике имеют *легированные стали*, содержащие так называемые легирующие элементы, к которым относятся хром, никель, молибден, ванадий, вольфрам, марганец, медь, кремний и др. Легирующие элементы добавляются для придания стали определенных свойств. Так, хромоникелевые стали, содержащие, помимо неизбежных примесей, хром и никель, обладают высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также жаростойкостью. Из них изготовляют многие части машин и предметы домашнего обихода (нержавеющие ложки, ножи, вилки и др.). Хромомолибденовые и хромованадиевые стали тверды и прочны при повышенных температурах и давлениях. Из них изготовляют трубопроводы, детали авиационных моторов и компрессоров. Из хромовольфрамовых сталей делают режущие инструменты. Марганцевистые стали весьма устойчивы к трению и удару. Из них изготовляют камнедробильные машины, железнодорожные скаты, стрелки.

Задача переработки чугуна в сталь сводится к удалению из него избытка углерода и других примесей. Это достигается путем их окисления. При

высокой температуре кислород легко соединяется с углеродом и другими примесями, образуя оксиды. Окись углерода CO удаляется в виде газа, а остальные окислы реагируют с флюсами, образуя шлак, всплывающий на поверхность стали.

Особенно нежелательны в сталях повышенные количества фосфора и серы, так как фосфор делает сталь ломкой, а сера вызывает образование трещин при механической обработке раскаленной стали. Эти примеси удаляют путем добавления в расплавленный чугун извести. Оксид фосфора (V)  $P_2O_5$  с известью образует *томасов шлак* состава  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ :



Процесс удаления серы можно выразить уравнением:



Томасов шлак используют как фосфорное удобрение.

Основные способы переработки чугуна в сталь — мартеновский и электро-термический. При мартеновском способе процесс проводят в особых печах, называемых пламенными регенеративными мартеновскими печами. В плавильную ванну печи загружают чугун, а также железный лом, чистую руду и известь (флюс). Печь обогревается газом, который сгорает над загруженной ванной. Температура в печи достигает  $1800^\circ$ . Шихта плавится, происходит окисление углерода и примесей, как описано выше. Окисление происходит за счет кислорода воздуха, поступающего в печь вместе с горячими газами, а также за счет кислорода железного лома и руды. В мартеновском способе получения стали кислородное дутье сильно интенсифицирует процесс: повышается производительность печей, уменьшается расход топлива, возрастает выход стали, улучшается ее качество.

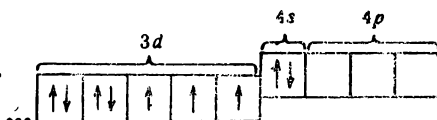
В мартеновской печи легко получать легированные стали. Для этого перед окончанием плавки добавляют необходимые металлы или сплавы. Однако легированные стали обычно выплавляют в особых электрических печах. Это электротермический способ получения стали. При этом способе плавление шихты производится при помощи электроэнергии, благодаря чему достигается температура выше  $3000^\circ C$ . Таким путем можно получить стали, содержащие тугоплавкие металлы — молибден, вольфрам и др. Химизм мартеновского и электротермического способов получения сталей один и тот же.

До недавнего времени основным способом производства стали была плавка стали в мартеновских печах. Одной из причин низкого качества бессемеровской стали является насыщение металла азотом продуваемого воздуха. Теперь вместо воздуха для продувки чугуна применяют кислород — кислородно-конверторный способ производства стали. Процесс плавки в кислородных конверторах длится считанные минуты вместо 8—10 часов в мартеновских печах.

## 6. Кобальт

Химический знак . . . . .	Co
Латинское название . . . . .	Cobaltum
Атомный вес . . . . .	58,93
Положение в периодической системе . . . . .	4-й период, VIII группа, <i>d</i> -элемент
В земной коре содержится:	
атомных % . . . . .	0,0015
весовых % . . . . .	0,003

Электронная структура . . . . .



Электронная формула . . . . .	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Радиус атома, Å . . . . .	1,25
Электроотрицательность . . . . .	1,70
Степени окисления . . . . .	+2, +3
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	8,9
$T_{пл}$ , °C . . . . .	1490
$T_{кип}$ , °C . . . . .	3185

Кобальт получен шведским химиком Ю. Брандтом в 1735 г. По своим химическим свойствам он близок к железу.

Особенностью природных соединений кобальта является их тесная связь не только с железом и никелем, но и с другими элементами — марганцем, медью, висмутом, золотом и серебром. Поэтому месторождения этих элементов одновременно являются и месторождениями кобальта. Руды кобальта представляют собой соединения кобальта с мышьяком и серой: кобальтовый блеск (кобальтин)  $CoAsS$ , кобальтовый шпейс  $CoAs_2$  и др. Содержание кобальта в промышленных рудах 0,05—0,12%.

Кобальт — блестящий металл сероватого цвета, тяжелый и тугоплавкий. Химически он менее активен, чем железо, на воздухе и в воде устойчив. В разбавленных кислотах кобальт растворяется медленнее, чем железо, образуя соли двухзарядного кобальта. Концентрированная серная и азотная кислоты на холоде пассивируют кобальт. Плавиковая кислота и сильные щелочи на кобальт не действуют. Однако он растворим в «царской водке». В своих соединениях кобальт двух- и трехвалентен, причем трехзарядные соединения менее устойчивы.

Из кислородных соединений кобальта изучены: оксид кобальта (II)  $CoO$  серо-зеленого цвета, оксид кобальта (III)  $Co_2O_3$  темно-коричневого цвета, монооксид-гемитриоксид кобальта ( $CoO \cdot Co_2O_3$ ) темно-бурого цвета.

Последние два оксида, реагируя с соляной кислотой, образуют соли кобальта (II) с одновременным выделением свободного хлора:



Этим оксидам соответствуют гидроксиды.  $Co(OH)_2$  — дигидроксид кобальта, проявляет основные свойства. Соли иона кобальта  $Co^{2+}$  как в сухом виде, так и в растворах окрашены в розовый цвет.  $Co(OH)_3$  — тригидроксид кобальта, вещество темно-коричневого цвета, обладающее амфотерными свойствами. Устойчивостью отличаются только соли двухзарядного кобальта. Из соединений трехзарядного кобальта устойчивы только комплексные.

Характерна для кобальта (как  $Co^{3+}$ , так и  $Co^{2+}$ ) способность образовывать комплексные соединения. Например,  $Na_3[Co^{3+}(NO_2)_6]^{3-}$  гексанитро-(III)кобальтат натрия является реактивом на катион  $K^+$ .

Кобальт относится к числу металлов, имеющих широкое практическое применение. Он входит в состав многих промышленных сплавов, быстрорежущих магнитных и жароупорных сталей. Сверхтвердый сплав *победит* содержит 10% Со. Быстрорежущие стали содержат 5—12% Со. Кобальт служит также важнейшим компонентом большинства кислотоупорных сплавов. Сплав из 75% Со, 13% Si, 7% Сг и 5% Мп по кислотостойким свойствам превосходит платину, являясь лучшим материалом для производства нерастворимых анодов.

Кобальт входит в состав очень активных катализаторов. Кобальтовые катализаторы применяют в процессе окисления аммиака (производство  $\text{HNO}_3$ ), в синтезе бензина из продуктов сухой перегонки угля и природных газов, быстрой сушке лаков и масляных красок.

Кобальт является постоянной частью растительных и животных организмов и оказывает существенное влияние на процессы обмена веществ в живом организме. Вследствие бедности почв кобальтом, а отсюда и недостатка его в кормах животные страдают «сухоткой». Внесение кобальтовых соединений в почвы некоторых районов в качестве микроудобрений повышает питательные качества кормов.

Радиоактивный изотоп  $^{60}\text{Co}$  используют в медицине как источник  $\gamma$ -излучения при лечении рака, а в технике в гамма-дефектоскопе. он заменяет дорогостоящий радий (при просвечивании различных металлических отливок).

Из солей кобальта наибольшее применение имеют: хлорид кобальта (II)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  темно-розового цвета; сульфат кобальта (II)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  розово-красного цвета; гексанитро-(III) кобальтат натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  желтого цвета.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Основные понятия и законы химии . . . . .</b>	<b>5</b>
1. Материя и вещество . . . . .	5
2. Чистое вещество . . . . .	6
3. Смеси неоднородные и однородные . . . . .	6
4. Некоторые методы очистки веществ . . . . .	7
5. Физические и химические явления . . . . .	7
6. Понятие о механической смеси и химическом соединении . . . . .	8
7. Химические реакции и их типы . . . . .	8
8. Закон сохранения массы вещества . . . . .	9
9. Закон постоянства состава . . . . .	10
10. Закон сохранения энергии . . . . .	11
11. Закон эквивалентов . . . . .	13
<b>Глава II. Атомно-молекулярная теория . . . . .</b>	<b>15</b>
1. Основные положения атомно-молекулярной теории . . . . .	15
2. Элемент, простое и сложное вещество . . . . .	15
3. Атомный и молекулярный вес. Грамм-атом и грамм-молекула . . . . .	16
4. Химические знаки и формулы . . . . .	18
5. Расчеты по химическим формулам . . . . .	18
6. Установление формулы вещества по его весовому составу . . . . .	19
7. Химические уравнения . . . . .	21
8. Расчеты по уравнениям реакций . . . . .	21
9. Закон Авогадро . . . . .	25
<b>Глава III. Строение атома. Валентность . . . . .</b>	<b>30</b>
1. Основные положения электронной теории строения атома . . . . .	30
2. Квантовые числа электронов в атоме . . . . .	31
3. Принцип Паули . . . . .	35
4. Принцип наименьшей энергии . . . . .	36
5. Правило Гунда . . . . .	38
6. Электронные формулы и схемы атомов . . . . .	39
7. Энергия ионизации . . . . .	45
8. Энергия сродства к электрону . . . . .	46
9. Электроотрицательность . . . . .	47
10. Виды химической связи . . . . .	48
11. Ионная, или электровалентная, связь . . . . .	50
12. Атомная, или ковалентная, связь . . . . .	51
13. Степень перекрывания облаков валентных электронов . . . . .	53
14. неполярная связь . . . . .	54
15. Направленность химической связи и структура молекулы . . . . .	55
16. Полярная химическая связь . . . . .	57
17. Координативная связь . . . . .	58
18. Водородная связь . . . . .	61
19. Металлическая связь . . . . .	62
20. Степень окисления и валентность . . . . .	62
21. Графическое изображение формул веществ . . . . .	69
22. Типы кристаллических решеток . . . . .	71
<b>Глава IV. Радиоактивность . . . . .</b>	<b>77</b>
1. Природа радиоактивного распада . . . . .	77
2. Причина радиоактивности . . . . .	78
3. Долговечность радиоактивного вещества . . . . .	79
4. Изотопы . . . . .	79
5. Превращение элементов и искусственная радиоактивность . . . . .	81
6. Применение меченых атомов . . . . .	83



<b>Глава V. Классификация неорганических соединений . . . . .</b>	<b>85</b>
1. Оксиды . . . . .	85
2. Основания . . . . .	89
3. Кислоты . . . . .	91
4. Амфотерные гидроксиды . . . . .	97
5. Соли . . . . .	97
<b>Глава VI. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева . . . . .</b>	<b>105</b>
1. Периодический закон . . . . .	105
2. Закон Мозли и периодический закон . . . . .	109
3. Заполнение электронных уровней атомов элементов периодической системы . . . . .	110
4. Периодическая система химических элементов. Размещение элементов в малых и больших периодах . . . . .	110
5. Уменьшение металлических свойств элементов в периодах с увеличением заряда ядра атома . . . . .	114
6. Группы и подгруппы периодической системы . . . . .	115
7. Увеличение металлических свойств элементов в главных подгруппах в связи с увеличением заряда ядра атома . . . . .	116
8. Химические свойства атомов . . . . .	116
9. Распространение элементов в земной коре . . . . .	117
10. Химический характер оксидов по группам периодической системы . . . . .	117
11. Значение периодического закона и периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева . . . . .	119
<b>Глава VII. Вода. Растворы . . . . .</b>	<b>122</b>
1. Вода . . . . .	122
2. Способы очистки воды . . . . .	123
3. Физические свойства воды . . . . .	125
4. Химические свойства воды . . . . .	127
5. Анализ и синтез воды . . . . .	129
6. Растворы . . . . .	129
7. Процесс растворения твердых веществ в жидкости. Виды растворов . . . . .	133
8. Растворимость жидкостей и газов . . . . .	135
9. Явления, сопровождающие растворение. Природа растворов . . . . .	137
10. Определение формулы кристаллогидрата . . . . .	139
11. Способы выражения концентрации растворов . . . . .	141
12. Коллоиды . . . . .	152
13. Устойчивость коллоидных растворов. Строение коллоидных частиц . . . . .	156
14. Коагуляция . . . . .	159
15. Гели. Синерезис. Набухание. Пептизация . . . . .	161
<b>Глава VIII. Водород. Кислород. Окислительно-восстановительные реакции. Пероксид водорода . . . . .</b>	<b>163</b>
1. Водород . . . . .	163
2. Получение водорода . . . . .	164
3. Физические свойства водорода . . . . .	166
4. Химические свойства водорода . . . . .	167
5. Применение водорода . . . . .	167
6. Кислород . . . . .	169
7. Получение кислорода . . . . .	170
8. Физические свойства кислорода . . . . .	171
9. Химические свойства кислорода . . . . .	172
10. Применение кислорода . . . . .	174
11. Озон . . . . .	175
12. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .	177
13. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций . . . . .	180
14. Метод электронного баланса . . . . .	181
15. Пероксид водорода . . . . .	185

<b>Глава IX. Основы теории электролитической диссоциации. Скорость химических реакций</b>	<b>189</b>
1. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее	189
2. Обратимые реакции	193
3. Сдвиг химического равновесия при изменении концентрации	194
4. Принцип Ле-Шателье	195
5. Теория электролитической диссоциации	196
6. Основные положения теории электролитической диссоциации	197
7. Механизм диссоциации	199
8. Степень электролитической диссоциации	202
9. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации	203
10. Константа электролитической диссоциации	206
11. Изменение свойств гидроксидов элементов в зависимости от размеров радиуса и степени окисления центрального атома	207
12. Кислоты и основания в свете теории электролитической диссоциации	212
13. Электролитическая диссоциация солей	213
14. Химические реакции между электролитами. Ионные уравнения	213
15. Диссоциация воды. Водородный показатель pH	216
16. Гидролиз. Типы гидролиза	218
17. Степень гидролиза. Как увеличить и уменьшить гидролиз	222
18. Электролиз. Практическое применение электролиза	224
19. Расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом составления электронно-ионных уравнений	227
<b>Глава X. Инертные элементы</b>	<b>232</b>
<b>Глава XI. Галогены</b>	<b>236</b>
1. Общие сведения о галогенах	236
2. Хлор	236
3. Хлористый водород	244
4. Соляная кислота	246
5. Хлориды	249
6. Кислородные соединения хлора	251
7. Бром	258
8. Бромистый водород и бромистоводородная кислота	262
9. Бромиды	262
10. Кислородные соединения брома	263
11. Иод	264
12. Иодистый водород. Иодиды	267
13. Кислородные соединения иода	268
14. Фтор	270
15. Фтористый водород и плавиковая кислота	271
16. Фреоны	273
17. Обзор группы галогенов	273
<b>Глава XII. Сера</b>	<b>281</b>
1. Сера	281
2. Сероводород	287
3. Сульфиды, или сернистые металлы	290
4. Дioxid серы, или сернистый ангидрид	293
5. Сернистая кислота и ее соли	297
6. Тиосульфат натрия	298
7. Оксид серы (VI), или триоксид серы	300
8. Серная кислота	302
9. Хлорсульфоновая кислота	306
10. Надсерная кислота и ее соли — персульфаты	307
11. Производство серной кислоты	308
12. Соли серной кислоты	310
13. Обзор неметаллов VI группы	313

<b>Глава XIII. Азот . . . . .</b>	<b>317</b>
1. Азот . . . . .	317
2. Водородные соединения азота. Аммиак . . . . .	320
3. Соли аммония . . . . .	324
4. Оксиды азота . . . . .	327
5. Оксид азота (III), гемитриоксид азота. Азотистая кислота и ее соли — нитриты . . . . .	330
6. Азотная кислота . . . . .	332
7. Соли азотной кислоты . . . . .	338
<b>Глава XIV. Фосфор, мышьяк, сурьма, висмут . . . . .</b>	<b>340</b>
1. Фосфор . . . . .	340
2. Соединения фосфора с галогенами . . . . .	344
3. Кислородные соединения фосфора . . . . .	345
4. Мышьяк . . . . .	349
5. Водородные соединения мышьяка . . . . .	350
6. Кислородные соединения мышьяка . . . . .	351
7. Сурьма . . . . .	354
8. Висмут . . . . .	357
9. Обзор неметаллов V группы . . . . .	359
<b>Глава XV. Углерод. Кремний. Бор . . . . .</b>	<b>363</b>
1. Углерод . . . . .	363
2. Аллотропические видоизменения углерода . . . . .	363
3. Химические свойства углерода . . . . .	366
4. Оксид углерода (II) . . . . .	368
5. Оксид углерода (IV) (диоксид углерода) . . . . .	371
6. Угольная кислота . . . . .	373
7. Соли угольной кислоты . . . . .	373
8. Кремний . . . . .	375
9. Оксид кремния (IV), или диоксид кремния (кремнезем) . . . . .	376
10. Кремниевые кислоты . . . . .	377
11. Силикаты . . . . .	378
12. Обзор элементов подгруппы углерода . . . . .	382
13. Бор . . . . .	385
14. Соединения бора . . . . .	387
<b>Глава XVI. Металлы. Общие свойства металлов . . . . .</b>	<b>390</b>
1. Металлическая связь и некоторые физические свойства металлов . . . . .	390
2. Химические свойства металлов . . . . .	393
3. Важнейшие способы получения металлов из руд . . . . .	394
4. Сплавы . . . . .	396
5. Коррозия металлов . . . . .	397
<b>Глава XVII. Щелочные металлы . . . . .</b>	<b>400</b>
1. Натрий . . . . .	400
2. Пероксид натрия . . . . .	402
3. Гидроксид натрия . . . . .	403
<b>Глава XVIII. Элементы побочной подгруппы I группы. Комплексные соединения . . . . .</b>	<b>404</b>
1. Комплексные соединения . . . . .	404
2. Медь . . . . .	410
3. Оксид меди (II) . . . . .	412
4. Дигидроксид меди . . . . .	412
5. Комплексные соединения меди . . . . .	413
6. Применение солей меди . . . . .	415
7. Серебро . . . . .	415
8. Оксид серебра . . . . .	417
9. Соли серебра . . . . .	418

<b>Глава XIX. Элементы главной подгруппы II группы периодической системы . . . . .</b>	<b>419</b>
1. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы . . . . .	419
2. Магний . . . . .	419
3. Оксид магния . . . . .	421
4. Пероксид магния . . . . .	422
5. Гидроксид магния . . . . .	422
6. Соли магния . . . . .	422
7. Кальций . . . . .	423
8. Жесткость воды, ее причины и устранение . . . . .	426
9. Барий . . . . .	427
<b>Глава XX. Элементы побочной подгруппы II группы . . . . .</b>	<b>430</b>
1. Общая характеристика элементов побочной подгруппы II группы . . . . .	430
2. Цинк . . . . .	430
3. Оксид цинка . . . . .	432
4. Гидроксид цинка . . . . .	432
5. Соли цинка . . . . .	433
6. Ртуть . . . . .	434
<b>Глава XXI. Элементы III группы периодической системы . . . . .</b>	<b>438</b>
1. Алюминий . . . . .	438
2. Оксид алюминия . . . . .	442
3. Гидроксид алюминия . . . . .	442
4. Соли алюминия . . . . .	442
<b>Глава XXII. Элементы IV группы периодической системы . . . . .</b>	<b>444</b>
1. Олово . . . . .	444
2. Соединения ряда монооксида олова . . . . .	446
3. Соединения ряда диоксида олова . . . . .	447
4. Свинец . . . . .	448
5. Соединения ряда монооксида свинца . . . . .	450
6. Важнейшие соли монооксида свинца . . . . .	451
7. Соединения ряда диоксида свинца . . . . .	451
<b>Глава XXIII. Элементы VI и VII групп периодической системы . . . . .</b>	<b>453</b>
1. Хром . . . . .	453
2. Степени окисления хрома и соли гемитриоксида хрома . . . . .	454
3. Соединения хрома в степени окисления +6 . . . . .	455
4. Марганец . . . . .	459
5. Степени окисления марганца . . . . .	460
6. Соединения оксида марганца (II) . . . . .	460
7. Соединения диоксида марганца . . . . .	460
8. Соединения ряда триоксида марганца . . . . .	461
9. Соединения семизарядного марганца . . . . .	461
<b>Глава XXIV. Железо. Кобальт . . . . .</b>	<b>465</b>
1. Железо . . . . .	465
2. Соединения железа с окислительным числом +2 . . . . .	467
3. Соединения трехзарядного железа . . . . .	469
4. Доменный процесс . . . . .	470
5. Чугун и сталь . . . . .	472
6. Кобальт . . . . .	473



