

Л. В. ПИСАРЖЕВСКИЙ и М. А. РОЗЕНБЕРГ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧЕТВЕРТОЕ ИСПРАВЛЕННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ



ОНТИ ГОСУДАРСТВЕННОЕ НКТП
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ
Харьков 1934 Киев

Библіографічне описання
цього видання поміщено в
„Летописи Укр. печати“, „Кар-
точном реперт.“ і других ука-
зателях Укр. Книж. Палати.

10 — 5 — 2(4)

Ответственный редактор *К. И. Марченко*
Техоформление *Ц. И. Подольский*

Типография Государственного научно-технического издательства Украины.
Киев, ул. Воровского, 42.

Уполномоч. Главлита № 1330(572) Зак. № 408. Тираж 8 000 экз. — 35¹/₂ лист.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

В 1933 г. в показателях второго тура всесоюзного соцсоревнования вузов, втузов и техникумов указано: «укрепляя работу кафедр, необходимо добиться, чтобы они постоянно насыщали программы преподавания новейшими открытиями в области данной научной дисциплины».

На таком именно фундаменте построена типовая программа по неорганической химии Комитета по высшей технической школе при ЦИК СССР, утвержденная 10 июня 1933 г. Высшим учебно-методическим советом.

В объяснительной записке к этой программе рекомендуется: в самом начале курса «сейчас же показать узловые этапы» развития наших знаний о строении материи: молекулы, атомы, протоны и электроны; «дав затем необходимый фактический материал (вода, водород, кислород, озон и перекись водорода), следует выяснить центральное понятие валентности и углубить представление о структуре атомов и частиц».

Рекомендуется «пронизать все главы, весь фактический материал периодическим законом»...

Указывается необходимость: «со всей ясностью выявить структуру атомов, чтобы потом вывести отсюда объяснение химических процессов»...

Уже в пункте 4 программы сказано: «первоначальные сведения о структуре атомов. Молекулы, атомы, протоны и электроны»...

В пункте 6: «Нейтрон. Изотопы водорода».

В пункте 7: «Валентные электроны. Валентность положительная и отрицательная. Валентность полярная, ковалентная, валентность поля».

В пункте 10: «Периодическая система в электронном освещении».

Рассмотрение элементов по группам периодической системы в программе связано со строением атомов. Так, при шестой группе сказано: «Строение их (элементов шестой группы) атомов. Валентные электроны. Положительная и отрицательная валентность элементов шестой группы».

При пятой и нулевой группах: «Строение атомов. Число валентных электронов. Величина положительной и отрицательной валентности. Различие в числе протонов и электронов в их атомах от азота к висмуту».

Такова типовая программа курса неорганической химии для химических вузов.

Но и в объяснительной записке к программе неорганической химии для нехимических вузов (утвержденной Высшим учебно-методическим советом 3 июля 1933 г.) рекомендуются как важнейшие теоретические темы программы: 1) атомно-молекулярное строение вещества, 2) протонно-электронное строение атома, 3) учение о валентности как электрической зарядности... 4) динамика развития вещества, т. е. учение об элементах в свете периодического закона...

Программа для химических вузов определенно и ясно указывает на необходимость органической связи изложения с учением о строении атома.

Наша книга, нам кажется, вполне удовлетворяет приведенным выше требованиям.

В основе четвертого ее издания, как и предыдущих, лежит принцип ознакомления учащихся с наукой в ее движении.

Наша книга это неорганическая химия, построенная на основе современных теорий, неорганическая химия электронно-ионного этапа ее развития (см. предисловие к третьему изданию).

Изложение в ней органически связано с современным учением о строении атома.

Рассмотрение материала по группам периодической системы идет на основе групповых характеристик элементов.

Во главе последних стоят подробные сравнительные таблицы таких констант элементов, как схемы строения атомов, радиусы атомов и ионов, работы отрыва электронов от атомов и отрицательных ионов, работы разрыва молекул на атомы и ионы.

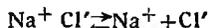
Отсюда выводится ряд энергетических расчетов. Затем из этих констант и энергетических подсчетов, в связи со специфичностью строения атомов данной группы, выводятся специфические свойства элементов группы и сравниваются со свойствами элементов других групп.

Четвертое издание выходит в исправленном и дополненном виде. Изменения и дополнения внесены: в изложение учения о строении атома, в абзац о неполярной валентности, в главу: «Понятие о теории квант. Модель атома Бора».

Сделаны добавления к главе об изотопии, к главе о катализе и еще ряд мелких изменений и добавлений.

В конце общей части добавлена глава: «Химические явления радиоактивные и явления искусственного преобразования элементов», где сделано сопоставление этих трех групп «той формы движения материи», которая характеризуется превращением различных форм материи,—различных веществ друг в друга, «характеризуется превращением самой формы материи».

В книге нашей принято необычное обозначение положительных ионов. Обычно положительные и отрицательные ионы изображают так:



или



Однако теперь точками обозначают электроны (отрицательные заряды) в электронных формулах строения соединений углерода с водородом; но тогда нельзя

обозначать, как это делали до сих пор, положительные заряды точками (например, Na⁺). Следовало бы, наоборот, заряды отрицательных ионов также обозначать точками (напр., Cl⁻).

Мы предлагаем для положительных зарядов ионов знак \cup (например, Na \cup).

Это обозначение ведет свое начало от первоначального наглядного изображения электронно-ионных уравнений (см. рис. 3), введенного Кэмпбэллом в одной из его популярных книг, где выемка в кружке, обозначающей атом, напоминала о потере электрона. Оттуда и знак \cup означает потерю одного электрона, сопровождающуюся появлением положительного заряда.

Знак этот почти так же удобен, как точка, и, как последняя, менее громоздок в формулах строения, чем плюс (+), поэтому мы считаем употребление его рациональным и ввели его в этой книге.

Применение этого знака не представляет собою существенной характерной особенности ее.

Преподаватель, рекомендуя учащемуся книгу и считающий, что нужно придерживаться общепринятых обозначений, всегда может на это указать и предложить при изучении книги заменять всюду знаки \cup обычным обозначением положительных зарядов ионов.

Л. В. Писаржевский

М. А. Розенберг

5 января 1934 г.
Днепропетровск,
Институт физической химии

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

«Если вчера углубление нашего познания объективной реальности — материи — не шло дальше атома, сегодня не идет дальше электрона и эфира, то диалектический материализм настаивает на временном, относительном, приблизительном характере всех этих *вех* познания природы прогрессирующей наукой человека» (*Ленин, Материализм и эмпириокритицизм*, изд. 1931 г., стр. 215). «Разрушимость атома, неисчерпаемость его, изменчивость всех форм материи и ее движения всегда были опорой диалектического материализма... Все грани в природе условны, относительны, подвижны, выражают приближение нашего ума к познанию материи» (*Ленин, там же*, стр. 230).

В настоящий момент истории развития химии мы дошли в нашем познании материи до электронов. «Электроны и эфир, — говорит Ленин, — существуют вне человеческого сознания, как объективная реальность» (там же, стр. 214). Дальнейшее развитие наших знаний об электроне идет ко все более глубокому его постижению. «Электрон так же неисчерпаем, как и атом» (там же, стр. 215).

На данном *электронном* этапе развития химии мы не можем, не должны класть в основу преподавания старое, отошедшее уже в область истории, понятие о неделимом, «твердом» атоме и основанное на этом изображение формулами и уравнениями химических процессов.

Изложение и химические формулы и уравнения должны отвечать тому приближению к действительности, которое достигнуто в современных химических теориях, т. е. формулы и уравнения должны быть электронно-ионными, а не просто ионными и тем более не атомными.

Атомная химия с «твердыми» атомами и механистическим сопоставлением их в молекулы давно уже вступила в противоречие с новыми фактами. При образовании полярных молекул происходит деформация электронных оболочек ионов, при образовании неполярных молекул — смещение образующих соединительные пары электронов соединяющихся в молекулу атомов — явное доказательство, что целое не равнозначно здесь сумме частей, т. е. явное опровержение механистического сопоставления атомов при соединении в молекулы.

Атом оказался телом сложным. Старая атомная химия, с ее неделимым при химических реакциях атомом, уперлась в тупик в основном вопросе — в вопросе о превращении химической энергии в электрическую.

Возникло противоречие, которое диалектически разрешилось в противоположном понятии об атоме как теле сложном, отделяющем от себя электроны и их к себе присоединяющем как раз при тех химических процессах, протекание которых сопровождается превращением химической энергии в электрическую.

Против пронизывания всего преподавания неорганической химии (а тем более органической) современной электронной химией, против изложения и формулирования химических процессов в духе современной электронной химии возражают обычно химики старого поколения и их ученики, воспитанные ими в духе старой, застывшей раз навсегда атомной школы. Возражают они обычно в том смысле, что в современных химических теориях не все еще твердо установлено, что в них есть противоречия.

Если бы не было противоречий в прежних химических теориях и в современных, то развитие химии остановилось бы, ибо все развивается путем возникновения и снятия противоречий. Так учит марксо-ленинская диалектика.

Мы должны знакомить учащихся с наукой в ее движении. Указывать, как возникшие в старой атомной химии противоречия привели к превращению ее в химию электронно-ионную, и указать, что и здесь уже возникают противоречия, толкая химию в современном ее состоянии к дальнейшему развитию. Мы должны, конечно, знакомить и со старым атомным изображением химических процессов, чтобы показать, почему и в чем оно не отвечает современному приближению наших знаний к действительности, почему оно должно быть заменено электронно-ионным изображением и формулированием, и вести преподавание на современном языке химии — на языке электронно-ионном. Мы должны весь курс проводить так, чтобы было ясно, как из строения атомов выводятся свойства и соотношения простых и сложных веществ, как специфичности в строении атомов отвечает специфичность свойств и соотношений веществ. Мы должны указывать всюду, где это имеет место, на возникающие уже в современных теориях противоречия, как на стимул дальнейшего развития наших химических знаний, указывать и возможные пути этого дальнейшего развития.

Нельзя противопоставлять электронно-ионную теорию атомной теории. Никаких таких двух отдельных теорий, подходя к вопросу диалектически, мы не можем признать. Таких двух отдельных, независимых друг от друга, конкурирующих друг с другом теорий не существует.

Есть только, в данный отрезок времени, электронно-ионный, выражаясь вкратце, этап развития атомистической теории строения материи. А потому в настоящее время электронно-ионная интерпретация химии должна лежать в основе изложения всех областей этой науки.

Как все новое, такое преподавание химии с трудом понижает в среду преподавателей химии, выросших на традициях старой химии и на традициях такого принципа преподавания, по которому полагалось

преподносить учащемуся, на первых порах его обучения, «только то, что уже твердо установлено». Диалектический материализм, марксо-ленинская диалектика, с трудом проникает в среду даже «стихийных материалистов» химиков. Реакционное направление старых преподавателей именно и борется сейчас с введением в преподавание с первых же шагов его «науки в движении».

С ним, с этим направлением надо бороться всем химикам-марксистам, всем, стоящим на точке зрения марксо-ленинской диалектики, как единственного истинно научного метода мышления, бороться с революционной настойчивостью.

Шестнадцать лет тому назад мною с моими учениками было начато построение электронно-ионной химии. В развитие поставленной задачи был начат и проведен ряд научных работ как в области разработки теорий других авторов, так и путем постановки в порядок дня и разработки своих теорий, например, о превращении химической энергии в электрическую, о переходе ионов металла в раствор, о диссоциации атомов металла на ионы и электроны, об окислении и восстановлении ионов с современной точки зрения, об электронно-ионной теории катализа. Сюда же относится и ряд доложенных на заседаниях, но еще не напечатанных моих работ с термохимическими подсчетами для выявления электронно-ионной природы химпроцессов и химсоединений, а также работы М. Розенберг о механизме электронно-ионных реакций в растворах.

На основе этих работ совместно с М. Розенберг и написана (в течение нескольких лет) эта книга. Центральное внимание авторов, естественно связанное с указанными работами, было сосредоточено на очень трудной задаче: преподнести читателю в простом и ясном изложении химию в ее современном состоянии — на ее электронно-ионном этапе развития.

Поэтому авторы и не внесли в настоящую книгу того, что сделало бы ее учебником для того или иного отделения того или иного вуза или вуза.

Наша книга — это неорганическая химия, построенная на основе современных теорий, неорганическая химия «электронно-ионного» этапа своего развития. Книга представляет собой пособие для преподавателей, аспирантов и студентов по электронной неорганической химии, проработанное на основе созданных у меня представлений о неорганической химии на электронном этапе ее развития.

К ней поэтому и можно предъявлять лишь требования, отвечающие ее целевой установке: дать изложение неорганической химии, ее теоретическое обоснование, на основе электронно-ионного этапа развития химических теорий.

Насколько она удовлетворительна в этом отношении, одному из авторов ее судить трудно. Известно только, что другой подобной книги до самого последнего времени не существовало. И только в 1931 г. вышла на немецком языке первая часть подобной (сколько можно судить по объявлению) книги — «Lehrbuch der anorganischen Chemie» Генриха Реми (часть I, 718 стр.).

Первое издание первой части нашей книги «Введение в химию (на основе строения атома и электронно-ионного строения молекул)» вышло в 1926 г., второе — в 1928 г. Первое издание (литографированное) второй части «Неорганическая химия» вышло в 1927 г. Второе напечатано в 1930 г.

В настоящем издании эти две части соединены в одну книгу, озаглавленную «Неорганическая химия». Обе части подверглись значительной переработке. Много изменено и дополнено.

Я начал читать курс неорганической химии на электронно-ионной основе с осени 1914 г. В начале указанного года я прочел кружку инженеров курс лекций под заглавием «Физическая химия и одна из очередных ее задач», который впервые провел почти полностью на языке электронной химии, базируясь и на том, что я сам внес в эту область.

Этот курс натолкнул меня на мысль приняться за разработку неорганической химии на основе химии электронной.

Опыт всех преподавателей химии днепропетровских вузов за последние восемь лет и двухлетний опыт моего и проф. М. А. Розенберг преподавания в Тифлисе вполне убеждают в том, что не только курс химии для вузов, но и популярные курсы для очень мало подготовленных слушателей можно, строя их на основе современной электронной химии, сделать вполне доступными.

В этом убеждает целый ряд популярных лекций и семинаров, проведенных моими ассистентами и студентами старших курсов, а также ряд опытов пробного преподавания электронной химии на производственной основе, которые проведены были под руководством преподавателя методики химии в Днепропетровском институте народного образования.

Книга закончена в марте 1931 г.

Л. Писаржевский

ВВЕДЕНИЕ

Более тридцати лет тому назад был открыт мир новых явлений—явлений радиоактивных.

Изучение его поставило на очередь вопрос об отношениях между электричеством и материей. Эта проблема, вставшая перед наукой на границе девятнадцатого и двадцатого столетий, привела к перестройке здания научного мировоззрения. Перестройка начата с самого фундамента, с того, что мы называем материей.

Существует целый ряд явлений, состоящих в том, что атомы какого-либо вещества группируются с атомами других веществ в более или менее сложные системы атомов — молекулы; молекулы эти распадаются на свои составные части — атомы или обмениваются атомами с молекулами других веществ; при всех этих явлениях, называемых химическими, атомы не делятся на части, но целиком переходят из одной молекулы в другую. Они здесь неделимы. В радиоактивных явлениях атомы играют почти ту же роль, что молекулы в химических явлениях. Здесь атомы распадаются на свои составные части, — атомы одного вещества превращаются в атомы других.

Изучение радиоактивных явлений показало, что атом — тело сложное.

Атомы, химические индивидуумы, неделимые при химических процессах, представляют собой сложные системы, состоящие из еще более мелких индивидуумов. Они построены из положительно и отрицательно заряженных частичек.

Эти новые данные о строении вещества непременно должны были отразиться на химии — науке о веществе и его изменениях.

Уже и теперь ясно, что современное состояние знаний о строении атома открывает нам много скрытых раньше сторон сущности и внутренней жизни химических процессов.

У этой новой, электронной химии — свой химический язык, и иные способы изображения химических процессов, чем у обычной атомной химии.

Мы сначала познакомимся с такими основными понятиями, как материя, вещества, тела, энергия, — познакомимся с химическими явлениями, с прежними взглядами на строение материи, затем с сущностью новых данных о ее строении и тогда уже перейдем к изображению и объяснению химических явлений, основанному на современном состоянии наших знаний о строении атома.

ГЛАВА I

МАТЕРИЯ. ВЕЩЕСТВА. ТЕЛА

Вещества мы распознаем по характерной для каждого из них совокупности свойств; на вопрос, что такое железо, мы ответим: это светлосерый, блестящий металл; он в 7,86 раз тяжелее воды; если его нагреть до 1525° , то он плавится — переходит в жидкое состояние. Железо притягивается магнитом и отличается более сильными магнитными свойствами, чем другие металлы. Во влажном воздухе оно ржавеет.

По совокупности этих свойств легко отличить железо от других металлов. Из железа можно изготовить различные предметы.

Железный гвоздь, железная гайка, железный ключ — все эти предметы обладают только что описанными свойствами железа. Но у них, кроме свойств железа, есть еще и другие свойства, зависящие от приданной им формы; так, гвоздь, благодаря его форме, можно легко заколачивать в стену; гайку, благодаря ее форме, можно навинчивать на винт. По их форме и по этим свойствам мы отличаем друг от друга гвоздь, гайку и ключ.

Мы говорим, что железные ключ, гайка, гвоздь сделаны или состоят из железа.

Железо, глину, стекло и т. д. мы называем веществами.

Придавая какому-либо веществу ту или иную форму, мы получаем из него те или иные предметы — тела.

Железный гвоздь — это тело, состоящее из железа.

Железо — это вещество тела, называемого железным гвоздем.

Веществом, следовательно, мы называем все то, из чего состоят различные физические тела.

Вещества действуют на наши органы чувств так, что у нас получают о них впечатления как о тяжелых, твердых, цветных и т. п. Мы говорим, что это приметы или свойства веществ. И если для наших внешних чувств в некотором месте пространства существует некоторая определенная совокупность свойств, то, значит, там существует и то вещество, которому принадлежит эта совокупность свойств.

Наука о природе учит нас, что живые существа появились на земле сравнительно недавно, что земля существовала много миллионов веков

без живых существ, обладающих сознанием. Было время, когда нас не было, не было нашего сознания, и земля совсеми своими веществами существовала без нашего сознания. Следовательно, вещества существуют сами по себе, в действительности существуют, а не только в нашем сознании.

«Когда человек видит красное, ощущает твердое, то ему дана объективная реальность» (Ленин, *Материализм и эмпириокритицизм*, 1931 г., стр. 105) в виде того или иного вещества или, вернее, тела, состоящего из того или иного вещества — и философское понятие для обозначения веществ, как объективных реальностей, отображаемых нашими ощущениями и существующих независимо от них, есть материя. Только в этом смысле надо понимать выражение: вещества природы — это различные виды или формы материи.

«Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая копируется, фотографируется, отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них» (Ленин, там же, стр. 105).

«Мир есть движение этой объективной реальности, отражаемой нашим сознанием» (Ленин, там же, стр. 219).

От философского понятия материи надо отличать учение о строении материи. Когда мы говорим, что на данном этапе развития науки мы считаем материю построенной, в конечном счете, из положительно и отрицательно заряженных частичек, то мы говорим о строении вещества. Учение о строении материи есть в каждый данный момент лишь относительное приближение к объективной действительности.

Опыт за опытом непрестанно раскрывают нам все новые детали строения материи. Наше познание материи в каждый момент истории развития науки о природе является только ступенью, этапом. Но через эти этапы, говорит Ленин, процесс познания ведет ко все более верному, глубокому и точному постижению истинной объективной реальности.

Превращения материи. Физические и химические явления

В окружающем нас внешнем мире постоянно происходят различные изменения с телами и веществами: падает камень, горит свеча, ржавеет железо и т. д. Все эти изменения, происходящие с телами и веществами природы, мы называем явлениями. Явления природы принято подразделять на две большие группы: физические и химические.

Положим, я поднимаю, опускаю, вообще перемещаю железную палочку — железный стержень; при этом стержень остается тем же, чем был, — железным стержнем. Это *физическое явление*.

Теперь пропущу ток по изолированной проволоке, обмотанной вокруг железного стержня. Стержень приобретает магнитные свойства: он притягивает теперь железные гвозди; но стоит мне прекратить ток, как гвозди падают, перестают притягиваться стержнем.

Стержень на некоторое время приобретает свойства магнита, затем эти свойства исчезают.

Но со стержнем ничего не произошло. *Вещество стержня не изменилось.* Это тоже физическое явление.

Иначе обстоит дело, когда, например, ржавеет железный гвоздь. При этом *изменяется вещество* гвоздя. Оно исчезает, и вместо него появляется ржавчина — новое вещество, совершенно не похожее на железо.

Такого рода явление резко отличается от явлений, подобных перемещению куска железа или его намагничиванию. Последние два явления не сопровождаются изменением вещества тел, первое же как раз характеризуется превращением вещества тела в новое вещество.

Поэтому называют *химическими такие явления, при которых вещества каких-либо тел превращаются в другие вещества*, при которых исчезают одни вещества и вместо них появляются другие вещества с другими свойствами.

Химические превращения — это переход одних видов или форм материи в другие.

Материя во всей вселенной находится в непрерывном движении, и непрерывно одни ее формы превращаются в другие: исчезают одни вещества и вместо них появляются другие.

Разложение и соединение. Кислород. Понятие о катализе

Если мы будем нагревать на воздухе ртуть до температуры, близкой к ее температуре кипения, то постепенно она покроется с поверхности красными чешуйками. Эти чешуйки можно отделить от ртути

Соберем их и поместим в стеклянную запаянную с одного конца трубочку.

Последнюю плотно заткнем пробкой, в которую вставлена стеклянная трубочка, изогнутая, как показано на рис. 1.

Будем нагревать то место трубочки, где лежит красный порошок. Сначала из трубочки будет выходить воздух, а затем начнет выделяться другой газ — кислород. Соберем его в опрокинутый вверх дном, наполненный водой, цилиндр. Газ из загнутого вверх конца трубочки пузырьками поднимается в цилиндре и вытесняет оттуда воду. Вынем цилиндр, прикрыв его отверстие под водой стеклянной пластинкой, и опустим в него тлеющую лучинку. Она вспыхивает.

Это вспыхивание тлеющей лучинки есть признак, по которому мы распознаем кислород, — это *реакция на кислород*.

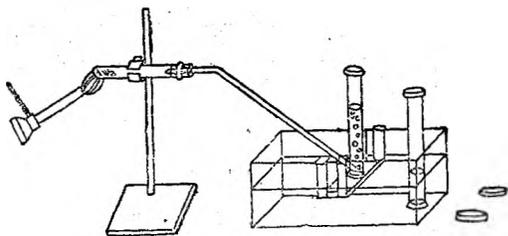


Рис. 1.

На стенках трубочки появились капельки ртути, той самой ртути, нагревая которую на воздухе, мы получили наш красный порошок. Если нагревать достаточно долго, то красный порошок весь исчезнет; из него получится металл — ртуть и газ — кислород.

Такое явление, при котором из одного вещества получаются два других, называется *разложением* или *реакцией разложения*.

Вообще реакцией разложения называется такое явление, при котором из нескольких веществ получается большее число веществ.

Когда мы нагревали ртуть на воздухе, получался красный порошок. При сильном нагревании его опять получилась ртуть и газ — кислород.

Очевидно, этот газ находится в воздухе.

При нагревании ртути на воздухе исчезают ртуть и кислород, и получается красный порошок.

Такое химическое явление, при котором из двух веществ получается одно, называется *соединением* или *реакцией соединения*.

Вообще реакцией соединения называется такое явление, при котором из нескольких веществ получается меньшее число веществ.

То вещество, которое получается соединением нескольких веществ, называется *соединением* их.

Так, наш красный порошок называют соединением ртути и кислорода. Называют его еще окисью ртути. Процесс соединения веществ с кислородом называют *окислением*. Происходящие при этом вещества называют *окислами*.

Окись ртути — соединение ртути с кислородом. Ртуть и кислород — *составные части* окиси ртути.

Кислород (по латыни *Oxygenium*) означает «порождающий кислоту». Он получил такое название еще в то время, когда ошибочно думали, что он входит в состав всякой кислоты (см. дальше).

Воздух — это смесь кислорода с другим газом — *азотом*.

В азоте горящая или тлеющая лучина сейчас же гаснет; в смеси азота с кислородом — в воздухе — горящая лучина продолжает гореть; в чистом кислороде тлеющая лучина вспыхивает пламенем и горит ярче, чем на воздухе, где кислород разбавлен азотом.

В кислороде вещества загораются легче и горят ярче, чем на воздухе.

Тонкая железная проволока не горит на воздухе. Если привязать к ней кусок трута и зажечь его, то трут сгорит, проволока же не загорится.

Если же зажечь трут, привязанный к проволоке, и опустить его в бутылку (колбу), наполненную кислородом, то проволока загорится и будет гореть, разбрасывая по сторонам блестящие звездочки.

Фосфор и сера горят в кислороде ярким пламенем.

Кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса. Плотность его по отношению к воздуху 1,105. Он в 1,105 раза тяжелее воздуха.

Плотностью какого-либо газа по отношению к воздуху (или другому газу, принятому за единицу плотности) называют отношение веса какого-либо объема этого газа к весу такого же объема воздуха, измеренного при той же температуре и том же давлении, что и объем первого газа.

При охлаждении и сильном сдавливании кислорода, а затем быстром расширении — происходит такое сильное охлаждение, что он сгущается в жидкость бледно-голубого цвета.

При еще более сильном охлаждении жидкий кислород затвердевает, превращаясь в снегообразную бледно-голубую массу кристалликов.

Точка кипения жидкого кислорода при обычном атмосферном давлении равна — 183° . Температура плавления кристаллов кислорода — 227° .

Кислород может быть получен разложением различных содержащих его веществ. Так, например, он получается при разложении воды электрическим током.

Мы проведем это разложение в приборе, изображенном на рис. 2.

Он состоит из U-образной трубки. Верхние концы трубки снабжены кранами. Внизу к середине сгиба трубки припаяна трубка, заканчивающаяся вверху шарообразным сосудом.

Откроем оба крана и будем наливать в шаровидный сосуд трубки воду. Когда вода заполнит оба колена трубки и дойдет до самых кранов, закроем последние. Вода подкислена (к ней прибавлено немного серной кислоты) для того, чтобы она пропускала через себя электрический ток. В нижние части обоих колен трубки впаяны платиновые проволоочки. К ним внутри трубки прикреплены платиновые пластинки; к внешним концам впаянных платиновых проволоочек прикреплены медные проволоки, укрепленные другими концами в винтовых зажимах подставки прибора. Соединим эти винтовые зажимы (а через посредство их и медных проволок — платиновые пластинки) с полюсами электрической батареи, или, как говорят, пропустим через воду электрический ток.

На пластинках сейчас же появятся пузырьки какого-то газа, всплывут вверх, начнут вытеснять воду из обоих колен трубок, и, в конце концов, оба колена будут наполнены газом. В них будут разные газы. Зажоженная лучинка гаснет в одном из этих газов, а сам он горит (если его поджечь) на воздухе.

Газ в другой трубке не горит; едва тлеющая на воздухе лучинка в этом газе вспыхивает и горит ярким пламенем. Первый газ — водород, второй — кислород.

Оба они получаются из воды. Вода исчезает и превращается в эти два газа.

Здесь исчезает одно вещество, и из него получаются два других вещества; здесь, значит, происходит химическое явление — разложение.

Водород и кислород — составные части воды. При горении водорода в кислороде или на воздухе водород и кислород соединяются, образуя воду.

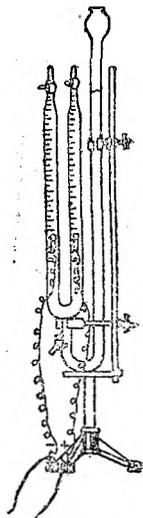


Рис. 2.

Довольно легко получается кислород при нагревании бертолетовой соли (состоящей из калия, хлора и кислорода).

Если мы будем нагревать в запаянной с одного конца стеклянной тонкостенной трубочке (пробирке) кристаллики бертолетовой соли, то они расплавятся, и из расплавленной массы будут выделяться в небольшом количестве пузырьки кислорода.

Опущенная в пробирку тлеющая лучинка *не вспыхнет*.

Но, если мы бросим теперь в расплавленную массу немного ржавчины, то жидкость сильно зашипит от выделения массы пузырьков кислорода.

Теперь опущенная в пробирку тлеющая лучинка сразу вспыхнет.

Ржавчина ускоряет выделение кислорода из бертолетовой соли. Сама ржавчина при этом не изменяется. Она, повидимому, действует только своим прикосновением, или, как говорят, контактом.

Многие химические процессы, протекающие сами по себе очень медленно, можно ускорить, прибавляя некоторые вещества. Вещества эти сами при этом не изменяются. Они действуют своим прикосновением. Такое действие называют *контактным*, или *каталитическим* действием, или просто *катализом*.

Область каталитических явлений — очень важная и интересная глава химии. Достаточно указать на то, что, повидимому, роль катализаторов в жизни организма очень велика.

Химические процессы организма, лежащие в основе его жизнедеятельности, протекают сами по себе чрезвычайно медленно, и без присутствия в организмах катализаторов не мог бы происходить интенсивный обмен веществ, отсутствовала бы поэтому возможность поддержания жизни организма. Катализаторы, находящиеся в живых организмах, это так называемые «органические ферменты», вроде дрожжей.

При разложении бертолетовой соли получают: газ — кислород и твердое вещество — хлористый калий. соединение металла калия с хлором.

Простые и сложные вещества. Элементы

При нагревании металла — ртути в атмосфере газа — кислорода и ртуть и кислород исчезают, и вместо них появляется новое вещество — «красный порошок, который называют окисью ртути.

Мы говорим: кислород и ртуть соединились, образовав новое вещество — окись ртути.

При сильном ее нагревании мы вновь получим из нее ртуть и кислород.

Мы говорим: окись ртути разложилась на свои составные части: ртуть и кислород.

При нагревании ртути она может вновь соединиться с кислородом, но мы не можем ни нагреванием, ни каким-либо другим, вызывающим химические превращения, способом получить из ртути несколько (хотя бы два) новых веществ. То же относится и к кислороду. При его

нагревании, сжимании, пропускании через него электрических искр мы не разложим его.

Вещества, которые мы не можем разложить химическим путем, называются *простыми*.

Путем соединения простых веществ образуются *сложные*.

Правда, мы в настоящее время знаем, что есть простые вещества, которые сами по себе превращаются в другие вещества, причем из одного простого вещества получаются два других простых вещества, например, металл радий сам по себе, без всякого видимого внешнего воздействия, превращается в газы гелий и нитон. Но это явление не считают химическим превращением. Мы никакими известными нам способами не можем ни ускорить, ни остановить это превращение.

Между тем химические превращения мы можем легко ускорить нагреванием или катализатором и замедлить или остановить сильным охлаждением.

Кроме такого произвольного превращения, металл радий может подвергаться химическим превращениям. Так, он может соединяться с кислородом, образуя сложное вещество — окисел радия; он может соединяться с газом хлором, образуя сложное твердое вещество — хлористый радий. Из него мы можем получить металл радий и газ хлор — разложить сложное вещество хлористый радий на простые радий и хлор. Но дальше мы их разложить не сумеем. Химически и радий, и хлор — простые вещества.

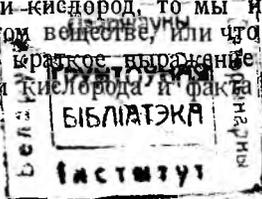
Удалось, далее, при помощи особых средств (речь об этом будет дальше) разложить некоторые простые вещества. Но способ этот иной, чем те обычные способы, при помощи которых мы можем вызвать обычные химические превращения.

Существуют вещества, — их немного, всего 92, — которые при всех бесчисленных химических превращениях остаются неизменными и лишь переходят из одного сложного вещества в другое. Это и есть простые вещества. Их соединением образуются сложные вещества. Разложением последних вновь получаются исходные простые вещества.

99,5% земной коры состоят из следующих простых веществ.

Кислород	49,88	Натрий	2,23
Кремний	25,30	Калий	0,94
Алюминий	7,26	Водород	0,32
Железо	5,08	Титан	0,21
Кальций	3,51	Углерод	0,21
Магний	2,50		99,51

При процессе соединения ртути с кислородом исчезают и ртуть и кислород, и получается новое вещество. Так как мы из этого нового вещества можем получить ртуть и кислород, то мы и говорим, что ртуть и кислород находятся в этом веществе, или что оно состоит из ртути и кислорода. Но это лишь краткое выражение факта образования этого вещества из ртути и кислорода и факта получения из него этих последних веществ.



Говоря, что в красном порошке есть ртуть и есть кислород, мы отмечаем собственно только одно: что это красное порошкообразное вещество образовалось из ртути и кислорода и что из него можно снова получить ртуть и кислород.

Утверждать, что в этом веществе есть та самая ртуть, которая обладает определенной совокупностью свойств, изученных нами при помощи наших внешних чувств, мы никак не можем.

Для того, чтобы это утверждать, мы должны были бы доказать путем опыта, что все свойства простого вещества — ртути — сохранились в ней и после того, как она, вступив во взаимодействие с кислородом, вошла в состав сложного вещества — красного порошка. Однако в этом последнем нет никаких признаков сходства с металлом — ртутью, нет в нем также никаких признаков сходства с газом — кислородом.

Поэтому мы должны сказать, что в нем нет ртути и кислорода как таковых, т. е. таких, какими мы их знаем в свободном состоянии, в виде простых веществ — ртути и кислорода.

Кислород и ртуть существуют в нем в каком-то особом состоянии. Простое вещество в том состоянии, в каком оно находится в своих соединениях с другими веществами, мы будем называть элементом.

Наше красное вещество состоит из элемента ртути и элемента кислорода; при его разложении получаются: простое вещество ртуть и простое вещество кислород; происходит переход элемента ртути в простое вещество: металл — ртуть и элемента кислорода тоже в простое вещество: газ — кислород.

Горение. Окислы. Кислоты и основания. Металлы и металлоиды

В кислороде могут гореть различные вещества. Горение состоит в том, что вещества соединяются с кислородом. Это явление соединения с кислородом сопровождается выделением света и тепла.

Горение — это химическое явление соединения веществ с кислородом, сопровождающееся выделением света и тепла.

Вещества могут гореть не только в кислороде. Например, мягкий, как воск, и белый, как серебро, металл натрий горит в кислороде. Тот же металл натрия, зажженный на воздухе, продолжает гореть в зеленовато-желтом газе — хлоре. При этом он соединяется с последним, образуя белое кристаллическое вещество — соединение натрия и хлора: хлористый натрий; это наша обыкновенная поваренная соль.

В более широком смысле этого слова горением называется всякое химическое явление, сопровождающееся выделением света и тепла.

Как мы уже упоминали, соединения простых веществ с кислородом называют окислами; явление соединения простых веществ с кислородом называют окислением.

Когда фосфор (желтовато-белое, прозрачное твердое вещество) горит в кислороде или на воздухе, он соединяется с кислородом, образуя твердое белое вещество — окисел фосфора.

Если этот окисел растворить в воде, то получается кислая на вкус жидкость. При этом окисел фосфора соединяется с водой, образуя вещество, растворимое в воде и придающее ей кислый вкус.

Это вещество называют фосфорной *кислотой*. Такие окислы, как окисел фосфора, которые, соединяясь с водой, образуют кислоты, называются *кислотными окислами* или *ангидридами* кислот.

Существует много кислот. С некоторыми из них постоянно встречаются в обыденной жизни. Кислый вкус лимонного сока зависит от присутствия в нем лимонной кислоты, в уксусе находится уксусная кислота.

Распознать кислоту можно не только по ее кислому вкусу. *Водный раствор кислоты окрашивает фиолетовую лакмусовую настойку* (раствор растительной краски лакмуса) *в красный цвет*.

Металл натрия, сгорая в кислороде, также образует соединение с последним, называемое окислом натрия.

Окисел натрия растворяется в воде, причем получается жидкость со вкусом мыла или щелочным вкусом, окрашивающая фиолетовую лакмусовую настойку *в синий цвет*.

При этом образуется соединение окисла натрия с водой, называемое *натровой щелочью* или *основанием*.

Водный раствор этого соединения обладает щелочным вкусом и окрашивает лакмус в синий цвет.

Такие окислы, которые, соединяясь с водой, образуют основания, называются *основными окислами*.

Те простые вещества, которые образуют основные окислы, называются *металлами*; те, которые дают кислотные окислы, называются *металлоидами*. Металлы обладают характерным блеском; их можно ковать и вытягивать в проволоку; они хорошо проводят электричество и тепло. У металлоидов нет металлического блеска; они плохо проводят тепло и электричество. Резкой границы между металлами и металлоидами провести нельзя: существуют металлоиды с некоторыми признаками металлов, и наоборот.

Закон сохранения материи

Когда горит свеча, она как бы исчезает, вес ее уменьшается. При горении на весах железных опилок, наоборот, наблюдается увеличение в весе. В первом случае составные части свечи — углерод и водород — дают с кислородом углекислый газ и пары воды, т. е. газообразные улетучивающиеся вещества; поэтому и происходит уменьшение веса. Во втором случае продукт соединения железа с кислородом — окисел железа — как вещество не летучее, твердое, остается на весах; поэтому и происходит увеличение веса.

Сущность явлений горения и окисления впервые вполне разъяснил Лавуазье (1774 г.). Он показал путем количественных опытов, что эти явления представляют собой процессы соединения различных веществ с кислородом. Исследуя процесс соединения ртути с кислородом при помощи весов, он доказал, что вес ртути, сложенный с весом соединившегося с ней кислорода, равен весу образовавшейся

при этом окиси ртути. Этот и другие подобные опыты привели его к выводу, что *сумма весов соединяющихся веществ равна весу образовавшегося соединения*.

Отсюда он сделал вывод, что «при всех превращениях материи — как искусственных, так и природных, ничто не создается вновь: *одно и то же количество материи существует до опыта и после него*».

Закон этот формулируют обыкновенно так: *сумма весов веществ, полученных при каком-нибудь процессе, всегда равна сумме весов тех веществ, из которых первые были получены*.

Можно еще сказать так: *при всех превращениях общий вес веществ, участвующих в превращении, не меняется*.

На основании этого обычно делают вывод: *общее количество материи (в окружающем нас доступном нашему исследованию мире) при переходе одних ее форм в другие остается постоянным*.

Открытие этого закона приписывают А. Лавуазье. Несомненно, что он самостоятельно пришел к этому важному обобщению и применил этот закон для опровержения ошибочных представлений современной ему химии.

Следует однако отметить, что еще раньше Лавуазье наш знаменитый химик, физик и поэт Михаил Васильевич Ломоносов пришел к такому же выводу. Еще в 1748 г. он, на основании своих опытов, высказал положение:

«Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где сколько прибавится материи к одному телу, столько же убавится у другого».

Дальше, когда мы будем говорить об энергии, мы еще вернемся к этому закону.

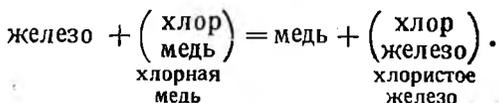
Еще о химических явлениях. Реакции замещения и реакции обменного разложения. Предмет химии. Химические знаки, формулы и уравнения.

Химические процессы разложения и соединения—это такие явления, при которых из данного числа веществ получается большее или меньшее число новых веществ.

Существуют и такие химические явления, когда из нескольких веществ получается такое же число веществ.

Если в раствор хлорной меди, вещества, представляющего собой соединение меди с известным уже нам хлором, опустить железный гвоздь, то он покроется красноватым налетом металлической меди, а в растворе получится вещество, называемое хлористым железом—соединение железа с хлором. Здесь произошло следующее.

Железо заняло место меди и вытеснило ее из хлорной меди. Чтобы понятнее было, можно это явление изобразить так:

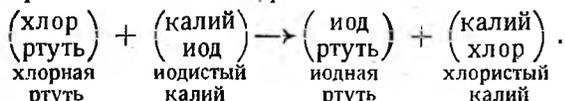


Железо становится на место меди, *замещает* или *вытесняет* медь хлорной меди. При этом из *двух* веществ, железа и хлорной меди, получаются *два* других — медь и хлористое железо. Такой процесс называется процессом (или реакцией) *замещения* или *вытеснения*.

Процессы такого рода бывают и более сложными.

Часто два или несколько сложных веществ всупают во взаимодействии друг с другом, образуя новые сложные вещества.

Например, порошок сулемы или хлорной ртути, образовавшейся путем соединения ртути с хлором, при смешении с порошком иодистого калия, — вещества, происшедшего путем соединения металла калия с иодом, — взаимодействует с ним так, что получается иодная ртуть и хлористый калий. Изобразим это так:



При таком изображении ясно, что здесь происходит. Ртуть и калий, иод и хлор обмениваются своими местами; они, не изменяясь, переходят из одного соединения в другое. Лучше еще сказать так: сложные вещества, хлорная ртуть и иодистый калий, обмениваются своими составными частями — простыми веществами, и получаются новые сложные вещества.

Дело здесь можно себе представить и так, как будто сулема разложилась на ртуть и хлор, а иодистый калий разложился на калий и иод, затем ртуть и иод соединились, образовав соединение, называемое иодной ртутью; соединением же хлора и калия получился хлористый калий. Значит, сначала произошла реакция разложения, а затем реакция соединения.

Такой процесс (такая реакция) называется двойным или обменным разложением или двойным замещением.

Химия занимается изучением веществ и их превращений друг в друга. Но не все вещества, встречающиеся в природе или искусственно изготовленные, изучаются в химии, а лишь однородные, т. е. такие, которые во всех своих частях обладают одинаковыми свойствами. Таковы, например, стекло, сахар, соль. Примером неоднородного вещества может служить гранит, состоящий из кусков минерала полевого шпата, смешанных с кусками полупрозрачного кварца и гибкими пластинками слюды.

Кроме того, химия занимается изучением тех явлений, которыми сопровождается превращение одних веществ в другие. Мы видели, что соединение фосфора и натрия с кислородом сопровождается выделением тепла и света.

Предметом химии, следовательно, является изучение однородных веществ, из которых состоят тела природы, изучение превращений веществ друг в друга и явлений, сопровождающих эти превращения.

Для того, чтобы можно было кратко изображать сложные вещества и химические превращения, обозначают простые вещества начальными буквами их латинских названий. Так, например, кислород изображают

буквой О (Oxygenium), водород — буквой Н (Hydrogenium — порождающий воду).

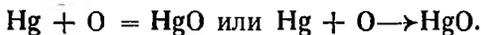
Если названия простых веществ начинаются с одной и той же буквы, то к первой букве одного из них прибавляют одну из следующих букв его названия:

Водород	Н (Hydrogenium),
Ртуть	Hg (Hydrargyrum),
Натрий	Na (Natrium),
Азот	N (Nitrogenium).

Если нужно изобразить сложное вещество, мы ставим рядом знаки простых веществ, из которых оно состоит, например, HgO — окись ртути. Процесс разложения окиси ртути на ртуть и кислород изображается так:



Обратный процесс соединения этих веществ с образованием окисла:



Под химическими знаками мы подразумеваем, как увидим дальше, не только название, но и весовые количества, в каких данное вещество вступает в соединение с другими веществами. Следовательно, краткой формулой и кратким уравнением мы при помощи этих знаков изображаем не только вещества и происходящие с ними изменения, но и количественную сторону этих изменений.

Энергия

Если тело или группа тел способны совершать работу, то мы говорим, что они обладают энергией.

Чем больше та работа, которую тело или группа тел (система) могут совершить, тем больше, говорим мы, их «запас» энергии.

Камень, лежащий на крыше, способен, падая, произвести работу, которую не может произвести тот же камень, лежащий на земле. Если я подниму камень и положу на крышу, он опять приобретает способность, падая, производить работу; опять, говорим мы, приобретает тот «запас» энергии, который у него был, когда он в первый раз лежал на крыше. Но при этом я произведу работу, на что затрачу определенное количество моего запаса энергии. Следовательно, камень вновь приобретет способность производить работу, приобретет свой запас энергии за счет затраченной мною работы, за счет моего запаса энергии.

Когда пильщики пилят дрова, то пила и дерево сильно нагреваются. Здесь теплота получается из работы пильщика. Теплота в свою очередь может превратиться в работу. Это происходит в паровых машинах.

У пильщика есть определенный запас энергии. Эту энергию он затрачивает на работу — пиление. Его работа превращается в теплоту.

Теплота в паровой машине играет роль энергии пыльщика — она здесь превращается в работу.

Поэтому мы и называем теплоту *тепловой энергией*. Она может получаться из работы и превращаться в работу.

«В мире нет ничего, кроме движущейся материи» (Ленин, Материализм и эмпириокритицизм, изд. 1931 г., стр. 144). Превращение различных форм этого движения друг в друга привело к созданию понятия энергии. «Превращение энергии рассматривается естественно-научно как объективный процесс, независимый от сознания человека и от опыта человечества, т. е. рассматривается материалистически» (Ленин, там же, стр. 222).

Энергия это та или иная форма движения материи.

«Движение материи не сводится к одному только грубому механическому движению, к простому перемещению; движение материи это также теплота и свет, электрическое и магнитное напряжение, химическое соединение и разложение, жизнь и, наконец, сознание» (Энгельс, Диалектика природы, 1930 г., стр. 123).

Тепловая энергия — это движение частиц, из которых состоит материя. Это скрытое движение частиц превращается в паровых машинах в явное движение поршня.

Явные движения пыльщика превращаются в скрытые движения частиц пыли и дерева, что мы ощущаем рукой, как нагревание пыли и дерева, появление в них теплоты.

В этом смысле мы и говорим, что здесь работа превращается в теплоту, а теплота в паровых машинах в работу (движение поршня).

Это только мы и понимаем под приведенным выше определением энергии. Понятнее все это будет дальше, когда мы займемся вопросом о строении материи.

Изучение различных явлений показало, что существует целый ряд различных форм или видов энергии.

Накаленный уголь, опущенный в газ кислород, горит — соединяется с кислородом в двуокись углерода (химическое соединение элемента углерода с элементом кислорода — обыкновенный углекислый газ).

Для того, чтобы уголь начал гореть, его нужно накаливать, т. е. нагреть до высокой температуры. Если он продолжает затем гореть в кислороде, то значит при процессе его горения откуда-то берется теплота, все время нагревающая уголь до температуры, при которой может происходить его соединение с кислородом. Иначе он охладился бы и потух.

Если уголь горит в топке паровоза, то теплота, получающаяся при горении, превращается в работу — двигает поршень и паровоз. В конечном счете работают здесь уголь и кислород. При их горении, т. е. при их химическом превращении в углекислый газ, получается теплота и, в конечном счете, — работа.

Раз они могут работать, значит в них есть запас энергии. Эта скрытая в них энергия превращается в тепловую энергию, когда они, соединяясь друг с другом, превращаются в новое вещество — углекислый газ.

Такая энергия есть во всяком веществе. Узнать, что она есть в веществе, можно только тогда, когда это вещество превращается в другое, когда, следовательно, с веществом происходит *химическое* явление. А потому этот вид энергии, скрытый в веществах и обнаруживающийся при химических явлениях, называют *химической* энергией.

При соединении углерода с кислородом в углекислый газ их химическая энергия превращается в тепловую.

Превращения химической энергии. Водород. Закон сохранения энергии. Понятие о кислоте и соли

Чтобы поближе познакомиться с превращениями химической энергии, изучим те ее превращения, которые наблюдаются при взаимодействии металла цинка с соляной кислотой. Соляная кислота — это раствор в воде хлористого водорода — соединения водорода и хлора.

Цинк растворяется в соляной кислоте; при этом из жидкости выделяется газ — водород. Соляная кислота состоит из водорода и хлора.

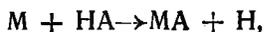
При соприкосновении ее с цинком происходит следующее превращение: получаются вещество, называемое хлористым цинком, и газ водород.

Водород легко может быть получен из соляной и серной кислот. Он содержится во всякой кислоте.

Это одно из характерных свойств кислоты — способность выделять водород при соприкосновении с некоторыми металлами (как, например, цинк или магний).

Кислотой мы называем такое водородистое соединение, которое в растворенном в воде состоянии выделяет водород при соприкосновении с некоторыми металлами, обладает кислым вкусом и окрашивает лакмус в красный цвет.

Процесс взаимодействия между металлами и кислотами вкратце можно изобразить так:



где M обозначает металл, HA — кислоту. Необходимой составной частью кислоты является водород. В различных кислотах с водородом соединены различные элементы. Например, серная кислота состоит из водорода, серы и кислорода, соляная — из водорода и хлора и т.д.

Процесс взаимодействия между металлом и кислотой состоит в том, что из кислоты выделяется водород, а его место занимает металл. При изображении этого процесса не имеют значения другие составные части кислот; поэтому их можно обозначить одной буквой A и формулу кислоты писать HA .

Продукт замещения водорода кислоты металлом называется солью.

Продукт замещения водорода соляной кислоты металлом цинком называется цинковой солью соляной кислоты.

Выделяющийся при действии цинка на соляную кислоту газ водород мы можем собрать так же, как собирали кислород.

Водород — бесцветный газ без запаха и вкуса. Плотность его по отношению к воздуху равна 0,0695, т. е. в $14\frac{1}{2}$ раз легче воздуха

и в 16 раз легче кислорода. При очень сильном охлаждении водород можно превратить в бесцветную жидкость.

Дюар впервые сгустил водород в жидкость (1898 г.), охладив его до -200° , сжав его под давлением 200 ат и быстро уменьшив давление.

Жидкий водород кипит при $-252,8^{\circ}$. При еще более низкой температуре водород затвердевает, превращается в стекловидное бесцветное твердое вещество, температура плавления которого равна -257° .

Водород, следовательно, — трудно сгущаемый газ.

Что водород очень легок, можно показать при помощи весов. На одну из чашек весов ставят вверх дном стеклянный стакан и уравновешивают его гирьками или дробью. Затем подводят под стакан стеклянную трубочку и выпускают через нее водород в стакан. Чашка весов со стаканом сейчас же поднимается.

Если бы мы поставили на весы стакан дном вниз, а отверстием вверх, то выпускаемый в стакан по трубке водород немедленно всплывал бы в воздухе, как прованское масло в воде, и таким образом уходил бы из стакана.

Поэтому же, если мы хотим перелить водород из одного стакана в другой, то должны держать оба стакана дном кверху. Стакан, в который переливают водород, держат вертикально отверстием вниз; приближают к нему второй стакан, держа его также вертикально отверстием вниз; наклоняют постепенно второй стакан, и водород перетекает из него в первый.

Наполненные водородом мыльные пузыри легко всплывают в воздухе, быстро летят вверх.

Водород не поддерживает горения: горящая лучинка или свеча гаснут в атмосфере водорода.

Водород горит в кислороде и на воздухе. Пламя его чуть синеватое, почти бесцветное. Горение водорода (в кислороде или на воздухе) — это процесс его соединения с кислородом. Продукт этого процесса — вода; если над пламенем водорода держать вверх дном холодный стакан, то он покрывается изнутри капельками воды.

При разложении воды электрическим током водорода получается вдвое больше по объему, чем кислорода.

Когда водород и кислород, соединяясь друг с другом, превращаются в воду, то скрытая в них химическая энергия превращается в тепловую; при этом получается много тепла.

Если смешать водород и кислород в отношении 2 объема к 1 объему и смесь поднести к пламени, то произойдет быстрое их соединение с образованием воды и выделением сразу большого количества тепла.

Образовавшаяся вода превратится в пар; последний расширится, затем наступит охлаждение, превращение паров в воду и быстрое сжатие. Эта быстрая смена расширения и сжатия передается воздуху. Он придет в колебательное движение, и в результате получится звук — выстрел.

Чтобы показать взрыв при соединении водорода с кислородом, выпустим смесь этих газов (полученную путем разложения воды

Электрическим током) через трубочку в водный раствор мыла. Образуются пузырьки, наполненные этой смесью. При поднесении к пузырькам зажженной лучинки происходит взрыв.

Так будет, если взять два объема водорода на один объем кислорода.

Если же разбавить смесь, прибавляя посторонний, не реагирующий ни с водородом, ни с кислородом газ, взрыв будет слабее, а при некотором определенном разбавлении взрыва не произойдет вовсе.

Когда смесь разбавлена другим газом, то выделившейся теплоте приходится нагревать не только пары образовавшейся воды, но и примешанный газ. Поэтому получается температура ниже той, при которой происходит мгновенное образование воды, и взрыва не будет.

Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода называется *гремучим газом*.

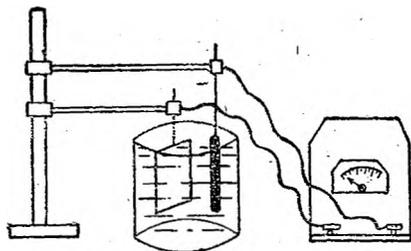


Рис. 3.

Поместим теперь в стакан с соляной кислотой термометр и бросим несколько кусочков цинка; мы сейчас же заметим, что ртуть термометра начнет подниматься, через некоторое время стакан станет горячим.

Здесь при превращении цинка и соляной кислоты в водород и хлористый цинк химическая энергия цинка и соляной кислоты превращается в тепловую.

Проведем этот процесс в цилиндре под поршнем. Тогда выделяющийся водород будет поднимать поршень.

Если мы заставим таким образом цинк и соляную кислоту, при их превращении в хлористый цинк и водород, совершать работу поднятия поршня, то теплоты получится меньше, чем при превращении тех же количеств цинка и кислоты без производства этой работы.

Следовательно, часть химической энергии цинка и соляной кислоты *превращается здесь в работу, часть — в теплоту*.

Химическая энергия цинка и соляной кислоты может еще превращаться и в электрическую энергию.

Опустим палочку цинка в раствор соляной кислоты. Верхний конец палочки обмотаем платиновой проволокой, другой конец которой прикрепим к винтику гальванометра. Затем опустим в соляную кислоту платиновую пластинку, к которой прикреплена платиновая проволока; если мы эту платиновую проволоку приложим к другому винтику гальванометра, то стрелка последнего сейчас же сильно отклонится (рис. 3).

Если мы обмотаем оба конца цинковой палочки платиновыми проволоками и соединим их с винтиками нашего гальванометра, то не будет наблюдаться сколько-нибудь заметного отклонения стрелки. Точно так же, если мы опустим в соляную кислоту две платиновые пла-

стинки и соединим их платиновыми проволоками с винтиками, то стрелка нашего гальванометра не покажет заметного отклонения. И только тогда, когда мы заменим одну из платиновых пластинок палочкой цинка, получится сильное отклонение стрелки. Платина не способна вступать в химическое взаимодействие с соляной кислотой. Цинк, наоборот, очень энергично реагирует с последней. И как только начинается взаимодействие между ними, стрелка сейчас же сильно отклоняется.

Отклонение стрелки указывает на появление электрического тока. Следовательно, при взаимодействии цинка с соляной кислотой появляется электрическая энергия. Химическая энергия цинка и кислоты превращается в электрическую — в энергию электрического тока.

Если пропускать электрический ток через тонкую проволочку, то она накалится и будет светиться. При этом электрическая энергия превращается в тепловую и световую.

При разложении воды электрическим током электрическая энергия превращается в химическую энергию кислорода и водорода.

Из 100 г воды получается 88,89 г кислорода и 11,11 г водорода.

Сумма запасов химической энергии этих количеств кислорода и водорода больше, чем запас химической энергии 100 г воды: при разложении воды током к кислороду и водороду переходит не только запас химической энергии 100 г воды, но и та часть химической энергии, которая при разложении получилась из электрической.

При соединении водорода с кислородом в воду выделяется большое количество тепла. Это значит, что часть химической энергии кислорода и водорода превращается в тепловую, и в полученных 100 г воды должно быть меньше химической энергии, чем сумма запасов ее в 88,89 г кислорода и 11,11 г водорода, из которых получены эти 100 г воды.

Понятно поэтому, что, получая кислород и водород из воды, мы должны откуда-нибудь взять это недостающее количество химической энергии. Оно и получается из электрической энергии при разложении воды электрическим током.

Если пропускать электрический ток через электромотор, то он будет вращаться и сможет произвести некоторую механическую работу. Здесь электрическая энергия будет превращаться в механическую. Если же я буду вращать мотор своей рукой, то из моей работы получится в моторе электрическая энергия.

Соединим мотор платиновыми проволоками с водой, налитой в стакан, опустив концы проволок в эту воду.

Как только я начну приводить в движение мотор, на концах опущенных в воду проволок появятся пузырьки газов кислорода и водорода; вода начнет разлагаться на кислород и водород. При этом моя работа превращается в электрическую энергию, а эта последняя в химическую (см. выше). В конце концов, значит, моя работа превращается в химическую энергию.

Я своей рукой разлагаю воду на ее составные части, и часть моей работы превращается в тот запас химической энергии кислорода

и водорода, который выделяется из них, превращаясь в тепловую энергию, когда они, соединяясь друг с другом, образуют воду.

Химическая энергия превращается в электрическую, тепловую, в механическую работу.

Эквивалентными называют такие количества разных видов энергии, за счет которых можно произвести одинаковую работу, которые могут произвести одной и той же величины работу.

Изучение явлений в доступной нашему исследованию части вселенной показало, что «при всех этих превращениях энергия не создается вновь и не исчезает бесследно».

«Энергия не исчезает и не образуется вновь: но энергия одного вида может перейти в эквивалентное количество энергии другого вида».

Это так называемый закон, или принцип сохранения энергии.

«Ничто не вечно, кроме вечно изменяющейся, вечно движущейся материи и законов ее движения и изменения» (Энгельс, Диалектика природы, 1930 г., стр. 125).

Материя вечна. Но материи неотъемлемо присуще движение. Следовательно, и оно должно быть вечным.

«Движение как таковое, как существенное проявление, как форма существования материи, неразруσιμο, подобно самой материи» (Энгельс, там же, стр. 13).

Это количественная сторона закона сохранения энергии. Здесь нет указания на превращение форм движения друг в друга, т. е. на качественную сторону закона.

Качественная сторона закона состоит в превращении различных форм энергии друг в друга.

Обращая внимание (как это обычно делают) лишь на количественную сторону этого закона, недооценивают огромное значение для исследования природы факта превращения энергии. Этот закон лучше назвать, как предлагает Энгельс, «законом превращения энергии».

При всех химических превращениях должны иметь место: закон сохранения материи и закон превращения энергии.

Первый из них был проверен в 1908 г. Ландольтом при помощи чрезвычайно точных опытов. Он взвешивал с точностью до 0,01 мг и нашел, что при опытах с массами, доходящими до 1000 г, не наблюдалось никаких изменений в весе.

Однако Эйнштейн, исходя из теории относительности, показал, что между массой и энергией существует следующее соотношение:

$$E = mc^2, \text{ или } m = \frac{E}{c^2},$$

где m — масса, E — энергия и c — скорость света.

Отсюда как будто следует, что когда тело, или система тел, так или иначе теряет некоторое количество энергии, то масса тела, или системы тел, уменьшается на величину, равную потерянной энергии, деленной на квадрат скорости света.

Если, следовательно, при какой-либо химической реакции выделяется некоторое количество тепловой энергии E , то общая масса

не остается постоянной, неизменной, как того требует закон сохранения материи, но уменьшается на величину $\frac{E}{c^2}$.

При образовании 100 г паров воды из водорода и кислорода выделяется 321 390 мал. калорий тепловой энергии или $1,35 \times 10^8$ эргов (1 мал. калория = $4,19 \times 10^7$ эргов).

Разделив это число на квадрат скорости света в сантиметрах, получим:

$$\frac{1,35 \times 10^8}{(3 \times 10^{10})^2} = 1,5 \times 10^{-8} \text{ г} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ мг.}$$

Точность же взвешиваний Ландольта доходила лишь до 10^{-2} мг, т. е. потеря в весе при образовании 100 г паров воды будет в 667 раз меньше ошибки весов Ландольта.

При наших обычных химических исследованиях точность взвешивания во всяком случае не превышает точности опытов Ландольта.

Наоборот, при процессах образования элементов (см. дальше), сопровождающихся колоссальным выделением энергии, должно происходить значительное уменьшение массы. Так, образование только 1 г гелия из водорода должно сопровождаться выделением $1,55 \times 10^{11}$ мал. калорий и уменьшением массы, равным 0,00724 г или 7,24 мг. Эта величина в 724 раза больше ошибки весов Ландольта.

Здесь, конечно, исчезновение материи является кажущимся. Здесь происходит переход материи из одной своей формы в другую.

«В мире нет ничего, кроме движущейся материи, и движущаяся материя не может двигаться иначе, как в пространстве и во времени» (Ленин, *Материализм и эмпириокритицизм*, стр. 144). Пространство и время представляют собой формы существования материи. «Разумеется, обе формы существования материи без этой материи представляют ничто, только пустое представление, абстракцию, существующую только в нашей голове» (Энгельс, *Диалектика природы*, 1930 г., стр. 107). Нельзя нюхать время и обонять пространство, так как они, как таковые, оторванные от материи — чистые, пустые абстракции, сочиненные самими людьми.

Отсюда вывод, что «пустое» пространство между телами и малейшими частицами веществ заполнено особым вида материей, названной эфиром. Отказаться от эфира — это [значит признать пустое пространство, это значит вернуться к ньютоновскому абсолютному пространству, т. е. отказаться от неотделимости пространства от материи.

Поэтому Ленин и считает эфир объективной реальностью (см. там же, стр. 214).

Эйнштейн говорит: «Всеобщая теория относительности наделяет пространство физическими свойствами; таким образом, в этом смысле эфир существует». И дальше: «Отрицать эфир — это, в конечном счете, значит принимать, что пустое пространство не имеет никаких физических свойств. С этим воззрением не согласуются основные факты механики» (Эйнштейн, *Эфир и принцип относительности*, 1922 г.).

Несомненно, что существование у так называемого «пустого» пространства физических свойств доказывает, что оно повсюду [заполнено той или иной объективной реальностью, тем или иным видом материи.

Тогда указанная выше потеря массы есть не что иное, как частичное превращение одного вида материи в другой, обычной материи в эфир. О строении того вида материи, который называли эфиром, до сих пор нельзя сказать ничего определенного. Поэтому совершенно неправильно стремление навязать диалектическому материализму теорию строения эфира Томсона, признаваемую механистами.

Каталитические явления при соединении водорода с кислородом

Если смешать в каком-нибудь сосуде водород с кислородом и оставить эту смесь стоять при обыкновенной температуре, то даже через несколько лет нельзя заметить признаков образования воды. Если смесь эту держать нагретой до 300° , то через несколько дней образуется немного воды. При 500° образование [воды происходит через несколько часов. При 600° вода образуется очень быстро, при 700° образование воды происходит почти мгновенно.

При нагревании 100 см^3 гремучего газа до 509° в течение 50 минут 15 см^3 его превращаются в воду. Если температура будет на 10° ниже, т. е. 499° , то уже надо вдвое больше времени — 100 минут, чтобы 15 см^3 из взятых 100 превратились в воду. При 489° — 200 минут и т. д.

Отсюда можно вычислить, что при обыкновенной температуре нужно огромное число лет ($1,06 \times 10^{11}$), чтобы 15 см^3 смеси превратились в воду.

При действии катализаторов (см. выше при кислороде) процесс этот и при обыкновенной температуре идет с измеримой скоростью. Если пропитать пемзу раствором хлорной платины и прокалить, то хлорная платина разложится на платину и хлор; последний улетучится, а платина в виде мельчайшего порошка останется в порах пемзы. Такая мелкораздробленная платина является прекрасным катализатором.

Внесем кусочек такой платинизированной пемзы в трубку, где над ртутью находится гремучий газ. Мы сейчас же заметим, что ртуть в трубке начнет медленно подниматься: процесс соединения водорода с кислородом ускоряется настолько, что при обыкновенной температуре протекает с измеримой скоростью (рис. 4).

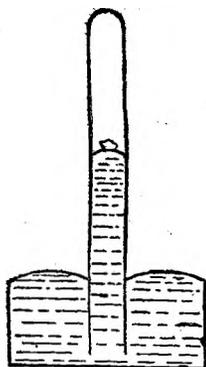


Рис. 4.

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ МАТЕРИИ

Важнейшим шагом вперед по пути развития наших представлений о материи было открытие тех законов (см. дальше), следуя которым элементы образуют соединения — сложные вещества. Открытие это повело к введению в науку учения о прерывистом строении материи, так называемого атомистического материализма, по которому материя состоит из мельчайших частичек — атомов.

Представление о прерывистом строении материи зародилось в глубокой древности. Левкипп учил, что материя состоит из отдельных

твердых, непроницаемых, бесконечно малых зерен; зерна эти плавают в пустоте. Эти зерна он называл атомами (атом — неделимый).

Атомы, пустота и движение — вот причины всего существующего, — говорил Левкипп.

Величайший философ классической древности, материалист и атомист, Демокрит учил: «Ничего не существует, кроме атомов и пустого пространства».

Все бесконечное разнообразие явлений сводится, по Демокриту, к движению атомов материи.

Объективно, независимо от нашего сознания, существует материя; она представляет собой в действительности отделенные друг от друга промежутками находящиеся в вечном движении атомы; скучиванием определенной величины и формы атомов в определенном числе и порядке образуются различные вещества и тела.

Атомы, как мы знаем теперь, могут, соединяясь друг с другом, образовать группы атомов — молекулы.

Вещества мы знаем в газообразном, жидком и твердом состояниях. Вещества в газообразном состоянии легко сжимаемы.

Поэтому мы должны считать, что образующие их молекулы находятся на очень большом сравнительно с их величиной расстоянии друг от друга.

Молекулы газа движутся прямолинейно по различным направлениям, сталкиваются друг с другом и ударяются о стенки сосуда, заключающего газ. Молекула водорода движется в среднем со скоростью 1 850 м в секунду. Молекулы кислорода движутся со скоростью 460 м в секунду.

Молекулы газа, ударяясь о стенки сосуда, заключающего газ, производят на него давление.

Если мы увеличим температуру газа, то молекулы его начнут двигаться скорее. Мы сможем наощупь узнать, что температура газа повысилась, значит, движение молекул газа мы ощущаем как теплоту.

Молекулы всякого вещества притягивают друг друга; между ними, как говорят, существует сила сцепления. Но в газах при обыкновенных условиях эта сила сцепления почти не действует. Молекулы газа находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга.

Движутся они с большой скоростью и сила удара при столкновении дает им возможность отскочить друг от друга вопреки силе сцепления.

Если мы будем сжимать газ (т. е. уменьшать занимаемый им объем) и охлаждать его, то расстояние между молекулами и быстрота их движения будут все уменьшаться. Наконец, это поведет к тому, что сила сцепления сможет действовать, и газ превратится в жидкость.

Молекулы жидкостей все же находятся в движении. Мы ведь знаем, что даже холодные жидкости испаряются. Испарение состоит в том, что отдельные молекулы жидкости вырываются из ее массы и уносятся вверх. А это может происходить только при том условии, что молекулы жидкости находятся в движении.

Молекулы жидкостей, как и молекулы газообразных веществ, движутся беспорядочно; они сталкиваются друг с другом, отскакивают

одна от другой, движутся зигзагообразно по различным направлениям.

Твердые вещества отличаются от жидкостей главным образом, тем что обладают определенной формой, изменить которую сравнительно трудно.

Это значит, что сила сцепления между молекулами твердых веществ больше, чем у жидкостей. Охлаждая жидкость, т. е. уменьшая энергию движения ее молекул, мы получаем из нее твердое вещество.

Но молекулы веществ твердых тел все же движутся.

Химические явления и превращение химической энергии в тепловую с обычной атомной точки зрения

Вещества могут состоять из отдельных *атомов* и из групп атомов — *молекул*.

Атомы притягивают друг друга, и это притяжение называют химическим средством. Несмотря на взаимное притяжение, атомы в

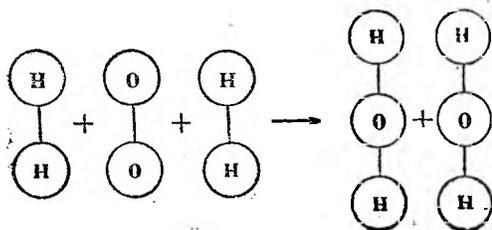


Рис. 5.

молекулах не соприкасаются друг с другом. Этому препятствует их движение. При химических процессах атомы не делятся на части, но целиком переходят из одной молекулы в другую.

Молекулы водорода, кислорода, хлора состоят из двух атомов каждая. Молекулы сложных веществ состоят из разнородных атомов, не менее, чем из двух атомов каждая. Например, молекула соединения хлора с водородом — хлористого водорода — состоит из одного атома хлора и одного атома водорода. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода.

При образовании молекулы воды из молекул водорода и кислорода происходит следующее. Молекулы водорода и кислорода распадаются на свои атомы. Затем каждый атом кислорода соединяется с двумя атомами водорода. Получаются две молекулы воды (рис. 5).

На рисунке два шарика с буквой Н внутри, соединенные проволокой, изображают молекулы водорода. Соединенные проволокой шарики с буквой О внутри — молекулы кислорода.

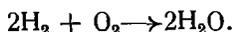
Справа две шариковых модели двух молекул воды.

Состоящую из двух атомов молекулу водорода изображают обычно H_2 ; если же написать $2H$, то это будет два отдельных атома водорода, не соединенных в молекулу. Молекулу кислорода изображают O_2 .

Две молекулы водорода: $2H_2$. Точно так же и две молекулы кислорода: $2O_2$. Вообще N молекул какого-либо вещества В, состоящих из m атомов этого вещества, изображают так: NB_m .

N молекул сложного вещества, состоящего из m атомов элемента A , n атомов элемента B и p атомов элемента C , изображают следующим образом: $NA_mB_nC_p$.

При таком способе изображения процесс образования воды мы напишем так:



Тот факт, что водород и кислород, будучи смешаны при обыкновенной температуре, не вступают в реакцию друг с другом, при высокой же температуре быстро соединяются, образуя воду, объясняется следующим образом.

Атомы кислорода, так же, как и атомы водорода, притягивают друг друга и образуют молекулы кислорода и водорода, состоящие каждая из двух атомов. Для того, чтобы атомы кислорода и водорода могли соединяться друг с другом в молекулы H_2O , молекулы водорода и кислорода должны распадаться на атомы. Значит, нужна некоторая сила, которая преодолела бы силу притяжения атомов водорода друг к другу (в молекуле водорода) и атомов кислорода в его молекуле.

Атомы в молекуле находятся все время в движении.

Чем интенсивнее это движение, тем больший запас энергии в молекуле. Эту энергию мы и называем химической.

Можно себе представить, что в молекуле, состоящей из двух атомов, оба эти атома вращаются около некоторого общего центра. От этого вращения развивается центробежная сила, стремящаяся удалить атомы друг от друга и противодействующая, следовательно, силе притяжения атомов друг к другу. Поэтому атомы в молекуле и не соприкасаются друг с другом, а находятся на некотором расстоянии один от другого.

Если мы представим себе теперь, что скорость вращения атомов увеличится, то тогда увеличится центробежная сила, преодолеет притяжение атомов друг к другу, и молекула распадется на свои атомы. Теперь, когда мы нагреваем газ, скажем, водород, то молекулы его начинают двигаться быстрее, начинают сталкиваться между собой чаще и с большей силой; эти более частые и более сильные толчки сообщают большую скорость движению атомов водорода внутри его молекулы. В результате молекула, как было выше указано, распадется на свои атомы.

При повышении температуры энергия движения молекул переходит в энергию движения атомов внутри молекулы, или в химическую энергию. Энергию движения молекул мы ощущаем как теплоту. Значит при нагревании вещества тепловая энергия переходит отчасти в химическую, при нагревании вещества увеличивается скорость движения его молекул (оно от этого становится теплее) и скорость движения атомов в молекулах, или химическая энергия молекул.

Чем больше энергия движения атомов в молекуле, тем легче, как мы видели, молекула может распадаться на свои атомы. Атомы же, не связанные в молекулу, легче могут вступать во взаимодействие

с атомами другого вещества. Значит, чем больше запас химической энергии в молекуле данного вещества, тем легче данное вещество вступает во взаимодействие с другими веществами.

Когда водород и кислород соединяются, образуя воду, то, как было уже указано, выделяется большое количество тепла.

Часть химической энергии водорода и кислорода переходит, значит, в тепловую энергию.

Дело здесь обстоит так: молекулы водорода и кислорода распадаются на отдельные атомы, и эти атомы соединяются затем в молекулы воды.

Энергия движения атомов водорода и кислорода в молекулах H_2O меньше, чем в молекулах водорода и кислорода.

Поэтому при переходе молекул кислорода и водорода в молекулы H_2O часть энергии движения их атомов оказывается лишней. Эта часть энергии движения атомов переходит в энергию движения молекул H_2O . Образовавшиеся молекулы H_2O движутся поэтому с большей скоростью, т. е., другими словами, образовавшаяся H_2O будет больше нагрета, чем H_2 и O_2 .

То, что до сих пор рассказано об атомном строении материи и о применении его к изображению химических явлений, относится не к современной химии.

В современной «электронной» химии изображение химических явлений основывается на строении атомов из электрически заряженных частичек — электронов.

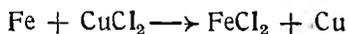
Прежняя атомная химия сводит химические процессы к соединению атомов одних веществ с атомами других в более или менее сложные группы атомов—молекулы, к разложению молекул сложных веществ на атомы веществ, входящих в их состав, к обмену молекул одних веществ с молекулами других веществ своими атомами.

При этом атомы целиком переходят из одной молекулы в другую.

Мы увидим вскоре, что новая химия вносит в это изображение химических явлений прежней химии много нового, дающего возможность объяснить целый ряд явлений, остававшихся до последнего времени непонятными.

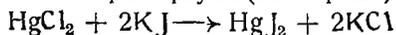
Пока попробуем изобразить на языке обычной атомной химии еще некоторые из изученных нами процессов.

Например, процесс вытеснения меди железом из хлорной меди. Хлорная медь—это продукт замещения водорода соляной кислоты HCl металлом медью — медная соль соляной кислоты. Ее формула $CuCl_2$. Если мы представим себе, что один атом меди заместил два атома водорода двух молекул соляной кислоты, то получится формула этой медной соли. При действии на нее железа:



атом железа вытесняет из медной соли атом меди, становится на его место и образует железную соль соляной кислоты — хлористое железо.

При взаимодействии хлорной ртути (см. стр. 21) с иодистым калием:



одна молекула хлорной ртути, состоящая из одного атома ртути и двух атомов хлора, обменивается своими атомами с двумя молекулами иодистого калия, состоящими каждая из атома калия и атома иода.

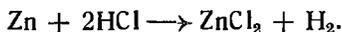
Мы видели, что явление превращения химической энергии в тепловую и тепловой в химическую вполне понятно с точки зрения прежней атомной химии. Иначе обстоит дело с превращением химической энергии в электрическую.

Так, например, при растворении цинка (см. выше, стр. 24) в соляной кислоте наблюдается сильное разогревание, т. е. превращение химической энергии цинка и кислоты в тепловую (стр. 26).

Но, как было указано в разделе о превращениях химической энергии (стр. 26), можно устроить так, чтобы при этом часть химической энергии цинка и кислоты превращалась в электрическую.

При действии на соляную кислоту HCl цинком атом последнего вступает во взаимодействие с двумя молекулами соляной кислоты, отнимает от них атомы хлора и соединяется с ними в молекулу хлористого цинка. Атомы же водорода соединяются друг с другом в молекулу водорода.

При помощи химических формул атомной химии мы изобразим этот процесс так:



Превращение химической энергии в тепловую объясняется здесь так же, как и при взаимодействии кислорода с водородом.

Ну, а как мы представим себе здесь превращение химической энергии в энергию электрического тока? В движение чего превратится здесь движение атомов молекулы хлористого водорода, т. е. ее химическая энергия?

Только что приведенное представление о сущности химических превращений не дает нам ответа на этот вопрос. И ответ этот мы получили только в самое последнее время, когда узнали, что атом — тело сложное, состоящее из еще более мелких, заряженных электричеством, частичек.

Понятие о строении атома

Атомы, химические индивидуумы, неделимые при химических процессах, представляют собой сложные системы, состоящие из еще более мелких индивидуумов.

Атом состоит из находящегося в его центре тела (ядра), обладающего положительным зарядом, вокруг которого движутся отрицательно заряженные частички — электроны.

Существует ряд элементов, атомы которых нестойки; они сами по себе разлагаются. Это атомы элемента радия и других «радиоактивных элементов».

Разложение атомов этих элементов происходит так.

Находятся ли атомы, например, радия в молекулах химических соединений с атомами других элементов или в виде простого веще-

ства — металла радия, от времени до времени некоторые из них приходят в такое неустойчивое состояние, что происходит как бы взрыв атома: он мгновенно разлагается.

Разложение это состоит в выделении так называемых альфа (α) и бета (β) — частиц. α -частицы обладают положительным зарядом. Масса каждой из них в четыре раза больше массы водородного атома. Вылетая из разрушающегося атома, α -частицы несутся со скоростью 20 000 км в секунду. β -частицы — это электроны, отрицательно заряженные частички; они несутся со скоростью (близкой к скорости света) 290 000 км в секунду.

То, что остается от разрушенного атома, образует новый атом с меньшей массой, т. е. из одного элемента образуется другой.

Это явление, несомненно, указывает на то, что атом построен из отрицательно и положительно заряженных частичек.

В 1919 г. Резерфорду удалось искусственно вызвать преобразование элементов.

Орудием послужили ему α -частицы, вылетающие из радия С (один из радиоактивных элементов).

При бомбардировке атомов азота быстро движущимися α -частицами падающая в ядро атома азота α -частица остается в этом ядре, выбрасывая из него ядро атома водорода. Атомы азота превращаются при этом в атомы одной из разновидностей кислорода (одного из изотопов кислорода — см. в конце общей части о явлениях преобразования элементов и в разделе об изотопии).

Направляя поток α -частиц на различные простые вещества, Резерфорд выбил ядра водородного атома из ядер целого ряда других элементов. Следовательно, в состав их входят ядра водородного атома.

Атом водорода состоит из ядра, обладающего положительным зарядом, равным по величине отрицательному заряду вращающегося вокруг него электрона.

Заряд электрона равен $4,774 \times 10^{-10}$ (т. е. 0,000000004774) электростатических единиц электричества (¹); это наименьший существующий в свободном состоянии отрицательный электрический заряд.

Все остальные электрические заряды представляют собой целые кратные этого заряда, т. е. они в два, в три, в n раз больше его.

Ядро атома водорода называют *протоном*. Положительный заряд протона равен по величине отрицательному заряду электрона. Протон весит $1,663 \times 10^{-24}$ г (или 0,0000000000000000000000001663 г), электрон — $8,98 \times 10^{-28}$ г (или 0,000000000000000000000000898 г). Иначе говоря, масса протона в 1 851 раз больше массы электрона (находящегося в покое). Вес атома водорода равен весу 1 852 электронов.

(¹) За единицу принимается заряд, отталкивающий равный ему заряд, находящийся от него на расстоянии 1 см, с силой, равной 1 динс. Дина есть сила, сообщающая массе 1 г ускорение, равное 1 см в секунду; другими словами, скорость массы 1 г, движущегося под действием силы 1 динсы, каждую секунду увеличивается на 1 см.

В настоящее время преобразование элементов достигается также путем бомбардировки их ядер быстро летящими протонами.

Рассмотрение факторов, от которых зависит вероятность превращения, привело к заключению, что полезное действие бомбардировки должно быть больше, если, вместо α -частиц, употреблять частицы с меньшей массой и меньшим зарядом. Масса протона в четыре раза меньше массы α -частицы, а заряд в два раза меньше ее заряда.

Поэтому в последние годы занялись устройством приборов для получения быстро летящих протонов, давая им разгон путем применения сильных электрических полей.

Действуя быстро летящими протонами на литий, Коккрофт и Уолтон вызвали его превращение. То же самое вслед за ними сделали Лейпунский и Синельников в Харьковском физико-техническом институте.

Ядро лития поглощает при этом протон и распадается на две α -частицы.

Коккрофт наблюдал выбрасывание α -частиц из ядер целого ряда элементов.

α -частица представляет собой ядро атома элемента гелия. Его считали до последнего времени состоящим из четырех протонов и двух электронов. Поэтому его положительный заряд равен по величине двойному заряду протона. Вокруг него в атоме гелия вращаются два электрона.

Ядра атомов всех остальных элементов до последнего времени считали состоящими из α -частиц (ядер атома гелия), протонов (ядер атома водорода) и электронов. В 1932 г. Чадвик открыл еще одну составную часть ядер. Это частицы, лишенные заряда. Их назвали нейтронами. Нейтрон, по Чадвику, весит $1,661 \times 10^{-24}$ г (т. е. почти столько же, сколько и атом водорода). Чадвик предполагает, что нейтрон состоит из одного протона и одного электрона. Но его масса меньше суммы масс протона и электрона: $1,661 \times 10^{-24} < (1,663 \times 10^{-24} - 8,98 \times 10^{-28})$ — меньше на 0,0012 массы водородного атома.

Отсюда можно вычислить (см. выше стр. 28 и дальше в разделе об изотопии), что при образовании нейтрона из протона и электрона должно было выделиться огромное количество энергии. А это указывает на очень прочную, тесную связь между его составными частями. Нейтрон очень мал. Его диаметр порядка 10^{-13} см. Диаметр же атома водорода, также состоящего из протона и электрона, много больше: он порядка 10^{-8} см, приблизительно в сто тысяч раз больше.

При бомбардировке бериллия α -частицами из его ядер вылетают не протоны, а нейтроны.

α -частица и здесь захватывается ядром, выбрасывая из него нейтрон. При этом бериллий превращается в углерод.

При бомбардировке бора происходит аналогичный процесс. Его ядра также захватывают попадающие в них α -частицы и выбрасывают нейтроны. Здесь замещение нейтрона α -частицей ведет к превращению бора в азот.

При действии α -частиц или протонов на ядра атомов им приходится пролетать сквозь облака электронов, окружающих ядра. Притяжение отрицательно заряженных электронов тормозит бег положительно заряженных протонов и α -частиц. Энергия последних уменьшается. Нейтроны же, не обладая зарядами, полностью доносят свою энергию до ядра, и она полностью используется на столкновение с ядром.

Когда положительно заряженные α -частица или протон налетают на ядро, то им, чтобы попасть внутрь ядра, надо преодолеть еще отталкивательное действие его положительного заряда.

Лишенные заряда нейтроны не испытывают этого рода сопротивления со стороны ядра.

Поэтому процент попадания их внутрь ядра будет много больше,

Энергия их удара очень велика. По опытам Чадвика, выбрасываемые из бериллия нейтроны выбивают из соединений азота ядра его атомов, вылетающие с огромной скоростью: 4×10^9 см в секунду.

Если нейтрон может своим ударом заставить вылететь с такой скоростью тяжелое ядро атома азота, то его кинетическая энергия должна быть очень велика.

Малые размеры, отсутствие заряда и большая кинетическая энергия делают нейтроны наилучшими снарядами для бомбардировки ядер.

Вскоре после их открытия они и были использованы для этой цели Физером. Он бомбардировал нейтронами атомы азота.

В одних случаях он наблюдал захват нейтрона ядром азота и выбрасывание α -частицы, что сопровождалось превращением азота в бор (изотоп бора — см. выше). В других случаях нейтрон не захватывался ядром, но выбивал из него α -частицу, превращая его опять таки в бор (другой изотоп бора).

Выходит, что составными частями ядер атомов являются: протоны (ядра атома водорода), нейтроны, α -частицы (ядра атома гелия) и электроны.

И α -частицы и нейтроны состоят из протонов и электронов. Значит, в конечном счете, ядра атомов и сами атомы состоят из протонов и электронов.

В 1932 г. была предложена новая модель ядра, состоящего, в конечном счете, из одних только протонов и нейтронов.

Протоны и нейтроны образуют находящиеся в ядрах α -частицы, каждая из которых состоит из двух протонов и двух нейтронов. В ядрах должны существовать и группы, состоящие из одного протона и одного нейтрона каждая (Ф. Перрэн).

2 августа 1932 г. американский физик К. Андерсон открыл существование частиц, обладающих положительным зарядом и массой, во много раз меньшей массы протона и приближающейся к массе электрона. Независимо от него английские физики П. Блэккетт и Г. Оккьялини сделали то же самое открытие, опубликованное в 1933 г.

Андерсон предполагает, что масса такой положительной частицы равна массе электрона, а заряд равен заряду протона.

Он назвал эти частицы *положительными электронами*, или *позитронами*.

К этому мнению склоняются и Блэккетт с Оккьялини.

Высказываются предположения, что протон состоит из нейтрона и позитрона (Ф. Жолио, Ж. Перрэн), что ядра атомов состоят из нейтронов и позитронов (Ж. Перрэн).

Атом электрически нейтрален. Это значит, что сумма отрицательных зарядов электронов, движущихся вокруг ядра, равна по величине положительному заряду ядра.

Мы, химики, на данном этапе развития химии имеем дело с отрицательными электронами как с частицами, служащими для соединения атомов друг с другом, и встречаемся лишь с атомами, ионами, протонами и отрицательными электронами как с химическими индивидуумами, самостоятельно взаимодействующими в тех процессах, которые мы называем химическими (см. в конце общей части).

Ни в одной из этих ролей в настоящее время мы при изучении химии не встретим ни позитронов, ни нейтронов.

Сущность химических явлений с электронной точки зрения

Атомы обычных, не радиоактивных элементов, представляют собой очень прочные системы.

Однако, при определенных условиях они могут потерять один или несколько своих электронов. Точно также атомы могут присоединить к себе один или несколько лишних электронов.

В атоме сумма отрицательных зарядов электронов равна по величине положительному заряду ядра; поэтому атом электрически нейтрален. Когда атом теряет один или несколько электронов, он уже заряжен положительно.

Когда атом присоединяет к себе один или несколько электронов, он становится отрицательно заряженным.

Атомы, потерявшие один или несколько электронов, и атомы, присоединившие один или несколько электронов, называются *ионами*. Потерявший электроны атом называют *положительным ионом*, присоединивший — *отрицательным*.

Когда атом натрия встречается с атомом хлора, то электрон атома натрия оттягивается атомом хлора; атом натрия теряет электрон, атом хлора присоединяет к себе этот электрон.

Получается положительно заряженный ион натрия и отрицательно заряженный ион хлора, которые и соединяются в молекулу хлористого натрия (рис. 6).

Сокращенно это можно изобразить так:

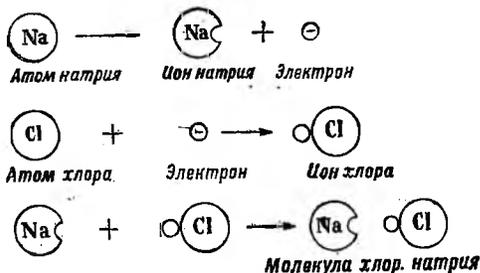
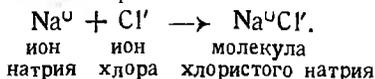


Рис. 6.]

В молекуле хлористого натрия находятся соединенными друг с другом не атомы натрия и хлора, но *их ионы*.

С этой точки зрения *сущность химических взаимодействий сводится к проявлению электрических сил, химическое сродство — к электрическому притяжению*.

В таких соединениях, как Na^+Cl^- , атомы простых веществ входят в молекулу в виде ионов.

Элементом мы должны назвать здесь ионы простого вещества, входящие в состав таких сложных веществ.

В настоящее время можно считать вполне доказанным, что молекулы таких соединений, как хлористый натрий, состоят не из атомов натрия и хлора: $\text{Na} - \text{Cl}$, но из их ионов: $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$.

Это доказано анализом строения кристаллов этих соединений при помощи рентгеновских лучей.

Эти последние такие же лучи, как и световые, только с очень малой длиной волны, около 10^{-8} см, т. е. такой же величины, как размеры атомов.

Мы знаем, что звуковая волна отражается от стены, размеры которой больше волны. Эта же волна проходит мимо малых по сравнению с ней кусков тел.

Длина световых волн измеряется десятитысячными долями миллиметра. Атомы еще меньше. В тысячу раз меньше. Атом для обычных световых волн то же самое, что небольшая пылинка для волн звука. Поэтому атом отражает, рассеивает свет в ничтожном количестве. Но для рентгеновских лучей атом — большая величина. Рентгеновские лучи должны хорошо отражаться и рассеиваться атомами.

Если мы представим себе кристалл какого-нибудь вещества построенным из его атомов, то последние должны быть в нем расположены в определенном порядке на равных расстояниях друг от друга.

Представим себе кубический кристалл. Разобьем его рядом взаимно перпендикулярных плоскостей, отстоящих друг от друга на одинаковых расстояниях, на ряд кубиков. Поместим в центры кубиков по одному атому. Получится так называемая кристаллическая решетка.

Атомы, расположенные в одной плоскости, будут действовать на рентгеновские лучи как зеркало; будут их отражать под углом, равным углу падения их. Если пучок рентгеновских лучей падает на кристалл, то от атомов, лежащих в одной плоскости, получится отраженный пучок лучей. От следующей параллельной плоскости получится также отраженный пучок. На фотографической пластинке получают от лучей пятна, расположенные в определенном порядке в зависимости от строения кристалла. По положению пятен можно определить положение отражающих плоскостей и вычислить расположение атомов в кристалле.

Оказалось прежде всего, что в кристалле хлористого натрия атомы хлора и натрия не соединены попарно в молекулы, но расположены, чередуясь на одинаковых расстояниях друг от друга (рис. 7).

Расстояние между атомами хлора и натрия в кристалле равно $2,8 \times 10^{-8}$ см.

Далее оказалось, что в кристалле находятся не атомы натрия и хлора, но их ионы.

Интенсивность рассеянных атомом рентгеновских лучей прямо пропорциональна общему числу вращающихся вокруг ядра атома электронов.

В атоме натрия 11 таких электронов, в атоме хлора — 17. Следовательно, отношение интенсивностей лучей, рассеянных атомами хлора и атомами натрия, должно быть равно 17 : 11, а оно равно 18 : 10.

Ион натрия, — его атом, потерявший один электрон, — содержит 10 электронов; ион хлора, — его атом, приобретший один электрон, — содержит 18 электронов. Поэтому отношение интенсивностей и должно равняться 18 : 10.

К такому же заключению, что кристаллы хлористого натрия и других подобных веществ состоят из ионов, пришли из изучения оптических свойств таких кристаллов, их электропроводности и теплоемкости.

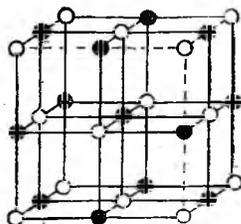


Рис. 7.

Кристаллы таких соединений, как окись металла кальция $\text{Ca}^{\text{II}}\text{O}$, окись металла магния $\text{Mg}^{\text{II}}\text{O}$ и меди $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, также состоят из ионов. Здесь ионы металлов образуются из их атомов путем отдачи каждым атомом двух электронов, ионы кислорода — путем приобретения каждым из его атомов двух электронов. Можно считать, что в молекулах таких соединений, как H^+Cl^- , также находятся ионы, а не атомы (см. дальше).

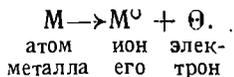
Из всего сказанного и делают вывод, что при соединении металлов с металлоидами атомы первых теряют электроны, атомы последних их приобретают. Полученные ионы металлов и металлоидов, притягиваясь друг к другу, как противоположно заряженные, образуют молекулы их соединений.

Ионы эти окружены оболочками из электронов. Эти последние своим взаимным отталкиванием препятствуют чрезмерному сближению ионов и удерживают их на определенном расстоянии друг от друга.

Металлы и металлоиды. Валентность положительная и отрицательная

Атомы металлов обладают настолько сильно выраженной способностью терять часть своих электронов, что делают это сами по себе и без помощи атомов металлоидов.

Поэтому в каждом куске металла большая или меньшая часть его атомов распадается на ионы и электроны:



На опыте показано, что «кристаллы металла лития представляют собой двойную кубическую решетку, образованную ионами лития Li^+ (его атомами, потерявшими по одному электрону каждый)... между

ними движутся оторвавшиеся от них электроны». Можно было ожидать, что электроны в металлической решетке находятся на определенных местах, чередуясь с ионами металла, как отрицательные ионы хлора в кристалле хлористого натрия.

Но такой электронной решетки не было найдено в кристаллах лития. Отсюда был сделан вывод, что вообще в кристаллах металлов существует ионная решетка, электроны же движутся между ионами (*Я. Френкель*, *Строение материи*, ч. II, стр. 93), т. е. как будто выходит, что все электроны свободны, все атомы вполне разложены на ионы и электроны.

Однако это не должно быть так. Различные металлы отличаются друг от друга своей химической активностью, т. е. способностью к химическим взаимодействиям. Чем легче атом какого-либо металла теряет свои электроны, тем легче, понятно, он будет соединяться, например, с атомом хлора, тем больше будет его способность к соединению с хлором.

Различные металлы обладают различной способностью соединяться с хлором. Следовательно, атомы их неодинаково легко теряют электроны.

Если бы в каждом куске любого металла все атомы распались на ионы и электроны, то все металлы одинаково легко соединялись бы с хлором.

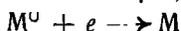
Далее, мы знаем, что при действии ультрафиолетовых лучей металлы выбрасывают электроны из своих атомов.

Различные металлы делают это с различной легкостью.

Эти факты говорят в пользу того, что не все атомы, находящиеся в куске металла, распадаются на ионы и электроны, а лишь часть, тем большая, чем активнее металл. Внутри кристаллов металла электроны движутся свободно, все время переходя от одного иона к другому. В поверхностных слоях происходит иное. Здесь электроны вырываются наружу, уходя из металла, и сейчас же, притягиваемые ионами вновь, входят в металл.

Во время этих переходов некоторые из электронов соединяются с ионами поверхностных слоев, начинают вокруг них вращаться. В то же время некоторые из электронов, вращающиеся вокруг ионов поверхностных слоев, срываются со своих орбит — переходят в состояние свободно движущихся электронов. В конечном счете, в поверхностных слоях кристаллов металла происходят одновременно эти два противоположные процесса: процесс распада атомов металла на ионы и электроны и противоположный ему процесс соединения электронов с ионами.

Так как такой обратный процесс должен существовать, то всегда часть электронов будет возвращаться в прежнее несвободное состояние. Оба противоположных процесса:



уравновешивают друг друга, что мы изображаем так: $M \rightleftharpoons M^U + e$, двумя стрелками, направленными в противоположные стороны и ука-

зывающими направление обоих этих процессов: распадаения атомов на ионы и электроны (или, вернее, ухода электронов со своих мест и перехода их в состояние свободно движущихся) и соединения электронов с ионами в атомы (т. е. закрепления свободно движущихся электронов на определенных орбитах).

Можно, конечно, предположить, что существуют такие металлы, атомы которых очень легко теряют свои электроны; настолько легко, что в куске такого металла все электроны будут находиться в свободном состоянии.

Это должно наблюдаться у наиболее химически активных металлов. Такими являются: калий, натрий, литий. Вот почему у лития найдено, что все электроны должны быть в свободном состоянии.

У других металлов только часть электронов находится в свободном состоянии, тем меньшая часть, чем менее активен металл.

Если в куске металла большая или меньшая часть электронов настолько отделена от ионов, что свободно движется, то понятно, что при взаимодействии металлов с металлоидами последние легко оттягивают к себе электроны атомов металлов.

Для того, чтобы еще глубже проникнуть в механизм процесса взаимодействия между атомами металлов и металлоидов, ознакомимся подробнее со строением атомов некоторых элементов: водорода H, газа гелия He, металла лития Li, металла натрия Na, металла кальция Ca, металла алюминия Al, металлоида углерода C (который мы знаем в виде угля, графита и алмаза), металлоидов: кремния, азота, фосфора, серы, хлора и газа аргона Ar.

Атом водорода, как мы знаем уже, состоит из протона и вращающегося вокруг него электрона. Атом гелия состоит из положительного ядра с вдвое большим, чем у протона, зарядом и двух вращающихся вокруг него электронов.

Атом лития состоит из ядра с тройным положительным зарядом и трех электронов, из которых два внутренних, подобных электронам атома гелия, третий же электрон вращается во внешней эллиптической орбите.

Схематически изобразим строение атома лития так: $\boxed{\text{ядро} \mid 2 \mid 1}$.

Атом натрия состоит из ядра с одиннадцатью положительными зарядами; вокруг ядра вращаются одиннадцать электронов: два гелиевых электрона, затем дальше этих последних от ядра группа из восьми электронов, подразделяющихся на две подгруппы: одну из двух электронов и другую из шести, и один, самый внешний, вращающийся по эллиптической орбите, электрон. Этот последний на своем пути вокруг ядра то отходит от него значительно дальше остальных электронов, то, наоборот, подходит к нему настолько близко, что проходит внутрь орбит ближе лежащих к ядру электронов — погружается (по выражению Н. Бора) в «остов» атома, состоящий из ядра и десяти электронов. Этот самый внешний электрон гораздо менее прочно связан с ядром, чем остальные.

Схема атома натрия такова: $\boxed{\text{ядро} \mid 2, 6 \mid 1}$. Подгруппы: два и шесть электронов образуют группу из восьми электронов, которая становится

внешней, когда внешний электрон атома натрия уходит прочь при образовании иона натрия.

Для химика имеют главное значение те внешние электроны, которые написаны в последней клеточке справа в схемах лития и натрия. Здесь их по одному. Это те электроны, которые уходят из атомов лития и натрия при их химических взаимодействиях, например, с атомом хлора. Затем, как увидим сейчас, имеют значение и две группы из двух и шести электронов (в сумме восемь) у таких атомов, как натрий, и также два гелиевых электрона у таких атомов, как литий, где между гелиевыми электронами и внешними нет других электронов. Схему атома натрия в еще более сокращенном виде мы изобразим так: $\boxed{\text{ядро}} \boxed{2} \boxed{8} \boxed{1}$.

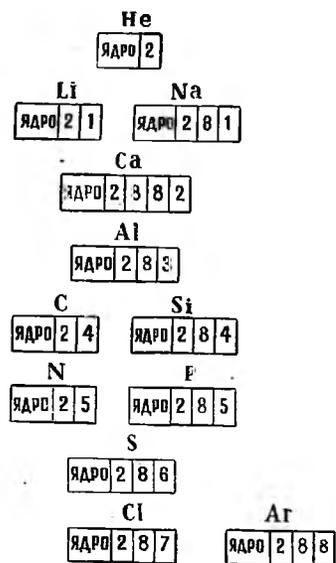


Рис. 8.

Атом металла кальция состоит из ядра с двадцатью положительными зарядами. Вокруг ядра вращаются двадцать электронов: два гелиевых электрона, затем подобная натриевой группе из восьми электронов, состоящая из двух подгрупп (два и шесть электронов), далее еще одна подобная же группа из восьми электронов (подгруппы: два и шесть) и, наконец, два самых внешних электрона.

Для химика важны самые внешние два (уходящие из атома кальция при его химических взаимодействиях) и те восемь, которые становятся самыми внешними по уходе указанных двух.

Подробная схема атома кальция будет: $\boxed{\text{ядро}} \boxed{2} \boxed{2,6} \boxed{2,6} \boxed{2}$. Сокращенные схемы: $\boxed{\text{ядро}} \boxed{2} \boxed{8} \boxed{8} \boxed{2}$ и $\boxed{\text{ядро}} \boxed{10} \boxed{8} \boxed{2}$.

Подобные же схемы остальных перечисленных выше атомов показаны на рис. 8.

Подробная схема атома газа аргона: $\boxed{\text{ядро}} \boxed{2} \boxed{2,6} \boxed{2,6}$, сокращенная: $\boxed{\text{ядро}} \boxed{10} \boxed{8}$. Здесь самые внешние электроны образуют группу из восьми электронов (с подгруппами из двух и шести). Эти восемь электронов образуют внешнюю оболочку атома. Аргон, а также и другие «благородные» газы, как неон, криптон, ксенон, все обладают такой внешней оболочкой из восьми электронов. Эти газы — химически недействительные вещества: они совершенно не вступают при обычных условиях в химические взаимодействия ни с металлами, ни с металлоидами — не образуют с ними химических соединений.

Их атомы являются такими прочными системами, что неспособны при соприкосновении с атомами металлов и металлоидов отнимать или отдавать электроны. Очевидно, внешняя оболочка из восьми электронов представляет собой в химическом смысле очень прочную систему, наиболее прочную из всех известных атомов. Атомы всех других эле-

ментов обладают оболочками, состоящими меньше, чем из восьми электронов. Из них гелий представляет собой такой же «благородный», т. е. не способный к химическим реакциям, не способный образовать химические соединения, газ. Следовательно, и такая группировка, какой является атом гелия, представляет собой такую же прочную систему, что и атомы благородных газов с восьмизлектронной внешней оболочкой. Атомы всех остальных элементов, как, например, приведенные на рис. 8, вступают более или менее легко в химическое взаимодействие друг с другом, отдавая или приобретая при этом электроны.

Все они обладают внешней оболочкой, состоящей менее чем из восьми электронов. Оболочка из восьми электронов является наиболее устойчивой. Известен закон, по которому любая малоустойчивая, малопрочная система стремится всегда перейти в наиболее устойчивую. Поэтому физик Коссель предположил, что *атомы всех элементов стремятся* при подходящих условиях (во время химических взаимодействий) *перейти в наиболее прочную систему, т. е. образовать внешнюю оболочку из восьми электронов.*

Что для этого надо сделать атому натрия? Отдать один внешний электрон. Тогда получается положительный ион натрия с внешней оболочкой из восьми электронов. И действительно, атом металла натрия при взаимодействии с атомами металлоидов очень легко отдает этот один свой внешний электрон, образуя ион Na^+ .

Атом металла кальция должен отдать два внешних электрона, чтобы получить прочную оболочку из восьми внешних электронов. При этом образуется ион кальция Ca^{++} , т. е. его атом, потерявший два электрона и поэтому обладающий двумя такой величины положительными зарядами, каким обладает ион натрия.

Обладающее двадцатью положительными зарядами ядро атома кальция удерживает вокруг себя двадцать электронов: $10 + 8\frac{1}{2} + 2$ (внешних).

Потерять один электрон атому кальция сравнительно легко. Потерять второй электрон уже труднее, так как при уходе первого образуется один лишний положительный заряд, который притягивает оставшийся внешний электрон с большей силой, чем тогда, когда был еще в атоме первый внешний электрон. Поэтому атом кальция труднее теряет при химических взаимодействиях свои *два* внешние электрона, чем атом натрия свой *один*. Поэтому металл кальций и является менее химически активным, менее способным к химическим реакциям, чем натрий.

Чтобы образовать внешнюю оболочку из восьми электронов, атом натрия мог бы вместо потери одного внешнего электрона приобрести семь электронов. Но, понятно, положительному его ядру с одиннадцатью положительными зарядами, нагруженному уже одиннадцатью электронами, совсем трудно было бы еще приобрести семь электронов и удерживать эти семь лишних электронов. Поэтому атом натрия при всех своих химических взаимодействиях только теряет *один* внешний электрон и никогда не присоединяет к себе электронов. Атом кальция

также только теряет свои два внешних электрона, хотя теряет их уже не так легко, как атом натрия свой один.

Атом натрия, теряющий один свой электрон, называют *одновалентным*; атом кальция, теряющий два электрона, — *двувалентным*.

Эти внешние, отдаваемые атомом при химических взаимодействиях, электроны называют *валентными* электронами.

Металл литий должен так же, как и натрий, отдавать при химических взаимодействиях свой валентный электрон, образуя ион Li^+ с внешней оболочкой из двух электронов, как у прочной системы атома гелия. Атом алюминия будет отдавать *три* электрона. Он *трехвалентен*. Отдает он их, конечно, труднее, чем атом кальция свои два. Поэтому он — менее резко выраженный по химическим свойствам металл, чем кальций. Но он все таки еще металл. Его атому все же легче отдать свои три валентных электрона, чем приобрести целых пять лишних (до восьми).

В атоме углерода мы встречаем уже четыре валентных электрона; чтобы образовать прочную внешнюю оболочку из восьми электронов, ему надо приобрести еще четыре электрона. Чтобы получить также прочную гелиевую группировку, ему надо отдать опять таки четыре электрона.

Очевидно, атом углерода почти с равной степенью легкости или трудности будет отдавать и приобретать электроны; т. е. он как будто не должен быть ни металлом, ни металлоидом.

Атом углерода, между прочим, вообще так симметрично построен (Н. Бор), что является очень прочной системой, с большим трудом как отдающей, так и воспринимающей электроны, т. е. он должен быть химически мало активным и как металл и как металлоид. Его химические свойства указывают на то, что он все же является металлоидом, хотя и мало активным химически.

В тех случаях, когда его атом отдает или приобретает электроны, он отдает четыре и приобретает четыре.

Но в большинстве своих соединений он не находится в виде таких ионов, как другие элементы — металлы и металлоиды. О том, каким образом он в этих случаях соединяется с атомами других элементов, будет речь дальше.

Пока для нас важно то, что бывают случаи, когда атом углерода отдает свои электроны и когда приобретает. При этом он отдает четыре и приобретает четыре.

Углерод дает соединение с металлом алюминием — карбид алюминия Al_4C_3 . В этом соединении, можно думать, атомы алюминия отдают свои электроны атомам углерода, так как алюминий — хорошо выраженный металл, сравнительно легко вообще отдающий электроны.

Можно считать углерод в этом соединении отрицательным ионом — атомом, присоединившим четыре электрона: $\text{Al}_4^+\text{C}^{3-}_3$.

Углерод при соприкосновении порошка угля с похожим на хлор зелено-желтоватым газом фтором легко соединяется с последним, образуя CF_4 , фтористый углерод. Атом фтора

ядро	2	7
------	---	---

 никогда не теряет

свои семь валентных электронов. Он лишь очень жадно присоединяет к себе один электрон. Он является поэтому наиболее резко выраженным металлоидом из всех известных нам металлоидов. Несомненно, что при соединении с атомом углерода атомы фтора отнимают у последних валентные электроны, причем полученный ион C^4_4 — его атом, потерявший четыре электрона, удерживает в молекуле фтористого углерода своими четырьмя положительными зарядами четыре отрицательных иона фтора (четыре его атома, приобретших каждый по одному электрону): $C^4_4F_4$.

Атом углерода или *отдает четыре своих валентных электрона, или присоединяет к ним еще четыре электрона.*

Атомы азота и фосфора имеют по пяти валентных электронов. Для образования внешней оболочки из восьми электронов они могут приобрести по три электрона, образуя отрицательные ионы N''' и P''' . Они трехвалентны. Валентность здесь — способность приобретать электроны. При этом образуются отрицательные ионы. *Валентность здесь отрицательная. У металлов валентность положительная.* Атом азота может также потерять пять своих валентных электронов, образуя гелиоподобную систему положительного иона

N^5_0 , обладающего пятью положительными зарядами. Атом фосфора, теряя пять электронов, образует систему с внешней восьмизлектронной оболочкой, положительный ион P^5_0 . Естественно по предыдущему ожидать, что атомы N и P значительно легче будут присоединять, чем терять электроны, т. е. будут металлоидами, причем атом азота должен труднее терять электроны, чем атом фосфора. Это потому, что у него между валентными электронами и ядром находятся всего два электрона, у фосфора же — десять. Эти промежуточные электроны отталкивают собой валентные электроны. Отталкивание будет больше в атоме фосфора. Поэтому он будет легче отдавать свои валентные электроны, чем атом N. По той же причине атом азота должен присоединять к себе еще три электрона легче, чем атом фосфора. Азот будет более резко выраженным металлоидом, чем фосфор. Положительная валентность атомов N и P будет сравнительно слабо выражена, отрицательная же хорошо. Атом серы, имеющий шесть валентных электронов, для образования восьмизлектронной внешней оболочки должен приобрести еще только два электрона, т. е. меньше, чем атом фосфора.

Поэтому он приобретает их легче, а отдает свои шесть валентных электронов труднее. Сера является достаточно хорошо выраженным металлоидом. Атом хлора очень жадно притягивает один валентный электрон (для образования восьмизлектронной оболочки) и с трудом отдает свои семь валентных электронов. Хлор принадлежит к группе наиболее резко выраженных металлоидов.

Атомы фосфора, серы, хлора, хотя и с трудом (легче всего атом P, труднее всего из них трех — хлора), но все же могут отдавать свои валентные электроны тем атомам, которые легко приобретают электроны

Например, все они при соединении с кислородом отдают его атомам свои валентные электроны. Затем атомы фосфора и серы, соединяясь с атомами хлора, отдают им свои валентные электроны и т. д.

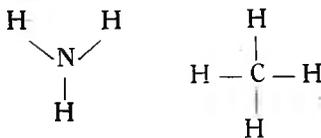
Атомы настоящих металлов только отдают свои валентные электроны при химических взаимодействиях, обладают только положительной валентностью. Атомы таких металлоидов, как фтор и кислород, только приобретают электроны. Атомы остальных металлоидов приобретают и отдают электроны, обладают и отрицательной и положительной валентностью. Тем легче приобретают, чем больше их атомы содержат валентных электронов.

Сопоставляя все вышесказанное, мы получим следующую таблицу:

Валентность	Li и Na	Ca	Al	C	N и P	S	Cl
Положительная	1	2	3	4	5	6	7
Отрицательная	0	0	0	4	3	2	1
Сумма	—	—	—	8	8	8	8

У тех элементов, которые обладают и положительной и отрицательной валентностью, числа, показывающие величину той и другой, — коэффициенты валентности — дают в сумме число 8. Это понятно из вышесказанного. У фосфора, например, пять валентных электронов. Чтобы образовать восьмизлектронную оболочку, он должен приобрести три электрона (8—5). Или он должен потерять пять электронов (8—3). Сумма: 8—5+8—3=8.

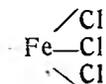
То свойство элементов, которое называют валентностью, было известно давно. Давно уже знали, что атомы, например, Cl, Na, O, S, N, C и Ca, соединяются с водородом так: H—Cl, Na—H; H—O—H, H—S—H; H—Ca—H



Хлор с водородом—атом на атом. Атомы хлора и водорода в этом отношении равноценны, равнозначны или эквивалентны друг другу. Хлор — *одновалентный* элемент, так как один его атом соединяется с одним атомом водорода, натрий — также. Кислород и сера двувалентны: один атом каждого из этих элементов соединяется с двумя атомами водорода. Также двувалентен кальций. Азот — трехвалентен. Углерод — четырехвалентен.

Валентность элемента можно определять не только по его соединению с водородом, но и по его соединению с другим элементом, валентность которого известна.

Например, известно соединение железа с хлором состава:

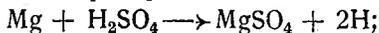


Хлор — одновалентен. Следовательно, железо — трехвалентно. Обратно, зная валентность железа, мы по упомянутому соединению могли бы установить валентность хлора.

Если атом какого-нибудь металла, например, натрия, соединяется с одним атомом водорода, то, действуя на какую-нибудь кислоту, например, серную, и вытесняя из нее водород, он каждым своим атомом вытеснит один атом водорода, т. е. *замещение* пойдет также атом на атом.

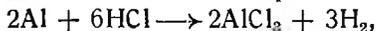
Поэтому по вытеснению атомом элемента атомов водорода можно также судить о валентности.

Один атом магния, например, вытесняет два атома водорода:



следовательно, он двухвалентен.

Если один атом алюминия вытесняет три атома водорода:



то он, значит, трехвалентен.

Определяем мы величину валентности или коэффициент валентности *прямым* путем — по соединениям элемента с водородом или по *замещению* им водорода, или *косвенным* путем: по соединениям данного элемента с таким элементом, валентность которого мы знаем по его соединению с водородом или по замещению им водорода.

На языке обычной атомной химии *валентностью атома* называется его способность соединяться с определенным числом атомов водорода (либо другого одновалентного элемента) или замещать собой определенное число атомов водорода (либо другого одновалентного элемента).

Было замечено, что некоторые элементы в соединениях своих с водородом и кислородом обладают различной величиной валентности. Например, азот в соединениях с водородом трехвалентен: NH_3 . В кислородных соединениях азот бывает также трехвалентным: N_2O_3 . Здесь два атома трехвалентного азота, обладающие вместе шестью единицами валентности, соединены с тремя атомами кислорода, обладающими вместе тоже шестью единицами валентности.

Но азот в соединениях с кислородом может быть пятивалентным:



Это свойство, встречающееся и у других элементов, было названо *переменной* валентностью. Азот не может быть больше, чем пятивалентным по отношению к кислороду. Это его *наибольшая, максимальная* валентность по кислороду. Сумма коэффициента валентности по водороду и коэффициента максимальной валентности по кислороду всегда равна восьми.

Мы видели выше, в чем тут дело.

Для металлоидов валентность по кислороду — это положительная валентность; валентность по водороду — отрицательная валентность.

Для металлов же валентность по водороду — валентность положительная.

Атом водорода при соединении с атомами металлоидов теряет свой валентный электрон; при соединении же с атомами металлов приобретает от них один электрон.

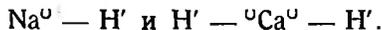
Он обладает и положительной и отрицательной валентностью. Но сумма их коэффициентов здесь равна двум, а не восьми. Этим атом водорода отличается от атомов других элементов с двоякой валентностью.

Это понятно. Ведь это атом, строение которого наиболее просто. Это соединение одного протона (положительного электрона) с одним электроном (отрицательным).

В таких водородных соединениях, как HCl и H₂O, существуют положительные ионы водорода:



В таких, как NaN и CaH₂, находятся отрицательные ионы водорода:

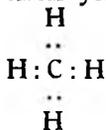


Однако у атома водорода преобладает способность отдавать электрон — резко выражена положительная валентность.

Атом его более похож в этом отношении на атомы металлов, чем на атомы металлоидов.

Атом углерода, как было выше указано, отдает и приобретает электроны с большим трудом. Поэтому считают, что при соединении с атомами водорода он не оттягивает от последних электроны так, как атом хлора.

Дело здесь обстоит несколько иначе. По одной из гипотез, валентные электроны атома углерода и валентные электроны атомов водорода становятся попарно между атомом углерода и атомами водорода:



Считают, что здесь углерод и водород не проявляют ни положительной, ни отрицательной валентности. Об этой особой валентности углерода и водорода в подобных соединениях речь будет дальше.

Диаметры ⁽¹⁾ (по данным Гольдшмидта и Паулинга)	C	Na	Ca	Cl
Атома	1,54	3,72	3,92	2,16
Отрицательного иона	—	—	—	3,62
Положительного иона	—	1,96	2,12	—

⁽¹⁾ Диаметры выражены здесь в ангстремах. Ангстрем (Å) равняется 10⁻⁸ см.

Правило Авогадро-Ампера. Понятие об определении относительных молекулярных и атомных весов. Граммолекула. Объем граммолекулы газообразных веществ. Грамматом. Граммийон

Возьмем литр водорода и литр кислорода, при одной и той же температуре и при одном и том же давлении и взвесим их. Мы найдем, что кислород круглым числом в 16 раз тяжелее водорода.

Можно это объяснить двояко. Можно, во-первых, предположить, что молекулы водорода и кислорода обладают одинаковым весом, но что в литре кислорода в 16 раз больше молекул, чем в литре водорода.

Во-вторых, можно считать, что молекула кислорода в 16 раз тяжелее молекулы водорода, число же молекул в литре водорода равно числу молекул в литре кислорода (при одной и той же температуре и одном и том же давлении).

Из физики нам известны два закона, управляющие газами: закон Бойля-Мариотта, по которому объем газа обратно пропорционален давлению, и закон Гей-Люссака, который можно выразить так:

Если нагреть какой-либо газ на 1°C , то он займет больший объем, больший на одну двести семьдесят третью часть того объема, который он занимал при 0° . При охлаждении на 1° происходит уменьшение объема на $\frac{1}{273}$ часть того объема, который он занимает при 0° .

Если же нагревать газ, не давая ему расширяться, то увеличится его давление при нагревании на 1° на $\frac{1}{273}$ часть того давления, которое у него было при 0° ; при охлаждении на 1° происходит уменьшение давления на $\frac{1}{273}$ часть давления при 0° .

Все газы, независимо от их химической природы, подчиняются этим законам.

Значит, и строение газов должно быть одинаковым. В чем же будет выражаться эта одинаковость строения?

В том, что в равных объемах газов, при одной и той же температуре и одном и том же давлении, будет в каждом одно и то же число молекул.

Если это так, то молекулы различных газов должны обладать различными весами; молекула кислорода, например, должна весить в 16 раз больше, чем молекула водорода.

Это предположение о равном числе молекул в одинаковых объемах двух газов при одной и той же температуре и одном и том же давлении было высказано в 1811 г. итальянским ученым Авогадро и затем, независимо от него, в 1814 г. французским ученым Ампером.

Это предположение носит название *правила Авогадро—Ампера*.

Значит, пользуясь этим правилом, мы можем вычислить, во сколько раз молекула кислорода или другого какого-либо газа весит больше молекулы водорода.

Чтобы узнать, во сколько раз молекула кислорода тяжелее одного атома водорода, надо знать, из скольких атомов состоит молекула водорода. Молекула кислорода в 16 раз тяжелее молекулы водорода. Положим, последняя состоит из двух атомов. Тогда она вдвое тяжелее

одного атома водорода. Молекула же кислорода в 32 раза тяжелее одного атома водорода.

Представим себе такие маленькие весы, что на них можно взвешивать отдельные молекулы и атомы. Положим на одну чашку таких весов молекулу кислорода; чтобы ее уравновесить, на другую чашку весов надо положить 16 молекул водорода, состоящих из двух атомов каждая, или 32 отдельных атома водорода.

Примем вес атома водорода за единицу. Тогда вес молекулы водорода равен 2 водородным единицам, молекула же кислорода весит 32 водородных единицы. Веса молекул и атомов в водородных единицах называют *относительными молекулярными и атомными весами* (отнесенными к водороду, вес атома которого принят за единицу).

Если же определять веса атомов и молекул, не относя их к весу какого-либо атома, принятого за единицу, но в обычных весовых единицах — граммах, то это будут абсолютные веса атомов и молекул. Говорить о способах определения абсолютных атомных весов мы в нашем кратком курсе не можем за недостатком места.

Мы видим, что, на основании правила Авогадро, можно определять вес молекул газов в водородных единицах, взвешивая непосредственно не отдельные молекулы, но равные объемы газов, содержащие по одинаковому числу молекул. Надо для этого только знать, сколько атомов в молекуле водорода.

Опыт показывает, что из *одного* объема газа водорода и одного объема газа хлора получаются *два* таких же объема газообразного хлористого водорода. В равных объемах водорода и хлора при одинаковых температуре и давлении должно быть по одинаковому числу молекул: положим n молекул водорода и n хлора. Положим, что молекула водорода состоит из одного атома и молекула хлора также из одного. Простейшая возможная молекула хлористого водорода при таких условиях может состоять из одного атома водорода и одного атома хлора. Из n атомов водорода и n хлора получится n таких молекул HCl . По правилу Авогадро, эти n молекул должны занять объем, равный взятому объему водорода или хлора. А на опыте получаются два таких объема HCl . Значит, в них $2n$ молекул HCl . Отсюда ясно, что молекулы водорода и хлора не могут состоять из одного атома каждая. По меньшей мере они должны содержать по 2 атома. Тогда $2n$ атомов водорода n молекул H_2 , соединяясь один на один с $2n$ атомами хлора n молекул Cl_2 , дадут $2n$ молекул HCl .

Итак, примем, что молекула водорода состоит из двух атомов. Тогда молекула кислорода весит 32 водородных единицы. Точно также можно определить вес молекулы любого простого или сложного вещества в газо- или парообразном состоянии. Оказалось, что молекула паров воды весит 18 водородных единиц.

Теперь, при разложении воды электрическим током получаются: один объем кислорода и два объема водорода. Если их смешать и поджечь, то они со взрывом соединяются целиком, без остатка, образуя воду. Если взять больше водорода, то часть останется; если взять больше кислорода, то часть его не вступит в соединение. Кислород и

водород, образуя воду, всегда соединяются в отношении одного объема первого и двух объемов второго. Так как кислород в 16 раз тяжелее водорода, то один объем кислорода весит в 8 раз больше двух таких же объемов водорода. По весу соединение этих газов происходит в отношении 8 весовых частей кислорода и 1 весовой части водорода.

Значит, в 9 весовых частях воды находятся 8 весовых частей кислорода и 1 весовая часть водорода. В 18 весовых частях — 16 кислорода и 2 весовых части водорода.

Молекула воды весит 18 водородных единиц. Она должна состоять из 16 водородных единиц кислорода и 2 водородных единиц водорода.

2 водородных единицы водорода — это 2 его атома. 16 водородных единиц кислорода могут быть весом одного его атома, или двух, или четырех. Если вес атома кислорода 16, то, значит, в молекуле воды один его атом. Ее формула H_2O . Если вес атома кислорода 8, то в молекуле воды 2 его атома: H_2O_2 и т. д.

Как узнать вес атома кислорода?

Определим веса молекул в водородных единицах для ряда соединений кислорода с различными веществами. Определим также количества кислорода (в водородных единицах), содержащиеся в молекулах этих веществ. Получим следующую таблицу:

Названия соединений кислорода	Молекулярные их веса	Весовое количество кислорода, содержащееся в молекулярном весе этих его соединений
Водяной пар	18	16
Углекислый газ	44	32
Окись углерода	28	16
Сернистый газ	64	32
Трехокись серы	80	48
Трехокись мышьяка	396	96
Пятиокись фосфора	284	160

Наименьшее весовое количество кислорода, содержащееся в молекулярных весах, приведенных в таблице соединений, равно 16. Затем все остальные его количества в молекулах этих его соединений являются целыми кратными 16.

$$32 = 16 \times 2$$

$$96 = 16 \times 6$$

$$48 = 16 \times 3$$

$$160 = 16 \times 10$$

Значит, 16 есть такое весовое количество кислорода, меньше которого не встречается в молекулярных весах его различных газообразных соединений, — это то весовое количество, которое, не делясь, переходит при химических реакциях из одной молекулы в другую. Кислород входит в молекулярные веса различных соединений или этим количеством или его целыми кратными. Отсюда вывод, что атомный вес

кислорода равен 16, что атом кислорода в 16 раз тяжелее атома водорода.

В нижеследующей таблице приведены веса молекул различных газов в водородных единицах, их молекулярные веса:

Водород	H_2	2
Азот	N_2	28
Кислород	O_2	32
Хлор	Cl_2	71
Углекислый газ	CO_2	44
Хлористый водород	HCl	36,5
Аммиак	NH_3	17

Представим себе теперь равные объемы этих газов при одной и той же температуре и одном и том же давлении. Пусть эти объемы будут такой величины, что вес водорода, занимающего один из этих объемов, будет равен 2 г. Тогда вес азота, занимающего другой из этих объемов, будет равен 28 г, так как азот в 14 раз тяжелее водорода; вес кислорода, занимающего третий из этих объемов, будет равен 32 г, и т. д.

Как видно из сравнения с таблицей, 2 г водорода, 28 г азота, 32 г кислорода, 71 г хлора, 44 г углекислого газа и т. д. представляют собой молекулярные веса этих веществ в граммах или их *граммолекулярные веса*.

Мы можем, следовательно, сказать, что *граммолекулярные веса веществ в газообразном состоянии (как простых, так и сложных) занимают одинаковые объемы при одинаковых условиях давления и температуры*.

Измерения показали, что при 0° и 760 мм давления объем, занимаемый граммолекулярным весом, или *объем граммолекулы, равен 22,4 л*.

Если мы теперь знаем вес какого-либо объема данного газообразного вещества, измеренного при 0° и 760 мм, то мы можем вычислить его молекулярный вес, рассчитав, сколько будут весить при 0° и 760 мм 22,4 л этого газа.

Например, вес литра кислорода при 0° и 760 мм давления равен 1,429 г. Чему равен молекулярный вес кислорода?

$$\frac{1 \text{ л весит } 1,429 \text{ г}}{22,4 \text{ » » } M} \\ M = 22,4 \times 1,429 = 32 \text{ г}$$

Следовательно 32 — это молекулярный вес кислорода. Атомный вес, взятый в граммах, называют *грамм-атомным* весом, или просто *грамм-атомом*. Вес иона в граммах — *грамм-ионным* весом или *грамм-ионом*.

Вес атома водорода больше веса его положительного иона H^+ и меньше веса его отрицательного иона H^- . Но эта разница в их весах чрезвычайно мала в сравнении с точностью определения относительных весов атомов.

В самом деле, вес электрона составляет $1/1852$ часть веса атома водорода. Значит вес H^+ -иона на такую величину меньше веса атома H,

вес Н' на такую же величину больше веса атома водорода. Даже для атома Н это ничтожная величина.

Еще меньше разница для более тяжелых атомов. Например, вес Na^0 на 0,000023 части веса атома натрия меньше веса последнего. При наших обычных вычислениях вес грамм-иона можно считать равным весу грамм-атома.

Число молекул в грамммолекуле (так называемое число Авогадро N) равно $6,06 \times 10^{23}$.

Представим себе, что в 22,4 л при 0° и 760 мм находится грамммолекула газа, молекулы которого состоят из одного атома каждая.

Тогда грамммолекула будет в то же время и грамм-атомом, и число атомов в грамм-атоме также будет равно: $6,06 \times 10^{23}$.

Если грамммолекула или грамм-атом газа превратятся в жидкое состояние, то число молекул в грамммолекуле или число атомов в грамм-атоме останется тем же, т. е. $6,06 \times 10^{23}$. То же будет при превращении в твердое состояние. Число молекул в грамммолекуле и число атомов в грамм-атоме всегда равно:

$$N = 6,06 \times 10^{23}.$$

Зная величину N , мы можем вычислять абсолютные атомные веса. Деля вес грамм-атома водорода на число атомов в грамм-атоме

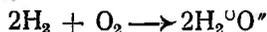
$$\frac{1,00778}{6,06 \times 10^{23}} = 1,663 \times 10^{-24} \text{ г},$$

мы получим вес атома водорода в граммах. Вес молекулы водорода будет вдвое больше, вес атома кислорода круглым числом в 16 раз больше.

Химические знаки, формулы, уравнения и атомные веса.

Химические уравнения и превращение химической энергии в тепловую

Если мы под знаком химического элемента Н, О, Na, N и т. д. будем подразумевать не только название данного элемента, но и величину его атомного веса, тогда наши краткие формулы, изображающие сложные вещества, и наши уравнения, вкратце изображающие химические процессы, будут полны еще большего содержания. Так, например, уравнение образования воды



мы можем прочесть так: две молекулы водорода, состоящие каждая из двух атомов, и молекула кислорода, состоящая из двух атомов, дают две молекулы воды, состоящие каждая из двух ионов водорода и одного иона кислорода.

При этом процессе, очевидно, молекулы водорода и молекулы кислорода распадаются на составляющие их атомы; затем атомы водорода отдают свои электроны ионам кислорода; образовавшиеся ионы водорода H^+ и ионы кислорода O^- притягиваются друг к другу как обладающие противоположными зарядами и дают молекулы воды.

Двузарядный ион кислорода притягивает два однозарядных иона водорода.

Далее, наше уравнение читается еще так: две молекулы водорода, всякие 4 водородных единицы, и молекула кислорода, всякая 32 водородных единицы, дают две молекулы воды; вес их равен $2 \times 18 = 36$ водородных единиц. Или, короче, 4 весовых части водорода и 32 весовых части кислорода дают 36 весовых частей воды.

Если будем считать граммами, то скажем: 4 г водорода и 32 г кислорода дают 36 г воды.

Или еще: две грамммолекулы водорода и одна грамммолекула кислорода дают две грамммолекулы воды или паров воды, если процесс идет при такой температуре, при которой вся полученная вода остается в парообразном состоянии.

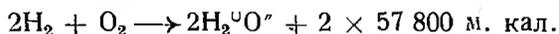
Грамммолекулы газообразных веществ занимают при одной и той же температуре и одном и том же давлении одинаковые объемы.

Значит, мы можем прочесть наше уравнение еще и так: два объема водорода и один объем кислорода дают два объема паров воды.

Но химические процессы сопровождаются еще превращением химической энергии в тепловую. Это также должно быть выражено в наших кратких изображениях химических процессов.

При образовании воды из кислорода и водорода часть химической энергии первых превращается в тепловую. При образовании воды выделяется теплота. На каждый грамм образовавшихся паров воды выделяется 3 227 малых калорий⁽¹⁾ тепла. На 18 г или одну грамммолекулу выделяется 57 800 калорий.

Полное изображение процесса образования паров воды с учетом выделяющейся энергии будет:



Читать его нужно так: две грамммолекулы водорода (или 4 г) и одна грамммолекула кислорода (32 г его) дают две грамммолекулы паров воды (36 г), причем выделяется $2 \times 57\,800$ калорий тепла. Значит, в двух грамммолекулах паров воды (в 36 г) менее химической энергии, чем в двух грамммолекулах водорода (4 г) и одной грамммолекуле кислорода (32 г), меньше на количество, эквивалентное $2 \times 57\,800$ м. кал. тепловой энергии.

В грамммолекуле любого вещества находится $6,06 \times 10^{23}$ молекул. Если мы разделим 57 800 кал. на это число, то получим количество тепла, выделяемое на одну молекулу воды. Это будет: $9,54 \times 10^{-20}$ кал. Следовательно, в двух молекулах воды меньше химической энергии, чем в двух молекулах водорода и одной кислорода, на количество, эквивалентное этому числу калорий тепловой энергии.

(1) За единицу при измерении количества тепла принимается то количество тепла, которое необходимо затратить, чтобы нагреть 1 г чистой воды на 1° С. Эта единица количества тепла называется малой калорией. Точнее, малой калорией называют такое количество тепла, которое необходимо, чтобы нагреть 1 г воды от 14,5 до 15,5° С. В тысячу раз большее количество тепла называют большой калорией, или кило-калорией.

Как вычисляется формула какого-либо соединения

Положим, мы хотим установить формулу окиси ртути, зная, что она состоит из ртути и кислорода и что атомный вес ртути Hg равен 200, а атомный вес кислорода 16.

Возьмем 2 г окиси ртути и будем ее нагревать в стеклянной трубке, пока не уйдет весь кислород и в трубке останется только ртуть. По охлаждению взвесим ртуть. Окажется, что она весит 1,8519 г. Вес ушедшего кислорода равен $2 - 1,8519 = 0,1481$ г.

Значит, в окиси ртути на 0,1481 г кислорода приходится 1,8519 г ртути.

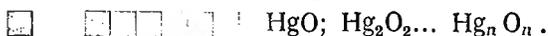
Рассчитаем, сколько ртути придется на 16 весовых частей кислорода, т. е. на один его атом.

На 0,1481 часть кислорода приходится 1,8519 части ртути.

$$16 \text{ ————— } X; \quad X = 200.$$

Значит, на один атом кислорода в молекуле окиси ртути приходится один атом последней.

Следовательно, молекула ее может состоять из одного атома O и одного атома Hg; $2O$ и $2Hg$... вообще из nO и nHg :



Простейшая формула будет HgO . (1)

Вычислим еще формулу бертолетовой соли, состоящей из калия, хлора и кислорода.

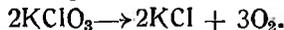
Процентный состав ее следующий:

$$K - 31,89\%; Cl - 28,96\%; O - 39,15\%.$$

В ней на

$$\begin{array}{l} K \qquad \qquad \qquad Cl \qquad \qquad O \\ 31,89 \text{ приходится } 28,96 \text{ и } 39,15 \\ \text{а на } 39,1 \text{ (атомн. в. K) — } X \qquad Y \\ X : 28,96 = 39,1 : 31,89; \quad Y : 39,15 = 39,1 : 31,89 \\ \hline X = 35,5 \qquad \qquad \qquad Y = 48 \end{array}$$

Атомный вес хлора 35,5, кислорода 16. Следовательно, в молекуле бертолетовой соли на 1 атом калия приходится 1 атом хлора и 3 кислорода ($48 : 16 = 3$). Простейшая ее формула $KClO_3$. Напишем уравнение получения кислорода из этой соли:



Следует брать две молекулы $KClO_3$, так как надо получить четное число атомов кислорода, чтобы писать его в уравнении в виде молекул O_2 .

Теперь мы, зная все формулы, входящие в уравнение, можем решать ряд числовых задач.

(1) Установить, какая из этих формул принадлежит окиси ртути, можно было бы только определив относительный молекулярный вес ее. В тех случаях, когда этого нельзя сделать, пользуются простейшей возможной формулой.

Например:

1. Разложив 100 г соли, сколько получим граммов кислорода?
При разложении двух грамммолекул бертолетовой соли

$$2(39,1 + 35,5 + 3 \times 16) \text{ получаем } 3 \times 32 \text{ г кислорода.}$$
$$100 \text{-----} X$$

2. Сколько литров кислорода получится, если при разложении бертолетовой соли получилось 10 г хлористого калия KCl?

Если получено $2(39,1 + 35,5)$, то получается $3 \times 22,4$ л.

Получается на две грамммолекулы KCl три грамммолекулы O₂.
Одна грамммолекула O₂ занимает объем 22,4 л. Значит на

$$2(39,1 + 35,5) \text{ г KCl получится } 3 \times 22,4 \text{ л.}$$
$$10 \text{-----} X$$

Закон постоянства состава и закон кратных отношений

Когда водород соединяется с кислородом, то каждый атом водорода отдает по одному электрону, каждый атом кислорода присоединяет к себе два электрона.

Два полученных однозарядных положительных иона водорода притягиваются одним двузарядным отрицательным ионом кислорода. Так образуется молекула воды: H⁺ — 'O' — H⁺. В ней два иона водорода соединены с одним ионом кислорода. Следовательно, вода состоит из водорода и кислорода, соединенных по весу в отношении 2 к 16.

Химическое соединение состоит всегда из одних и тех же элементов, соединенных между собой в одних и тех же весовых отношениях.

Этот выведенный из многочисленных опытов закон называется законом постоянства состава.

Но два элемента, как показывает опыт, нередко образуют не одно, а несколько соединений.

Это можно предсказать, исходя из свойств атомов.

Атом азота, например, имеет 5 валентных электронов. Соединяясь с элементами, атомы которых могут отнимать от него электроны, он может отдавать не все 5 электронов.

Положим, что при соединении с кислородом каждый атом азота отдает по одному электрону.

Тогда он образует с кислородом соединение N₂⁺O⁻; это газ — закись азота.

Если каждый атом азота отдает два электрона, тогда образуется соединение N⁺⁺O⁻ — окись азота.

Если атом азота отдает три электрона, то получится трехокись азота N₂³⁺O₃⁻.

При отдаче четырех электронов получим N⁴⁺O₂⁻.

При отдаче пяти — N₂⁵⁺O₅⁻.

Можно, значит, думать, что азот с кислородом могут дать пять соединений:



Все они в действительности существуют. Давая друг с другом этот ряд соединений, азот и кислород соединяются двумя атомными (ионными) весами одного с одним другого; одним с одним; двумя с тремя; двумя с пятью. Азот и кислород, образуя между собой ряд соединений, соединяются или своими атомными (ионными) весами или их целыми кратными.

Элементы вообще соединяются между собой или своими атомными (ионными) весами или их целыми кратными.

Это закон кратных отношений, открытый в 1804 г. английским ученым Джоном Дальтоном.

Для объяснения его Д. Дальтон применил к химическим явлениям представление о прерывистом строении материи.

ГЛАВА IV

ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В молекуле воды два положительных однозарядных иона водорода удерживаются притяжением двузарядного отрицательного иона кислорода.

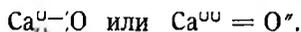
Как будто очевидно, что ион кислорода должен находиться в центре молекулы воды; с двух сторон его совершенно симметрично расположатся ионы водорода; *строение* молекулы воды должно быть симметричным:



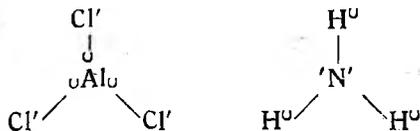
Однако новейшие данные приводят к заключению, что молекулы воды построены несимметрично. Эта асимметрия, вероятнее всего, заключается в том, что один из ионов водорода придвинут ближе к центру иона кислорода, чем другой: ⁽¹⁾



Атом металла кальция, соединяясь с атомом кислорода в окись кальция, отдает два электрона. Их присоединяет к себе атом кислорода. В молекуле окиси кальция ион последнего своими двумя положительными зарядами притягивает и удерживает двузарядный отрицательный ион кислорода:



В молекулах хлористого алюминия и аммиака (соединение азота с водородом):



⁽¹⁾ См. раздел о деформации электронных оболочек ионов.

в центре находится трехзарядный ион (Al^{+++} и N'''); вокруг него расположены по три противоположно заряженных иона (Cl' и H^{\ominus}).⁽¹⁾

Во всех этих формулах черточки имеют то же значение, что и в формуле молекулы воды.

Каждая черточка соединяет в формуле один положительный заряд с одним отрицательным — отвечает одной паре положительного и отрицательного зарядов. В молекуле столько таких пар, сколько черточек в ее формуле строения.

Возьмем теперь более сложное соединение, молекула которого состоит из большего числа атомов, чем только что рассмотренные. Попытаемся построить формулу строения серной кислоты H_2SO_4 .

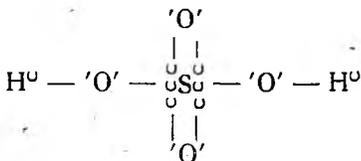
Водород здесь может находиться только в виде положительных ионов H^{\oplus} , так как при встрече как с атомами кислорода, так и с атомами серы его атомы отдают атомам последних свои электроны.

Кислород в молекуле серной кислоты будет, конечно, в виде своих отрицательных ионов O^{\ominus} .

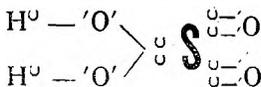
Атом серы отдает атомам кислорода свои электроны. Но от атома водорода он отнимает электроны. В виде какого же иона будет атом серы в молекуле серной кислоты? Вопрос решается легко. В молекуле 4 иона кислорода O^{\ominus} . У них вместе $4 \times 2 = 8$ приобретенных при образовании молекулы электронов. Очевидно, 2 приобретены от атомов водорода и 6 от атома серы. Тогда в молекуле H_2SO_4 существует шестизарядный положительный ион серы. Молекула состоит из двух

H^{\oplus} , одного SO^{\oplus} и четырех O^{\ominus} . Как же они между собой соединены? Они должны быть соединены так, как составные части тех сравнительно просто устроенных молекул, строение которых приведено выше.

В молекуле серной кислоты каждый положительный заряд должен быть связан с отрицательным. В таком случае формула строения ее будет:



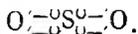
или, чтобы изображение меньше заняло места:



Можно проверить правильность этой формулы на одном из способов получения серной кислоты. Сера ядро 2 | 8 | 6 при горении на воздухе или в кислороде, соединяясь с последним, образует двуокись серы SO_2 .

(1) Есть основания предполагать, что в молекуле $N'''H^{\oplus}_3$ ионы водорода расположены по отношению к иону азота несимметрично (см. дальше — в разделе о деформации электронных оболочек ионов).

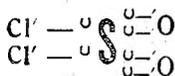
Очевидно, атом серы теряет из своих шести валентных электронов только четыре, отдавая их двум атомам кислорода. Строение молекулы SO_2 будет



Двуокись серы легко соединяется с хлором, образуя молекулу соединения SO_2Cl_2 (хлористый сульфурил).

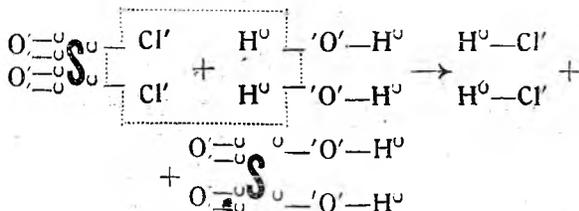
Атом хлора может (хотя и с трудом) отдавать свои валентные электроны атому кислорода. Может быть, при соединении с SO_2 атомы хлора отдают электроны атомам кислорода. Но там ведь ионы кислорода O^- , которые больше не могут присоединять к себе электронов. С другой стороны, атомы хлора легко присоединяют к себе электроны.

Ион же серы S^+ молекулы SO_2 может отдать еще два электрона. Очевидно, что при соединении молекулы SO_2 с двумя атомами хлора в молекулу SO_2Cl_2 четырехзарядные ионы серы теряют еще по два электрона, которые присоединяют к себе атомы хлора. Строение SO_2Cl_2 должно быть таково:



Молекулы SO_2Cl_2 очень легко вступают во взаимодействие с молекулами воды, причем из одной молекулы SO_2Cl_2 и двух молекул воды получаются две молекулы соляной кислоты и одна — серной.

Изобразим этот процесс при помощи формул строения:



Ясно, в чем здесь дело. Ионы водорода молекул воды соединяются с ионами хлора молекулы SO_2Cl_2 , образуя две молекулы HCl . Освободившиеся отрицательные заряды ионов кислорода молекул воды соединяются с оставшимися свободными положительными зарядами иона серы молекулы SO_2Cl_2 , образуя молекулы H_2SO_4 .

Мы получаем такое же строение молекулы последней, какое вывели выше.

Итак, строение молекулы какого-либо соединения может быть выведено из реакций образования этого последнего, а также и из тех реакций, в которые может вступать данное соединение.

Понятно поэтому, что формула строения должна давать представление о главнейших химических свойствах молекулы.

Мы можем по ней узнать о происхождении молекулы. Например, в молекуле серной кислоты есть такая группировка ионов кислорода и водорода, какая встречается в воде. В ней есть две таких группировки

'O' — $^{\circ}\text{H}$, связанных отрицательными зарядами ионов кислорода с положительными зарядами иона серы. В молекуле воды находится группа 'O' — $^{\circ}\text{H}$, причем и другой заряд иона кислорода соединен с ионом водорода.

Значит, молекула серной кислоты может быть получена из двух молекул воды и молекулы соединения иона серы с двумя ионами кислорода и еще двумя такими ионами, которые могут отнять от молекул воды ионы водорода, как, например, ионы Cl' молекулы SO_2Cl_2 .

Мы можем также предсказать, в какие реакции может вступать серная кислота.

Формула строения дает нам отчет о прошедшем, настоящем и будущем молекулы.

Формулы строения молекул умели строить много раньше, чем узнали об электронном строении атома и стали применять эти представления к выводу формул строения.

На основании изучения ряда реакций выводили формулы строения так, как это делали только что мы. Тогда лишь не было речи об ионах. Речь шла о строении молекул из атомов.

Однако, зная электронное строение атомов, зная величину положительной и отрицательной валентности каждого атома, зная, как и при каких условиях атомы обмениваются электронами, мы можем строить формулы молекул и без подробного изучения их реакций, как это мы видели на примере серной кислоты.

Более того, мы можем, учитывая притягательное и отталкивательное действие электронов и ядер, образующих молекулу ионов, а также размеры ионов, предсказать ее свойства, например: способность быть кислотой или основанием (см. дальше в разделе о полярных молекулах и в теории электролитической диссоциации).

Рассматривая формулу строения серной кислоты, мы видим, что ионы водорода соединены с ионом серы через посредство ионов кислорода.

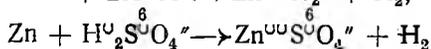
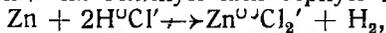
Во всякой кислородсодержащей кислоте ионы водорода, замещаемые ионами металлов при образовании соли, соединены с ионом металлоида, образующего кислоту, через посредство иона кислорода, т. е. они непосредственно соединены с ионами кислорода, а эти последние уже с ионами металлоида, образующего кислоту.

Кислоты и основания. Нейтрализация. Соли средние, кислые и основные

Непременной составной частью молекулы кислоты являются ионы водорода, способные замещаться ионами металла.

Кислота — это соединение, содержащее в молекуле ионы водорода, способные замещаться ионами металлов, обладающее кислым вкусом и в водном растворе окрашивающее лакмус в красный цвет.

При действии цинка на соляную или серную кислоту:



атомы цинка отдают свои электроны ионам водорода. Полученные ионы цинка становятся в молекулы кислоты вместо ионов водорода. Ионы водорода, получив электроны, становятся атомами его и, соединившись по два, образуют молекулы газа водорода.

$ZnCl_2$ и $ZnSO_4$ называют цинковыми солями соляной и серной кислот.

Соль — это продукт замещения ионов водорода кислоты ионами металлов.

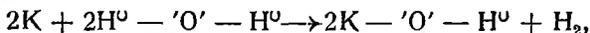
При соединении окислов металлоидов с водой получаются кислородсодержащие кислоты, например, $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. При соединении окислов металлов с водой получаются основания (см. выше). Основания некоторых металлов можно получить просто, действуя таким металлом на воду. Если бросить в воду (подкрашенную лиловым лакмусом) кусочек мягкого, как воск, и белого, как серебро, металла калия, то он воспламеняется, бегая в разные стороны по воде. При этом вода окрашивается в синий цвет. Из воды выделяется водород и загорается, так много выделяется тепла при этом взаимодействии. То же явление наблюдается, если бросить на воду кусочек натрия. Только тут не происходит воспламенения выделяющегося водорода. Поэтому его можно здесь собрать. Еще легче сделать это, если опустить в воду кусочек металла кальция. Здесь реакция происходит еще менее бурно.

Кальций тяжелее воды (Na и K — легче). Он тонет — ложится на дно. Его легко накрыть наполненным водой, обращенным отверстием вниз, стеклянным цилиндром. В цилиндре собирается водород.

При действии калия и натрия на воду они отдают свои электроны ионам водорода молекул воды, причем только один из ионов водорода получает электрон:

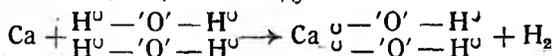


или, вернее:



так как водород состоит из молекул H_2 .

При действии кальция на воду:

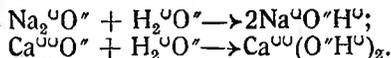


или сокращенно:



$K^{\ominus}O^{\ominus}H^{\ominus}$, $Na^{\ominus}O^{\ominus}H^{\ominus}$, $Ca^{\cup\cup}('O^{\ominus}H^{\ominus})_2$ называют *основаниями*, *щелочами*, *гидроокисями металлов* или *гидратами окисей металлов*.

Они могут быть получены прямым соединением окисей этих металлов с водой:



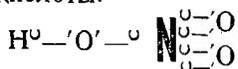
То, что остается от молекулы воды, по отнятии одного иона водорода, т. е. группа $O^{\ominus}H^{\ominus}$, называется *водным остатком* или *гидроксидом*.

От его присутствия в гидроокиси и зависит ее основные свойства, т. е. способность придавать лакмусу синий цвет и щелочный вкус.

Гидроксил $\text{O}^{\ominus}\text{H}^{\oplus}$ состоит из двузарядного отрицательного иона кислорода и однозарядного положительного иона водорода. Таким образом, гидроксил обладает в общем одним отрицательным зарядом. Гидроксил это однозарядный отрицательный ион. Сокращенно это изображается так: $(\text{OH})^{\ominus}$ или просто OH^{\ominus} .

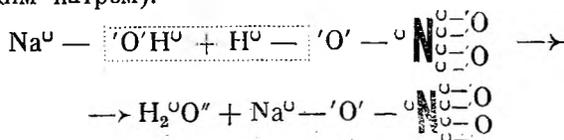
Мы можем назвать основание соединением ионов металла с гидроксильными ионами, обладающим щелочным вкусом и способностью окрашивать в водном растворе лакмус в синий цвет.

Но ведь и в молекулах кислородсодержащих кислот находятся гидроксильные ионы, например: в молекуле серной кислоты (см. выше) и в молекуле азотной кислоты:



Правда, здесь гидроксил соединен с металлоидом, но все же он остается гидроксилом. Гидроксил основания отличается от гидроксила кислоты тем, что в гидроксиле основания ион водорода находится очень близко от иона кислорода, в гидроксиле же кислоты ион водорода расположен сравнительно далеко от иона кислорода. Объяснено это будет дальше в разделе о теории электролитической диссоциации. Это вытекает из электронного строения молекул.

Гидроксил основания уходит из одной молекулы и входит в другую как одно целое. Ион же водорода кислотного гидроксила, находясь дальше от иона кислорода, легко от него отделяется при реакциях. Например, при взаимодействии азотной кислоты с гидроокисью натрия (едким натром):



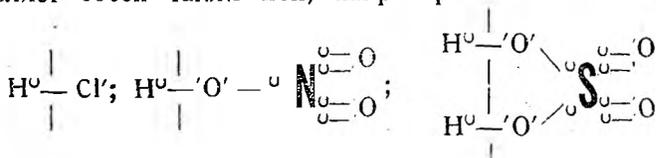
Гидроксил основания и ион водорода кислоты уходят из их молекул, образуя молекулу воды.

Такой процесс называют *усреднением* или *нейтрализацией* кислоты основанием или основанием кислотой.

Называют так потому, что получаемые при процессе соли не должны здесь окрашивать лакмус ни в синий, ни в красный цвет, так как не содержат ни водородного иона кислоты, ни гидроксильного иона основания.

Соли — как бы средние между кислотой и основанием вещества.

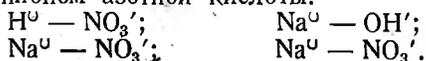
То, что остается от молекул кислоты по отнятии иона водорода, представляет собой также ион, например:



У таких сложных кислотных ионов или анионов кислоты, как у азотной и серной, можно высчитать заряд иона так. По отнятии иона водорода у аниона азотной кислоты остается лишний отрицательный заряд — тот заряд иона кислорода, который был соединен с положительным зарядом иона водорода; остальных зарядов одинаковое число как положительных, так и отрицательных. Следовательно, в общем, анион азотной кислоты обладает одним отрицательным зарядом и сокращенно его изображают так: NO_3' .

Понятно, что анион серной кислоты должен обладать, в общем, двумя отрицательными зарядами. Сокращенно SO_4'' . Поэтому сокращенные формулы молекул азотной и серной кислот будут: $\text{H}^\cup\text{NO}_3'$ и $\text{H}_2^\cup\text{SO}_4''$.

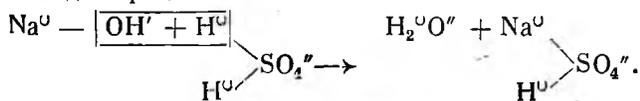
Натриевую соль, например, азотной кислоты $\text{Na}^\cup\text{NO}_3'$ можно рассматривать как продукт замещения иона водорода азотной кислоты ионом натрия и как продукт замещения гидроксильного иона гидроокиси натрия анионом азотной кислоты.



Можно сказать, что соль — это продукт замещения гидроксильных ионов основания анионами кислот.

Смешаем такие растворы гидроокиси натрия с раствором серной кислоты, чтобы на одну молекулу первой приходилась одна молекула второй.

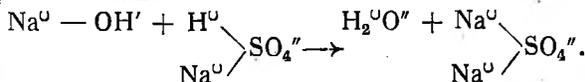
Тогда пойдет процесс:



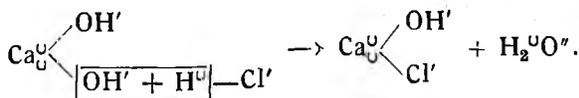
В полученной соли $\begin{array}{l} \text{Na}^\cup - \text{O}' \\ \text{H}^\cup - \text{O}' \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ только один ион водорода

замещен ионом металла. Она должна еще обладать кислотными свойствами. И действительно, из ее раствора выделяется водород при действии цинка, и раствор окрашивает лакмус в красный цвет. Такие соли, содержащие еще в молекуле ионы водорода, способные замещаться ионами металла, называются *кислыми солями*.

При действии на $\text{Na}^\cup\text{H}^\cup\text{SO}_4''$ еще одной молекулой $\text{Na}^\cup\text{OH}'$ мы получим *среднюю соль*:

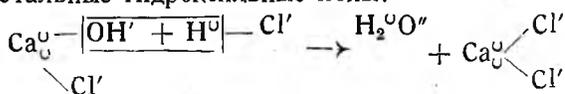


Подеиствуем теперь на гидроокись металла кальция соляной кислотой:



Такая соль, в молекуле которой находятся один или несколько гидроксильных ионов, называется *основной* солью.

При действии на основную соль кислотой замещаются анионами кислоты и остальные гидроксильные ионы:



Понятно, что при действии на молекулу серной кислоты двух молекул натрия основания или на молекулу гидроокиси кальция сразу двумя молекулами соляной кислоты получаются сразу средние соли.

Полярные и неполярные молекулы. Дипольный момент

Такие молекулы, как $\text{Na}^{\oplus} - \text{Cl}^{\ominus}$, $\text{Ca}^{\text{II}} = \text{O}^{\ominus}$, обладают двумя различными полюсами: положительными и отрицательными, и называются полярными.

К числу полярных молекул относятся и такие, один из ионов которых является сложным, состоящим из нескольких простых ионов. Такова, например, молекула натриевой соли азотной кислоты $\text{Na}^{\oplus} - \text{NO}_3^{\ominus}$, где анион NO_3^{\ominus} стоит достаточно далеко от Na^{\oplus} -иона, (1) и простые ионы, составляющие анион, расположены достаточно близко друг к другу. Такой анион считается обладающим зарядом, равным разности зарядов его составляющих ионов.

Если положим в простой полярной молекуле $\text{A}^{\oplus} - \text{B}^{\ominus}$, составленной из простых ионов, эти последние находятся на большом расстоянии друг от друга, то концы молекулы—ее полюсы—могут производить достаточно сильное действие наружу — вне молекулы. Так, если к ее отрицательному концу, иону B^{\ominus} , приближается положительно заряженный ион, то он будет этим концом притягиваться.

Это притяжение будет ослабляться присутствием положительного иона A^{\oplus} молекулы $\text{A}^{\oplus} - \text{B}^{\ominus}$, отталкиваемого притягиваемый ионом B^{\ominus} посторонний ион.

Чем ближе A^{\oplus} -ион к B^{\ominus} -иону, тем больше будет его ослабляющее действие, тем менее ион B^{\ominus} будет проявлять свое действие на расположенные вокруг молекулы $\text{A}^{\oplus} - \text{B}^{\ominus}$ положительные ионы других молекул. То же можно сказать и по отношению к иону A^{\oplus} . Действие полярной молекулы $\text{A}^{\oplus} - \text{B}^{\ominus}$ на другие находящиеся возле нее полярные молекулы будет тем меньше, чем меньше расстояние между ионами в этой молекуле $\text{A}^{\oplus} - \text{B}^{\ominus}$. При очень малом расстоянии действие это будет ничтожным. Положительный и отрицательный заряды ее почти совершенно уничтожают тогда действие каждого из них на расположенные вокруг молекулы заряды.

В ионе $\text{O}^{\ominus} - \text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ составляющие его ионы находятся близко друг к другу, так как обладающий большим пятикратным (заряда

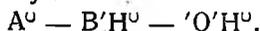
(1) Говоря о расстояниях между ионами, мы подразумеваем расстояния между «электрическими центрами тяжести» положительных и отрицательных ионов.

электрона) положительным зарядом ион азота сильно притягивает к себе ионы кислорода. Пять зарядов последних, можно сказать, полностью нейтрализуются пятью зарядами азота. Шестой же заряд сохраняет свою силу и действие. Получается, в общем, однозарядный отрицательный ион. Молекула натриевой соли азотной кислоты, благодаря значительному расстоянию ее иона натрия от этого аниона, оказывается хорошо выраженной полярной молекулой.

А ион натрия будет отстоять от аниона сравнительно далеко вот почему. Он соединен с анионом при помощи иона кислорода. Последний притягивает его своим лишним отрицательным зарядом, но пятизарядный положительный ион азота будет сильно отталкивать положительный ион натрия, и в конечном счете ион натрия оказывается достаточно удаленным от своего иона кислорода, а, следовательно, и от аниона. Поэтому и получается достаточно резко выраженная полярная молекула азотной кислоты.

Молекула воды также полярна.

Представим себе, что молекула воды следующим образом приблизилась к полярной молекуле:



Тогда ион B^{\ominus} начинает тянуть к себе ион H^{\ominus} молекулы воды и отталкивать ион O^{\ominus} . Расстояние между ионами в молекуле воды увеличится, так что получится еще более резко выраженная полярность с водородными и гидроксильными ионами — полюсами.

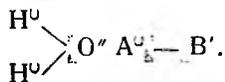
Если молекула воды приблизится к молекуле $A^{\ominus} - B^{\ominus}$ с противоположной стороны:



то ион A^{\ominus} будет отталкивать ион водорода и тянуть к себе ион кислорода. От этого может произойти двойное действие.

Ион водорода прижмется к иону кислорода и опять получится то же, что описано выше: полярность молекулы воды увеличится и полюсами ее останутся водородный и гидроксильный ионы.

Или получится другое положение:



И в том и в другом случае молекула воды будет подтягиваться ионом A^{\ominus} и его к себе подтягивать.

Если в то же время с другой стороны молекулы $A^{\ominus} - B^{\ominus}$ подойдет к ней другая молекула воды, то она будет тянуть к себе ион B^{\ominus} . Так могут действовать на концы молекулы $A^{\ominus} - B^{\ominus}$, на ее различные полюсы не только по одной, но по две и больше молекул воды. В результате может получиться разрыв молекулы $A^{\ominus} - B^{\ominus}$ на ионы A^{\ominus} и B^{\ominus} . Это и происходит, когда такие молекулы растворены в воде или в растворителе, состоящем тоже из полярных молекул, типа $A^{\ominus} - B^{\ominus}$ или типа молекул воды (см. дальше теорию электролитической диссоциации).

Кроме полярных молекул типа $A^{\ominus} - B^{\oplus}$ или типа молекул воды, существуют еще молекулы другого типа, называемые неполярными. Простейшей молекулой этого типа будет молекула газа водорода H_2 . Когда водород соединяется с хлором, то атом последнего оттягивает электрон от атома первого. Когда один атом водорода соединяется в молекулу с другим, то нельзя думать, что один из них оттянет электрон у другого. Они оба равноценны в этом смысле. Поэтому в формуле оба их электрона помещают точно посередине между протонами: $H^{\ominus} : H^{\oplus}$.

Формула такой молекулы напоминает молекулу воды:



Вынем из этой молекулы атом кислорода. Тогда останется $H^{\ominus}H^{\oplus}$, т. е. молекула водорода. Однако молекула водорода не ведет себя так, как молекула воды по отношению к полярным молекулам.

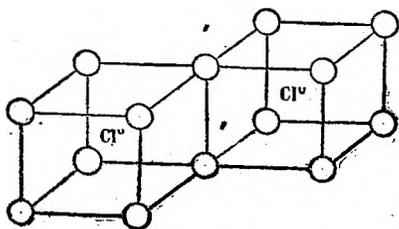


Рис. 9.

Это происходит, очевидно, потому, что расстояния в ней между составляющими ее зарядами настолько малы, что они уничтожают действия друг друга (см. выше).

По типу молекулы водорода построены и молекулы Cl_2 , O_2 , N_2 .

Атом хлора притягивает к себе один электрон. Поэтому каждый из атомов будет оттягивать от другого по электрону, и в молекуле

между двумя ионами хлора будут два электрона. Как они и остальные электроны будут двигаться — неизвестно.

Модель молекулы хлора можно представить себе в виде, изображенном на рис. 9.

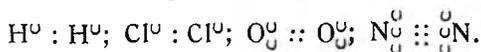
Значком ' обозначены два соединительных электрона. Все электроны движутся около некоторых положений равновесия, которые отвечают местам их, показанным на рис. 9. Но это только предположение, ничем не подтвержденное.

В молекуле кислорода, вероятно, четыре соединительных электрона, так как каждый атом может притянуть два (¹). В молекуле азота, вероятно, 6 таких электронов. Все эти молекулы сокращенно можно изобразить так: $H : H$; $Cl : Cl$; $O :: O$; $N :: N$.

Можно условиться каждую пару соединительных электронов обозначать черточкой. Тогда молекулы эти изобразим так: $H - H$; $Cl - Cl$; $O = O$; $N \equiv N$.

В формулах число черточек отвечает коэффициенту отрицательной валентности атома.

При первом способе изображения лучше писать так:



(¹) Некоторые авторы принимают, что в молекуле кислорода только два соединительных электрона.

Дело в том, что при отходе электронов от обоих атомов от них остаются положительные ионы. На рис. 9 видно, что каждый из атомов хлора без двух средних электронов представляет собой ион хлора Cl , так как у каждого осталось по шести валентных электронов.

Большинство химиков в настоящее время считает, что соединения углерода представляют собой неполярные молекулы типа молекул H_2 . Наше мнение об этом было уже высказано в главе о валентности.

Следует считать, что всюду в молекулах всех соединений существуют ионы, а не атомы. Только в таких молекулах, как молекулы соединений углерода, расстояния между ионами и находящимися между ними электронами сравнительно невелики; поэтому они не могут проявлять себя так, как простые полярные молекулы типа $\text{A}^+ - \text{B}'^-$ с большими сравнительно расстояниями между электрическими центрами тяжести ионов. Кроме того, в состоящих из большого числа атомов молекулах углеродистых соединений перекрестные расположения многочисленных противоположных зарядов ионов не дают возможности выявиться сколько-нибудь определенной полярности.

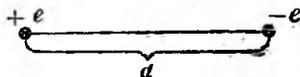


Рис. 10.

Неполярные молекулы отличаются тем, что электрические центры тяжести их положительных и отрицательных зарядов совпадают. В полярных молекулах электрические центры тяжести ионов не совпадают — находятся на конечных расстояниях друг от друга. В резко выраженных полярных молекулах это расстояние сравнительно велико. В молекулах с менее резко выраженной полярностью оно сравнительно мало. Так, например, в молекулах H^+Cl^- оно не меньше $0,22 \times 10^{-18}$ см или 0,22 ангстрема и не больше 0,45 ангстрема, в молекулах H^+Br^- — не меньше 0,17 и не больше 0,37 ангстрема и в молекулах $\text{H}^+\text{O}^-\text{H}$ — не более 0,38 ангстрема.

В таких полярных молекулах как Na^+Cl^- это расстояние значительно больше.

Полярные молекулы $\text{Na}^+ - \text{Cl}'^-$, $\text{H}^+ - \text{Cl}'^-$, $\text{H}^+ - \text{O}'\text{H}^-$ называют также электрическими диполями. Расстояние между электрическими центрами тяжести их ионов называют длиной диполя. $\text{H}^+\text{Cl}'^-$ и $\text{H}^+\text{Br}'^-$ представляют собой электрические диполи очень малой длины. Также и $\text{H}^+ - \text{O}'\text{H}^-$.

Степень полярности той или иной молекулы устанавливают путем измерения различными методами так называемого *дипольного момента* (электрического момента) этой молекулы, т. е. величины $\mu = de$, где e — элементарное количество электричества ($4,774 \times 10^{-10}$ электростатических единиц, см. выше строение атома) и d — расстояние между центрами тяжести противоположных электрических зарядов молекулы: $+e$ и $-e$ (рис. 10).

Дипольный момент μ пропорционален расстоянию d и, следовательно, полярности молекулы.

Из величины дипольного момента легко вычислить расстояние d в сантиметрах или в ангстремах.

Например, дипольный момент молекулы воды в среднем равен:

$$\mu = 1,8 \times 10^{-18}.$$

Отсюда:

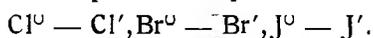
$$1,8 \times 10^{-18} = d \times 4,774 \times 10^{-10}$$

и $d = 0,38 \times 10^{-8}$ см или 0,38 ангстрема.

Вышеприведенные расстояния d так и вычислены по величинам дипольных моментов молекул, приведенным в «Таблицах физических констант» (изд. под редакцией акад. И. Иоффе) и по данным Дебая (Rojare Molekeln, 1929 г.).

Измерения величин дипольных моментов привели к ряду очень интересных выводов.

Дипольные моменты неполярных молекул должны быть равны нулю. И действительно, дипольные моменты молекул газов: водорода H_2 и азота N_2 равны нулю. Молекулы иода также должны быть неполярными $J : J$. Однако дипольный момент молекул иода, растворенных в бензоле, далеко не равен нулю. Его величина 1,2 дает величину расстояния $d = 0,25$ ангстрема. Отсюда вытекает, что молекулы иода в бензольном растворе обладают двумя различными полюсами: $J^+ - J^-$ или $J^u - J^l$, расстояние между электрическими центрами тяжести которых равно 0,25 ангстрема. Возможно, что молекулы иода, а также и молекулы очень похожих на него простых веществ брома и хлора, и в газообразном состоянии могут принимать вид полярных молекул. Можно представить себе, что в каждый данный момент часть молекул этих газов (и, вероятно, большая часть) неполярна: $Cl^u : Cl^u$; $Br^u : Br^u$; $J^u : J^u$. В другой части молекулы два соединительных электрона оказались оттянутыми одним из положительных ионов молекулы, образовав вместе с ним отрицательный ион: Cl^l , Br^l или J^l и полярные молекулы:



В следующий момент эти полярные молекулы переходят в неполярные, затем соединительные электроны переходят к другим положительным ионам и т. д. Вкратце мы изобразим это следующим образом:



Большие стрелки направлены в сторону изображения неполярной молекулы. Этим мы условно обозначаем, что в каждый данный момент в смеси находится больше неполярных молекул, чем полярных.

Еще о валентности. Неполярная валентность

Вращающиеся вокруг ядра электроны обладают еще и вращением вокруг своей оси, так называемым *спином* (от английского слова spin — вращение вокруг собственной оси). От этого они становятся магнитами. Если два электрона вращаются вокруг своей оси в одну и ту же сторону, то они представляют собой два параллельных и одинаково направленных магнита. Если они вращаются в противополож-

ные стороны, то они антипараллельны, направлены в противоположные стороны магнитами. (1) Доказано, что при сближении вращающихся антипараллельно электронов должны выделяться значительные количества энергии. А это значит, что два таких электрона будут легко образовывать прочную систему, пару прочно соединенных друг с другом электронов (см. дальше об измерении сил сродства). Эта пара вращающихся антипараллельно вокруг своей оси электронов неспособна присоединить к себе больше ни одного электрона.

Таким образом, внешние валентные электроны атомов образуют пары антипараллельно вращающихся вокруг своей оси электронов. Если в атоме четное число валентных электронов, то все они могут спариться, если нечетное, то один, во всяком случае, останется непарным. Восемь внешних электронов атома газа аргона образуют четыре такие пары. Получается симметричная устойчивая система, спаренные электроны которой не могут вступать в соединение с валентными электронами других атомов.

В атоме хлора семь валентных электронов. В обычном нормальном состоянии атома хлора шесть из этих электронов соединены попарно.

(1) «Кроме поступательного движения, электрон совершает еще вращательное движение вокруг своей оси, и это влечет за собою наличие элементарного магнитного момента (спина) у электрона.

Наличие у электрона, кроме электрического заряда, еще спина приводит к тому, что, кроме кулоновской силы взаимодействия двух одноименных зарядов, дающей всегда отталкивание, прибавляется еще новая сила взаимодействия спинов, которая в случае, если спины направлены антипараллельно:



приводит к притяжению. Как показала квантовая механика (работы Гейтлера и Лондона), эта сила взаимодействия спина очень быстро убывает и на расстоянии больше, чем 3 ангстрема, уже незаметна. Но на тех расстояниях, на которых расположены атомы в молекуле, эти силы часто превышают кулоновское отталкивание и обуславливают химическую связь.

В настоящее время можно считать законченным тот отдел квантовой химии, который трактует химическую связь как результат взаимодействия спинов электронов.

...Одними спиновыми силами не исчерпывается химическая связь. Двигаясь по замкнутой орбите, электрон образует в орбите элементарный ток, а, следовательно, орбита приобретает свойства магнитного листка.

Этот орбитальный магнетизм, в свою очередь, может быть причиной химической связи.

Проблемы орбитальной валентности стали разрабатываться лишь в самое последнее время, и этот отдел квантовой химии находится лишь в самом начале своего развития» (Ю. Б. Румер, Химическая связь и квантовая механика, «Успехи химии», том II, в. 4, 1933 г., стр. 393).

Дирак в своей попытке синтеза теории относительности и теории квант выводит как следствие из своей теории наличие магнитного момента у электрона, не делая при этом предположения о вращении последнего.

Во всяком случае, по обеим приведенным теориям элементарный магнитный момент (кратко: спин) у электрона существует, и химическая связь является результатом взаимодействия спинов (элементарных магнитных моментов) валентных электронов.

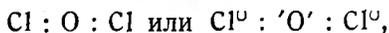
Седьмой же электрон остается непарным, свободным, «одиноким». Этот свободный, одинокий электрон может образовать антипараллельную пару с таким же одиноким, непарным электроном другого атома, и тогда оба атома соединятся в молекулу при помощи этой пары электронов.

В нормальном состоянии в атоме хлора *один* непарный валентный электрон, которым он соединяется с непарным электроном другого атома. Атом хлора в нормальном состоянии *одновалентен*.

Если он встречается с другим таким же атомом хлора, то одинокие, непарные электроны обоих атомов соединяются в антипараллельную пару, образуется неполярная молекула хлора с неполярной связью. Здесь оба атома хлора проявляют *неполярную валентность*. Если же пара соединительных электронов оттянется к одному из положительных ионов молекулы хлора, то получится на один момент (см. выше) *полярная* молекула, где один из атомов хлора является положительным ионом — проявляет *полярную положительную валентность*, другой же является отрицательным ионом — проявляет *полярную отрицательную валентность*.

Когда атом хлора встречается с атомом металла натрия, то непарный электрон атома хлора образует с единственным валентным электроном атома натрия антипараллельную пару, которая немедленно оттягивается ядром атома хлора, образуя четырехпарную прочную аргоноподобную систему отрицательного иона хлора. Здесь атом натрия проявляет полярную положительную валентность, атом же хлора — полярную отрицательную валентность. Получается полярная молекула хлористого натрия с положительным ионом натрия и отрицательным ионом хлора.

Представим себе теперь, что атомы хлора, оставаясь одновалентными, соединены в молекулы с атомами кислорода, обладающими 6 валентными электронами каждый. Доказано в настоящее время, что атом кислорода обладает всегда только двумя свободными, непарными электронами, четыре же остальных валентных электрона прочно соединены в две пары. Кислород поэтому всегда только *двувалентен*. Атомы хлора соединяются своими непарными электронами с непарными электронами атома кислорода: два атома хлора с одним кислородом. Если представить себе, что здесь образуются две неполярные связи:



то и атомы хлора и атомы кислорода проявят здесь неполярную валентность. Однако правильнее будет считать, что кислород здесь, как и всюду, будет отрицательно двувалентен, и ядро его атома оттянет к себе обе пары соединительных электронов, образуя четырехпарную систему, подобную атому благородного газа неона (родственного аргону), четырехпарную систему отрицательного иона кислорода $\text{Cl}^{\ominus} - \text{'O'} - \text{Cl}^{\ominus}$.

Атомы хлора проявляют здесь положительную валентность, атомы кислорода — отрицательную.

Можно себе представить, что в атоме хлора одна из пар валентных электронов «разомкнется». Тогда у него окажется три неспаренных, *три* непарных электрона, которыми он сможет соединиться в пары с непарными электронами других атомов. В этом своем состоянии атом хлора *трехвалентен*. Если разомкнется еще одна пара, то в атоме хлора окажется *пять* непарных электронов. Он будет тогда *пятивалентен*. Если, наконец, разомкнется и последняя пара, то в атоме хлора окажется *семь* непарных электронов, и в этом состоянии он будет *семивалентен*. Отсюда ясно, что атом хлора может быть только: *одно-, трех-, пяти- и семивалентным*. Максимальная валентность атома хлора равна семи. Он может обладать только нечетными коэффициентами валентности: 1, 3, 5 и 7. Это подтверждается опытом. Известны, например, такие соединения хлора:

$\text{K}^{\text{u}} - \text{'O'} - \text{Cl}^{\text{u}} \text{---} \text{O}$ — калиевая соль хлористой кислоты,

$\begin{array}{c} \text{O}^{\text{u}} \text{---} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \end{array} \text{Cl}^{\text{u}} - \text{'O'} - \text{Cl}^{\text{u}} \text{---} \text{O}$ — так называемая двуокись хлора,

$\text{K}^{\text{u}} - \text{'O'} - \text{Cl}^{\text{u}} \begin{array}{c} \text{---} \text{O}^{\text{u}} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \end{array}$ — калиевая соль хлорноватой кислоты,

$\begin{array}{c} \text{O}^{\text{u}} \text{---} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \end{array} \text{Cl}^{\text{u}} - \text{'O'} - \text{Cl}^{\text{u}} \begin{array}{c} \text{---} \text{O}^{\text{u}} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \\ \text{---} \text{O}^{\text{u}} \end{array}$ — семиокись хлора.

В этих соединениях хлор является положительно трех-, пяти- и семивалентным. И нет таких соединений, где бы хлор был четновалентным: дву-, четырех- или шестивалентным.

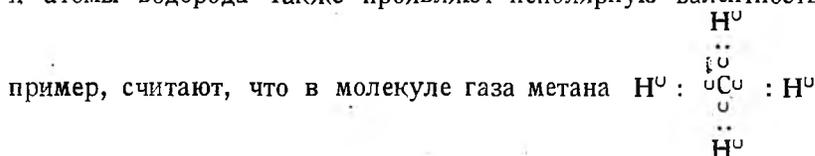
Атом серы, наоборот, является только четновалентным. Он обладает шестью валентными электронами. Если четыре из них соединены в две пары и *два* остаются неспаренными, то атом серы в таком состоянии будет *двувалентным*. Если еще одна пара будет разомкнута, то в атоме серы окажется *четыре* неспаренных электрона, и в этом состоянии он *четырехвалентен*. Наконец, если разомкнется последняя пара, то все *шесть* валентных электронов будут свободными, не соединенными в пары, и атом серы будет *шестивалентен*. Максимальная его валентность равна шести. Он должен обладать только четными коэффициентами валентности. Это давно известно из опыта. При соединении друг с другом двух атомов серы в ее молекулу оба атома проявляют неполярную валентность: $\text{S}^{\text{u}} :: \text{S}^{\text{u}}$. Здесь они неполярно двувалентны. При соединении с атомами натрия атомы серы проявляют полярную отрицательную двувалентность $\begin{array}{c} \text{Na}^{\text{u}} \\ \text{---} \\ \text{Na}^{\text{u}} \end{array} \text{S}$. При соединении

с атомами кислорода атомы серы проявляют полярную положительную четырех- и шестивалентность: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{S} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$ и $\text{O} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{S} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$

Итак, процесс химического соединения можно рассматривать как «спаривание электронов, которые в качестве *непарных* электронов принадлежат *различным* атомам» (Лондон).

Валентность атома определяется числом непарных валентных электронов, каким он обладает в данном состоянии. Максимальная валентность определяется числом всех его валентных электронов ⁽¹⁾. Какую же он проявляет валентность при соединении в молекулы с атомами других элементов (неполярную или полярные: положительную или отрицательную) — это зависит от свойств соединяющихся атомов. Тот из них, что легче отдает свои валентные электроны, проявит положительную валентность, тот, что отдает труднее, — отрицательную. Если оба они в этом отношении одинаковы, то оба проявят неполярную валентность.

В молекулах водорода H^\cup : H^\cup оба его атома проявляют неполярную валентность. Обычно считают, что и в таких молекулах, как молекулы соединений углерода с водородом, как атом углерода, так и атомы водорода также проявляют неполярную валентность. На-



атом углерода неполярно четырехвалентен: он образует с четырьмя атомами водорода четыре неполярных связи всеми своими четырьмя валентными электронами ⁽²⁾. Если он образует своими четырьмя валентными электронами четыре пары электронов связи с такими атомами, которые легко отдают электроны, то эти четыре пары ближе подтянутся к ядру атома углерода, образуя прочную четырехпарную систему отрицательного иона углерода. Если же атом углерода свяжется своими четырьмя электронами с электронами таких атомов, которые жадно притягивают к себе электроны, то пары электронов связи оттянутся к этим атомам, и атом углерода окажется в образовавшейся молекуле положительным ионом, проявит положительную валентность.

Атомы металлов, как мы уже знаем, обладают такими прочно связанными с ядром валентными электронами, что при взаимодействии с атомами металлоидов только отдают их последним, т. е. проявляют только полярную и притом положительную валентность.

В атоме металлоида кислорода и в атоме металлоида фтора не размыкаются при взаимодействии с атомами других элементов: две

⁽¹⁾ См. дальше, в разделе о теории квант и периодической системе.

⁽²⁾ См. дальше о вычислении дипольных моментов молекул из дипольных моментов отдельных связей.

пары валентных электронов в первом и три пары — во втором. Поэтому в атоме первого всегда действуют только два непарных электрона и в атоме второго — один. Атом кислорода всегда двувалентен, атом же фтора — одновалентен, причем все свойства их соединений заставляют принять, что их атомы проявляют только *полярную отрицательную* валентность.

Ортоводород и параводород. Свободные атомы водорода. Распадение атомов водорода, растворенного в металлах, на протоны и электроны

Исходя из соображений, основанных на положениях «новой квантовой или волновой механики», Деннисон в 1927 г. предсказал, что водород должен состоять из смеси *двух различных сортов молекул*.

Не только электронам должно быть приписано вращение вокруг своей оси. Протоны (ядра) молекулы водорода — оба — также обладают вращением вокруг собственной оси; следовательно, также являются магнитами.

У одного сорта молекул водорода оба ядра (оба протона) вращаются в одну и ту же сторону и, следовательно, представляют собой два *параллельных и одинаково направленных магнита*. Модификация (вид) водорода, состоящая из такого сорта молекул, была названа *ортоводородом*.

У другого сорта молекул водорода оба ядра вращаются в противоположные стороны и являются антипараллельными магнитами. Эта модификация водорода была названа *параводородом*.

Обыкновенный водород — это смесь трех частей ортоводорода с одной частью параводорода. При низких температурах смесь эта содержит больше параводорода. Так, при температуре жидкого воздуха (точка кипения которого — 190°) в смеси на одну часть параводорода приходится одна часть ортоводорода. При -253° существует почти чистый параводород (количество молекул параводорода достигает при этой температуре 99,7%).

Однако при охлаждении обыкновенного водорода до -253° отношение между пара- и ортоводородом остается равным 1 : 3. И даже через несколько месяцев нельзя обнаружить заметного увеличения в смеси молекул параводорода.

Превращение молекул ортоводорода в молекулы параводорода может быть значительно ускорено увеличением давления.

При охлаждении жидким воздухом под давлением в 350 ат в течение двух суток концентрация параводорода повышается с 25 до 35%.

Еще большего ускорения можно достигнуть при помощи действия древесного угля как катализатора. Если поглотить обыкновенный водород древесным углем при температуре жидкого водорода и затем откачивать поглощенный углем газ, то выделяется практически чистый параводород (99,7%), причем превращение ортоводорода в параводород протекает в течение 20 минут.

Обнаружить изменение состава водорода — превращение ортоводорода в параводород — можно путем измерения теплоемкости или пропор-

циональной ей теплопроводности водорода; параводород обладает большей теплоемкостью и лучше проводит тепло, чем ортоводород. Способность к соединению с кислородом у обеих модификаций водорода одна и та же.

Исходя из указанных выше теоретических соображений, различные модификации одной и той же молекулы должны существовать во всех тех случаях, когда оба ядра молекулы, состоящей из двух атомов, одинаковы, например: в молекулах N_2 (азота), Cl_2 (хлора), Br_2 (брома). Пока путем опыта обнаружено существование двух модификаций только у водорода. Эти опыты подтвердили существование магнитного момента у протона.

Оба сорта молекул водорода, распадаясь, дают одни и те же атомы водорода. Свободные, не соединенные в молекулы, атомы водорода стали доступными для опыта только в последние годы. Давно уже известно, что водород «в момент своего выделения» обладает большей химической активностью, чем обычный молекулярный водород. Это с давних пор объяснялось тем, что водород, образуясь в ходе какой-либо химической реакции (например, при действии металлов на кислоты), выделяется в виде отдельных, свободных атомов, которые затем уже соединяются в молекулы. Свободные же атомы должны обладать большей химической активностью, чем связанные в молекулы: в последнем ведь случае надо затратить работу на отрыв атомов молекулы друг от друга.

Впервые свойства свободных атомов водорода были изучены Лэнгмюром. Он показал, что при накаливании в атмосфере водорода проволоки из металла вольфрама молекулы водорода разлагаются на свободные его атомы в тем большей степени, чем ниже давление, под которым находится водород. В нижеследующей таблице изображена вычисленная Лэнгмюром зависимость от температуры степени разложения молекул водорода на атомы. В этой таблице T° — температура в абсолютной шкале, X — степень разложения в процентах при давлении, равном 1 ат.

T°	X
1 800	0,03
2 400	0,10
3 000	9
4 000	63
10 000	99,96

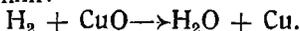
При $1\ 800^\circ$ всего три молекулы из 10 000 разложены на атомы. При $2\ 400^\circ$ — одна из тысячи. При $3\ 000^\circ$ — девять из ста. При $4\ 000^\circ$ — шестьдесят три из ста и при $10\ 000^\circ$ — почти все молекулы разложены на атомы — 9 996 из 10 000.

Вуд получил атомный (т. е. состоящий из отдельных атомов) водород, пропуская тихие разряды через обычный молекулярный водород, находящийся под давлением в 0,5 мм. Полученные при этом атомы водорода уводятся как можно скорее и дальше от места разряда и исследуются раньше, чем они успеют вновь соединиться в молекулы.

Вольфрамовая проволока, помещенная в струю уводимого от места разряда водорода, накаляется докрасна даже на расстоянии 4 см от места разряда. Накаливание происходит оттого, что вольфрамовая проволока катализирует процесс соединения атомов водорода в молекулы. На поверхности проволоки происходит это соединение, причем выделяется значительное количество тепла; процесс соединения атомов водорода в молекулы сопровождается выделением тепла:

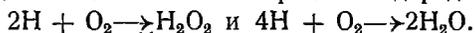


Опыты Вуда показали, что свободные атомы водорода могут существовать достаточное время для того, чтобы можно было доказать их существование: они проходят измеримое расстояние от места своего образования. Оказалось поэтому возможным изучить их химические свойства. Продолжительность жизни свободного атома водорода при давлении в несколько десятых миллиметра—не меньше одной трети секунды. Есть случаи, когда он успевает прожить в свободном состоянии свыше одной секунды. Атомный водород (т. е. состоящий из свободных атомов) обладает гораздо большей химической активностью (способностью к химическим взаимодействиям), чем молекулярный водород (т. е. состоящий из молекул обычный водород). Например, обычный молекулярный водород может отнять кислород от окиси меди только при нагревании:



Это процесс *восстановления* водородом металла из его окисла. Водород здесь—восстановитель. Атомный водород легко восстанавливает окись меди и при обыкновенной температуре.

Мы знаем уже, что при смешении молекулярных водорода и кислорода они, без помощи катализатора, не вступают во взаимодействие, не превращаются в воду. Свободные атомы водорода легко реагируют с молекулами кислорода и при обыкновенной температуре, причем образуются вода и так называемая перекись водорода (см. дальше):



Лэнгмюру пришла в голову мысль превращать значительную часть молекулярного водорода в атомный, устроив мощную вольтовую дугу между вольфрамовыми электродами (палочками из металла вольфрама диаметром в 6 мм) в водороде при атмосферном давлении и выдувая атомный водород из дуги посредством струи водорода же, направляемой из тонкой трубки в дугу.

Железная проволока диаметром в 3 мм, помещенная на расстоянии 3—5 см от дуги в струю выдуваемого атомного водорода, расплавляется в несколько секунд.

Такое быстрое плавление железной проволоки может быть отчасти объяснено тем, что железо катализирует процесс соединения атомов водорода в молекулы. Это подтверждается опытами плавления в пламени атомного водорода металла молибдена и кварца: хотя температура плавления молибдена (2 500°) выше температуры размягчения кварца (1 630°), тем не менее молибден расплавляется вследствие своей каталитической активности скорее кварца.

Температура пламени атомного водорода в дуговой горелке Лэнгмюра выше $4\ 000^{\circ}$.

Пропускание струи водорода через вольтовую дугу горелки Лэнгмюра — самый лучший способ получения атомного водорода.

Можно получить свободные атомы водорода, освещая молекулярный водород светом, длина волны которого меньше 850 ангстрем.

Некоторые металлы, как, например, платина и палладий, способны поглощать водород. Чем больше будет измельчен палладий и чем ниже будет температура, тем больше он поглотит водорода. Один объем палладия может поглотить до трехтысяч таких же объемов водорода. Некоторые считают, что при этом образуется соединение палладия с водородом Pd_2H , легко разлагающееся на свои составные части. Другие считают, что здесь имеет место растворение водорода в металле, причем значительная часть молекул водорода распадается на атомы. Распадение это, оказывается, идет еще дальше. В 1929 г. А. Кен доказал рядом разнообразных и остроумных опытов, что при растворении в палладии молекулы водорода, в конце концов, разлагаются на свободные протоны и электроны. В одном из своих опытов он показал, что при пропускании тока через поглотившую водород палладиевую проволоку водород движется к отрицательному полюсу.

Опыты ставились так. Концы палладиевой проволоки, насыщенной водородом, соединялись с полюсами источника тока. Водород передвигался по направлению к отрицательному полюсу. Отсюда вывод: это движутся положительно заряженные протоны. Электроны же идут к положительному полюсу. Электровозбудительная сила применявшегося источника тока была очень мала. Это значит, что работа электрической энергии применявшегося источника тока была очень мала. Ее ни в коем случае не хватило бы для разложения атомов водорода на протоны и электроны. Это разложение требует затраты около 133 000 кГМ работы (в б. кал. — около 311 б. кал.).

Ясно, что атомы водорода уже при самом процессе растворения в палладии разлагаются на протоны и электроны. Разлагаются, очевидно, под действием электрических сил составных частей палладия—его ионов и электронов — и, вероятно, также под действием ударов свободных электронов палладия. Работа же электрической энергии источника тока сводится лишь к передвижению протонов и электронов к противоположным полюсам.

Итак, часть атомов водорода, растворенного в палладии и других металлах, должна быть разложена на протоны и электроны. Этот процесс происходит под действием простого растворения водорода в металлах.

ГЛАВА V

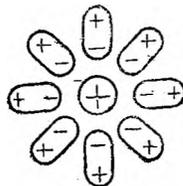
ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

(Ионная теория)

Представим себе, что кристаллы хлористого натрия, построенные из ионов натрия и ионов хлора, растворяются в каком-либо растворителе, молекулы которого полярны: $A^{\ominus} - B^{\oplus}$.

Положительные заряды ионов A^{\oplus} большого количества молекул растворителя будут притягивать к себе отрицательные ионы хлора кристаллов хлористого натрия. Отрицательные же заряды ионов B^{-} молекул растворителя будут тянуть к себе положительные ионы натрия.

Эти притягательные действия большого числа молекул растворителя могут преодолеть силу притяжения ионов натрия и хлора в кристалле хлористого натрия. Кристалл $Na^{\oplus}-Cl^{-}$ распадется на свои ионы, которые окажутся соединенными с молекулами растворителя, образовав *сольваты ионов* натрия и хлора: $Na^{\oplus} \cdot n(A-B)$ и $Cl^{-} \cdot m(A-B)$. В случае воды как растворителя их называют *гидратами ионов*: $Na^{\oplus} \cdot n H_2O$ и $Cl^{-} \cdot m H_2O$. На рис. 11 изображен разрез схемы сольвата (гидрата) иона натрия.



Сольват/гидрат/иона натрия

Если бы в полярном растворителе оказались не кристаллы, а отдельные молекулы хлористого натрия, то они также под влиянием притяжения молекул растворителя распались бы на сольваты ионов.



Рис. 11.

Полученные сольваты ионов движутся между молекулами растворителя (подобно молекулам газа) беспорядочно в разные стороны. Встречаются друг с другом. При таких встречах противоположно заряженные сольваты ионов натрия и хлора могут различным образом соединяться друг с другом — *ассоциировать*. Например, при растворении хлористого натрия в воде, вокруг обладающего положительным зарядом сольвата иона натрия расположатся несколько отрицательно заряженных сольватов ионов хлора. В свою очередь сольваты ионов натрия могут *ассоциироваться* в подобный же комплекс с сольватом иона хлора, располагаясь вокруг него. В таком комплексе ионов последние располагаются друг возле друга, на подобие того, как в самом сольвате вокруг находящегося в центре иона располагаются молекулы растворителя (см. рис. 11). Сольваты ионов могут ассоциировать и попарно: $Na^{\oplus} \cdot n H_2O \dots Cl^{-} \cdot m H_2O$.

На рис. 12 изображен разрез схемы такого комплекса сольватов ионов натрия и хлора, — так ассоциированной пары этих сольватов ионов.

Кроме такой *ассоциации* сольватов ионов в указанные комплексы, они могут соединяться в настоящие молекулы, вернее, образовать сольваты молекул. В ассоциированных попарно сольватах ионов между ионами, например, ионами натрия и хлора, находятся молекулы растворителя, например, воды.

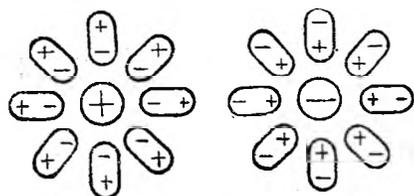
Ионы натрия и хлора связаны здесь друг с другом через посредство молекул воды (рис. 12).

Но они могут при встрече соединиться и непосредственно, оторвавшись от части соединенных с ними молекул воды и образовав молекулу хлористого натрия, соединенную все же с молекулами воды.

В такой молекуле к ее противоположным полюсам присоединены молекулы воды.

На рис. 13 изображен разрез схемы такого *сольвата молекулы* хлористого натрия.

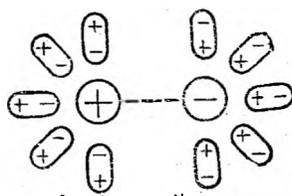
Здесь связь между ионами будет более прочной (см. дальше раздел о деформации электронных оболочек ионов), чем в том или ином комплексе ассоциированных через посредство молекул воды сольватов ионов натрия и хлора. Под влиянием действия молекул воды, присоединенных к противоположно заряженным полюсам молекулы хлористого натрия, эта последняя может вновь распасться, *диссоциировать* на ионы. Могут распасться под действием окружающих их молекул воды так или иначе ассоциированные комплексы сольватов ионов.



Ассоциирование пара сольватов ионов натрия и хлора



Рис. 12.

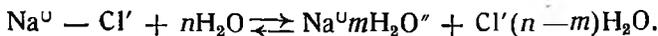


Сольват Молекулы хлористого натрия

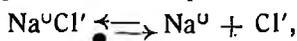
Рис. 13.

В растворе идут два противоположных процесса. С одной стороны, процесс ассоциации сольватов ионов в различные комплексы и процесс соединения сольватов ионов в сольваты молекул; с другой — процесс распада комплексов и молекул на свободные сольваты ионов. В растворе хлористого натрия этот последний преобладает. Поэтому комплексов сольватов и сольватов молекул там очень мало. В растворе, содержащем в литре 0,1 грамммолекулы хлористого натрия (0,59% раствор), так или иначе связанных сольватов ионов находится всего около 1—2%. Почти 99% сольватов ионов находятся в свободном состоянии. Чем больше радиусы ионов, тем труднее сольваты их соединяются в растворе в комплексы сольватов и в сольваты молекул.

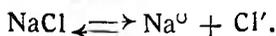
Распадение на ионы хлористого натрия при растворении его в воде следовало бы изображать так:



Но для упрощения при изображении подобных процессов не пишут молекул растворителя. Тогда распадение на ионы хлористого натрия при его растворении мы изобразим так:



или

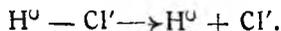


Кроме указанного действия растворителя, вероятно, и другие факторы, как, например, тепловое движение в связи с величиной диэлектрической постоянной растворителя, влияют в том же смысле, разъединяя молекулы на ионы. Мы не можем здесь останавливаться на этом, а также на связанных с этим вопросах, почему одни вещества распадаются на ионы в одних растворителях и не распадаются в других, другие же, наоборот, не распадаются в первых и распадаются во вторых.

Отметим лишь, что все это в общих чертах уже и теперь можно объяснить, кладя в основу современные взгляды на строение атома.

Все соли, кислоты и основания распадаются на ионы при растворении в воде и некоторых других растворителях.

Например, соляная кислота:

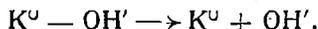


На какие ионы должны распадаться основания, например, КОН? Молекула его электронно построена так: $\text{K}^{\oplus} - \text{'O'} - \text{H}^{\oplus}$. Заряды иона калия и иона водорода одинаковы. Если радиусы их были бы одинаковы, то они находились бы на одинаковых расстояниях от иона кислорода. Однако радиус иона водорода в тысячу раз меньше радиуса иона калия. Можно подсчитать, что он стоит в два раза ближе к ядру иона кислорода, чем ион калия: $\text{K}^{\oplus} - \text{'O'} - \text{H}^{\oplus}$.

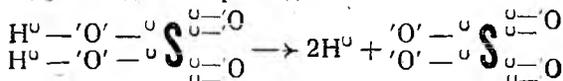
Поэтому работа отделения его от иона кислорода будет приблизительно вдвое больше, чем иона калия. Отсюда вывод, что такая молекула под действием тех или иных сил распадается (диссоциирует) на ион калия и ион гидроксила:



или



Применяя подобные же рассуждения, можно показать, что молекула серной кислоты должна распадаться на ионы:



или

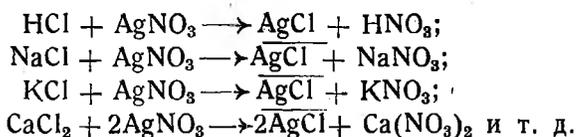


К необходимости признать распадение солей, кислот и оснований на ионы приводит нас также и внимательное рассмотрение реакций этих соединений и так называемого разложения их электрическим током. Эти факты и привели в 1887 г. Аррениуса к теории электролитической диссоциации.

При рассмотрении различного рода реакций между растворами солей, кислот и оснований сразу бросается в глаза одна особенность этих реакций.

Если мы прибавим к раствору соляной кислоты или какой-нибудь ее соли раствор серебряной соли азотной кислоты, то сейчас же

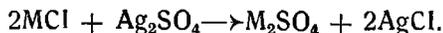
образуется белый творожистый осадок хлористого серебра



Несмотря на то, что хлор входит здесь в состав различных соединений, он одинаковым образом реагирует с раствором AgNO_3 .

Соединенный с хлором элемент не влияет на его способность образовать осадок хлористого серебра.

Если вместо AgNO_3 мы возьмем раствор другой соли серебра, например, Ag_2SO_4 , то также при взаимодействии последнего с раствором содяной кислоты или ее солей получается осадок AgCl :



Значит, кислотный анион, соединенный с серебром, также не влияет на его способность реагировать с хлором указанных соединений. *Раз встречается в растворе: серебро в виде своей соли и хлор в виде аниона какой-нибудь соли, они образуют осадок хлористого серебра, независимо от того элемента или групп элементов, с которыми они в этих солях связаны.*

Следовательно, составные части кислот, солей и оснований реагируют в растворах независимо друг от друга.

В этом заключается характерная особенность реакций названных соединений.

Как вывод из такой независимости реакций является предположение, что эти составные части-кислот, солей и оснований существуют в растворах как отдельные, независимые друг от друга группы. Они существуют, как было уже указано, в виде сольватов ионов.

Одновременно с процессом распада, или диссоциации, на ионы и образования сольватов последних идет и обратный процесс: ассоциации встречающихся друг с другом сольватов ионов и образования из них сольватов молекул.

При разбавлении раствора расстояния между сольватами ионов увеличиваются. Они встречаются поэтому реже, и процесс их ассоциации и образования из них сольватов молекул идет в меньшей степени. При больших разбавлениях этот процесс идет в ничтожной степени, и тогда остается в растворе ничтожное количество сольватов молекул и ассоциированных сольватов ионов. Электролит практически целиком распадается на свои ионы, образовав их сольваты. Так, например, в растворе, содержащем 0,1 граммолекулы в литре, степень диссоциации на ионы



В такой же степени (за немногими исключениями) распадаются на ионы и все соли.

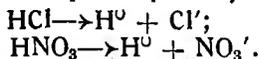
В дальнейшем мы не раз будем сокращенно говорить о диссоциации на ионы, ассоциации ионов и соединении их в молекулы, вместо того, чтобы каждый раз повторять, что при диссоциации на ионы образуются их сольваты, что ассоциируют сольваты ионов и что последние соединяются в сольваты молекул.

Кислоты и основания; их сила с точки зрения ионной теории

Сила кислоты и основания зависит от степени их диссоциации на ионы.

Действительно, степень диссоциации кислоты оказывается пропорциональной скорости выделения из нее водорода при действии цинка. А эта последняя пропорциональна силе кислоты.

Кислота, с точки зрения ионной теории,—это такое соединение, при диссоциации которого в растворе получают водородные ионы:



Все кислотные действия кислоты обуславливаются этим водородным ионом. Эти действия будут тем интенсивнее, чем больше концентрация водородного иона, чем больше, следовательно, степень диссоциации кислоты. Поэтому чем больше последняя, тем легче, понятно, будет выделяться водород при взаимодействии с цинком. Эта скорость выделения водорода не будет никоим образом зависеть от другой составной части соли — от ее аниона. Раз степень диссоциации двух кислот одинакова, раз одинаковы концентрации водородных ионов, будет одинакова и скорость выделения водорода, будут одинаковы и все те действия, которые обуславливаются присутствием водородного иона, независимо от природы кислоты.

Основание, с точки зрения ионной теории,—это такое соединение, при диссоциации которого в растворе получают гидроксильные ионы.

Присутствием гидроксильного иона обуславливаются все свойства основания, как такового: окрашивание лакмуса в синий цвет, способность при взаимодействии с кислотой давать соль — концентрацией гидроксильного иона обуславливается сила основания.

Она, следовательно, также зависит от степени диссоциации основания, а не от его природы.

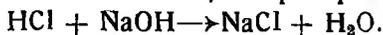
Ионные уравнения

Процесс образования соли в растворе при взаимодействии между растворами кислоты и основания сопровождается выделением тепла.

Если во взаимодействие вступают такие сильные кислоты как HCl и HNO₃ и сильные основания как NaOH и KOH, то на одну граммолекулу образующейся соли всегда выделяется почти одно и то же количество тепла, равное приблизительно 13 750 кал.

(¹) В водном растворе ион водорода существует в виде гидрата H[⊖] · H₂O[⊖] или (H₃O[⊖])[⊖]; см. дальше о комплексных ионах.

Напишем уравнение нейтрализации какой-либо сильной кислоты каким-нибудь сильным основанием, например:



Предположим, что реакция протекает в разбавленных растворах. Пусть разбавление таково, что HCl, NaOH и NaCl целиком распались на ионы.

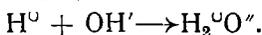
Тогда уравнение нейтрализации на языке ионной теории мы должны написать так:



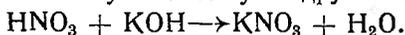
Что говорит нам это уравнение?

Оно говорит, что находившиеся в растворе водородные ионы соединились с гидроксильными, образовав молекулу $\text{H}_2^{\cup}\text{O}$. Ионы же натрия и хлора не претерпели никакого изменения. С ними ничего не произошло. Весь процесс нейтрализации сводится к образованию молекул воды из водородных и гидроксильных ионов.

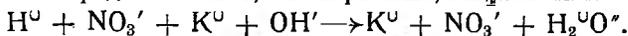
Чтобы изобразить уравнением сущность этого процесса, нам не нужно вовсе писать тех ионов, которые в этом процессе не участвуют. Мы напишем уравнение так:



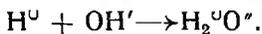
Возьмем другую сильную кислоту и другое сильное основание:



Сделав то же предположение, что и раньше, мы напишем:



Или опять:

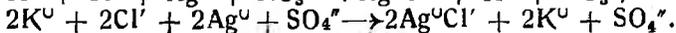
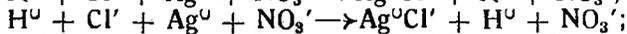
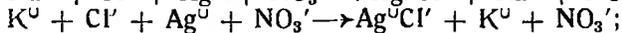
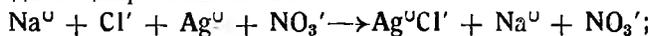


Значит, в разбавленных растворах процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к процессу образования молекул воды из водородных и гидроксильных ионов.

Понятно тогда, что и тепловой эффект реакции должен быть всегда один и тот же, независимо от природы взятых в реакцию сильной кислоты и сильного основания. Ведь он, очевидно, представляет собой тепловой эффект образования воды из водородного и гидроксильного ионов.

При нейтрализации кислоты основанием исчезают водородные и гидроксильные ионы, исчезают поэтому свойства кислоты и основания.

Напишем теперь на языке ионной теории процессы, которые мы разбирали в начале главы. Сначала процесс осаждения AgCl, сделав предположение, что участвующие в реакции растворенные вещества целиком диссоциированы на ионы:



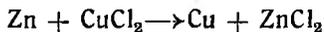
Во всех этих реакциях процесс сводится к образованию осадка Ag^uCl' из ионов Cl' и Ag^u .

Совершенно то же самое будет происходить и в том случае, если не все сольваты ионов Ag и Cl находятся в свободном состоянии.

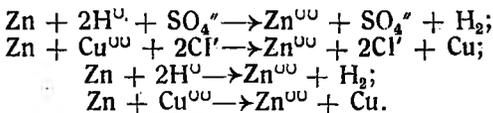
Оставшиеся при растворении свободными сольваты ионов натрия и хлора мешают всем ассоциированным сольватам ионов Na и Cl и всем сольватам их молекул распадаться на свободные сольваты ионов, так как, встречаясь и соединяясь, вновь образуют сольваты молекул и комплексы сольватов. Но по мере образования молекул хлористого серебра Ag^uCl' , выпадающих из раствора в виде осадка, причина образования сольватов молекул и комплексов сольватов ионов Na и Cl исчезает: исчезают из раствора сольваты ионов хлора. В конечном счете, так или иначе связанные между собой сольваты ионов натрия и хлора перейдут в свободное состояние. То же можно сказать и относительно сольватов молекул Ag^uNO_2' и ассоциированных сольватов ионов Ag^u и NO_2' . Таким образом, процесс и здесь сведется к соединению ионов серебра и хлора в молекулы хлористого серебра, выпадающие из раствора в виде осадка.

Химические процессы, сводящиеся к переходам электронов. Химическая и электрическая энергия с электронно-ионной точки зрения

Изобразим теперь процесс вытеснения меди цинком из медной соли соляной кислоты:



и процесс выделения водорода цинком из какой-либо кислоты, например, серной:



К чему сводится сущность этих процессов?

В первом из этих процессов атомы цинка, теряя электроны, переходят в ионы цинка; ионы же водорода, представляющие собой его атомы, лишенные одного электрона и потому получившие положительный заряд, восполняют эту потерю, приобретая электроны от атомов цинка и превращаясь, таким образом, в атомы водорода.

Процесс этот сводится здесь к переходу электронов от атомов цинка к ионам водорода.

Во втором процессе опять атомы цинка, теряя электроны, переходят в ионы цинка; ионы же меди, приобретая электроны от атомов цинка становятся атомами меди.

И здесь процесс сводится к переходу электронов: от атомов цинка, к ионам меди.

Сущность этих химических процессов сводится к тому, что в жидкости, в которой протекают эти процессы, пробегают по всем направлениям электроны от ионов к ионам, от атомов к ионам и обратно.

К этим беспорядочно пробегающим по всем направлениям потокам электронов, к этим электрическим токам, и сводится сущность происходящих между упомянутыми веществами химических процессов.

Эти химические явления представляют собой не что иное, как явления электрических токов.

Если бы мы были настолько малы, что могли поместиться в жидкости между атомами и ионами, обменивающимися своими электронами, то, соединив их проволоками, мы, при помощи соответствующей величины гальванометра, доказали бы существование электрического тока. Мы этого сделать не можем, но мы можем поступить иначе.

Мы можем устроить такой прибор, в котором все атомы или ионы, теряющие во время процесса электроны, будут собраны в одно место и отделены от также собранных вместе тех атомов и ионов, которые от них получают электроны. Такие приборы называются гальваническими элементами.

Соединим проволокой собранные вместе атомы или ионы, теряющие во время процесса электроны, с собранными вместе атомами или ионами, электроны получающими.

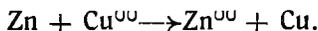
Те электроны первых, которые в наших процессах бежали беспорядочно в разные стороны ко вторым, побегут теперь все вместе по проволоке от первых ко вторым. Мы получим уже такой мощности поток электронов, такой силы ток, что наши обычные гальванометры его легко почувствуют.

Представим себе сосуд, разделенный на две части пористой перегородкой. В одну часть налит раствор цинкового купороса ($Zn^{++}SO_4^{--}$), в другую медного ($Cu^{++}SO_4^{--}$). В первый раствор опущена палочка цинка, во второй — палочка меди.

При таком расположении прибора атомы цинка собраны все вместе (в его палочке) и отделены от ионов меди, находящихся в растворе медного купороса ($Cu^{++}SO_4^{--}$).

Соединим палочку цинка медной проволокой с палочкой меди. Этим мы соединяем через палочку меди атомы цинка (его палочку) с ионами меди медного купороса.

Сейчас же побегут электроны от атомов цинка к ионам меди:



Воспринимая их, эти последние превратятся в атомы меди. Первые же, потеряв электроны, превратятся в ионы цинка.

Здесь побегут по проволоке в одном направлении все вместе, в виде одного общего потока, те электроны атомов цинка, которые при обычном взаимодействии цинка с раствором медного купороса бегут беспорядочно в различных направлениях.

Заставляя их при помощи указанного приспособления все вместе бежать по одному направлению, мы суммируем все эти потоки электронов в один мощный поток, которым можем пользоваться для той или иной цели.

Итак, с точки зрения электронно-ионной теории, гальванический элемент есть прибор, при помощи которого мы суммируем, пуская

по одному направлению, потоки электронов какой-либо химической реакции.

Тут нет никакого превращения химической энергии в электрическую в обычном смысле этого слова. Химические процессы, из которых можно составить гальванический элемент, дающий электрический ток, уже представляют собой электрические процессы, как, например, рассмотренные нами, где химические процессы сводятся к электрическим токам (потокам электронов).

Весь химизм такой реакции сводится к потокам электронов. Такая реакция есть явление электрическое.

Протекает ли она в гальваническом элементе или просто в стакане, — она остается тем же электрическим явлением.

Если химизм таких реакций сводится к потокам электронов, т. е. к электрическим явлениям, если здесь нет того, что обычно понимают под превращением химической энергии в электрическую, то что, с этой точки зрения, должна представлять собой химическая энергия?

При встрече, например, иона меди с атомом цинка, первый стремится отнять электроны у последнего.

В атоме цинка валентные электроны движутся, развивается центробежная сила, у них получается напряжение к уходу от атома, компенсируемое притяжением остальной части атома. Это напряжение, суммируясь с притяжением к этим электронам ионов меди, создает напряжение системы: $Zn + Cu^{II}$ — напряжение ее электрической и в то же время химической энергии, стремящееся перевести ее в систему $Zn^{II} + Cu$.

Здесь понятие электрической и химической энергии сливается в одно. Здесь взаимодействием зарядов и кинетических энергий движения валентных электронов создается разность напряжений электрической энергии, которая является в то же время разностью напряжений химической энергии.

Под влиянием этой разности напряжений электроны атомов цинка переходят к ионам меди, — часть электрической энергии переходит из одного места в другое.

В то же время — это переход химической энергии от одних химических индивидуумов к другим.

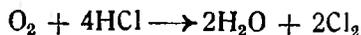
К этому и сводится сущность так называемого превращения химической энергии в электрическую.

Окисление и восстановление. Окисление и восстановление ионов с точки зрения электронно-ионной теории

Окислением в узком смысле этого слова называется процесс соединения простого или сложного вещества с кислородом. Восстановлением называется процесс, при котором вещество лишается всего или части своего кислорода.

В более общем смысле окислением называют присоединение кислорода или отнятие водорода. Обратный процесс — отнятие кислорода или присоединение водорода — называют восстановлением.

Так, например, процесс:



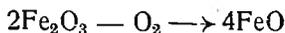
перехода хлористого водорода в хлор путем отнятия от первого водорода называют окислением хлористого водорода в хлор. Обратный процесс будет процесс восстановления хлора в хлористый водород.

В процессе:



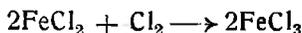
происходит окисление иодистого водорода в иод. В то же время мы говорим, что здесь происходит восстановление хлорного железа FeCl_3 в хлористое FeCl_2 .

Первое из этих соединений есть соль соляной кислоты и трехвалентного железа. Этой соли отвечает окисел трехвалентного железа Fe_2O_3 (окись железа). Хлористое железо — соль соляной кислоты и двухвалентного железа. Ей отвечает окисел FeO (закись железа), содержащий меньше кислорода, чем первый окисел. Переход первого во второй:

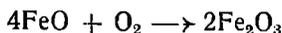


есть по нашему определению процесс восстановления (отнятия кислорода).

По аналогии и переход FeCl_3 — соединения, отвечающего окиси железа, в FeCl_2 — соединение, отвечающее его закиси, также называют восстановлением; обратный же переход:

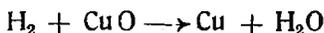


окислением соответственно переходу:



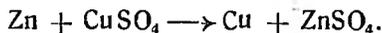
окислению закиси железа в окись.

Далее выделение металла из его окиси:



мы называем восстановлением, обратный процесс — окислением.

По аналогии мы называем восстановлением металла также процесс его выделения из его соли, например:



Обратный процесс — переход металла в его соль — будет с этой точки зрения процессом окисления.

Мы остановимся здесь на ионных процессах окисления и восстановления, т. е. на этого рода процессах, протекающих в растворах между ионами или между атомами и ионами.

Остановимся вначале на процессе:



где происходит окисление иодистого водорода в иод и восстановление хлорного железа в хлористое.

Этот процесс сводится к процессу взаимодействия между ионами трехвалентного железа и ионами иода с образованием атомов последнего и ионов двухвалентного железа:



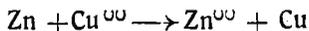
Здесь происходит восстановление иона трехвалентного железа в ион двухвалентного и окисление иона иода в его атом.

Ион иода J' отдает свой электрон иону Fe^{III} , превращая его в ион двухвалентного железа Fe^{II} . Сам же J' при этом превращается в атом иода.

Процесс восстановления иона трехвалентного железа в ион двухвалентного есть процесс приобретения электрона; обратный процесс — окисление иона двухвалентного железа в ион трехвалентного — процесс потери электрона.

Точно так же процесс окисления иона иода в его атом есть процесс потери электрона, обратный переход — восстановление атома иода в его ион — процесс приобретения электрона.

В процессе:



происходит восстановление иона меди в его атом, или процесс приобретения двух электронов, и окисление атома цинка в его ион, т. е. процесс потери двух электронов.

Таким образом, с электронно-ионной точки зрения, ионные процессы окисления и восстановления сводятся к очень простой схеме: окисление — это потеря электронов, восстановление — приобретение последних.

Гидролиз солей

Средние соли Na^+Cl^- , $\text{Na}_2^+\text{SO}_4^{2-}$ не должны окрашивать в растворе лакмус ни в синий, ни в красный цвет.

Однако существуют средние соли, окрашивающие раствор лакмуса. Так, водный раствор $\text{Zn}^{\text{II}}\text{SO}_4$ окрашивает лакмус в красный цвет. $\text{Na}_2^+\text{CO}_3^{2-}$, натриевая соль угольной кислоты ($\text{H}_2^+\text{CO}_3^{2-}$) — в синий.

Это происходит вследствие, как говорят, расщепления солей водой — гидролиза солей.

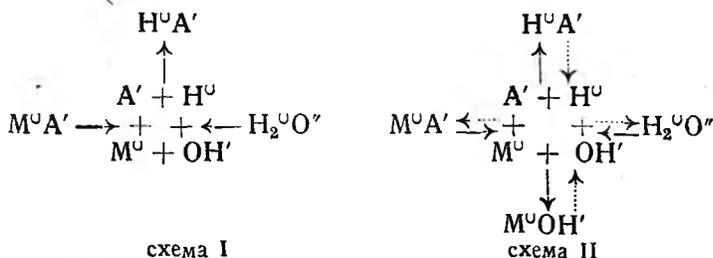
Вода, хотя и в ничтожной степени, распадается на ионы:



В литре воды находится одна десятиллионная грамм-иона водорода и такая же часть грамм-иона гидроксила. Диссоциация ее на ионы, следовательно, ничтожно мала. Однако благодаря этой диссоциации вода действует на некоторые соли, вызывая явления гидролиза.

Возьмем такую слабую кислоту $\text{H}^+\text{A}'$, молекулы которой совершенно не распадаются в растворе на ионы, и очень сильное основание $\text{M}^+\text{OH}'$, все молекулы которого распадаются на ионы.

Соль, отвечающая этому основанию и этой кислоте, должна, как и всякая соль, достаточно хорошо распадаться на ионы. Растворим эту соль в воде:



Ионы H° воды и ионы A' соли, встречаясь, будут соединяться в молекулы $\text{H}^{\circ}\text{A}'$. Вследствие исчезновения ионов A' не будет идти обычный обратный процесс соединения ионов M° и A' . Поэтому, в конечном счете, все молекулы $\text{M}^{\circ}\text{A}'$ распадутся на ионы. Ионы A' все соединятся с ионами H° в молекулы $\text{H}^{\circ}\text{A}'$.⁽¹⁾

Хотя ионов H° вначале мало, ибо молекулы воды мало распадаются на ионы, но уход ионов H° прекращает процесс соединения встречающихся друг с другом ионов H° и OH' , обычно идущий в сильной мере и противодействующий процессу распада молекул воды на H° ионы. Поэтому процесс этот по мере ухода ионов H° , соединяющихся с A' в молекулы $\text{H}^{\circ}\text{A}'$, будет идти дальше.

В конечном счете от этого накопится много ионов OH' . На каждый оставшийся за уходом A' -иона M° -ион остается один OH' .

Соответствующий же ему ион H° соединится с A' в $\text{H}^{\circ}\text{A}'$. В конце концов, можно считать, что в растворе останутся только молекулы $\text{H}^{\circ}\text{A}'$, молекулы воды, ионы M° и ионы OH' . Присутствие большого количества этих последних ионов придает синюю окраску раствору.

Не бывает таких слабых кислот, чтобы их молекулы совершенно не распадались на ионы. Всегда хоть небольшая часть, да распадется. Затем, в обычных наших растворах, не очень разбавленных, даже самые сильные основания все же не целиком распадаются на ионы. Хоть немного нераспавшихся молекул все же остается.

Поэтому процесс наш будет идти по схеме II. Все идущие, как мы описали, процессы уравниваются друг друга так, что в растворе будут находиться все участвующие в этих процессах ионы и молекулы.

Только количество свободных гидроксильных ионов будет значительно преобладать над количеством водородных, так как значительно большая часть этих последних соединится в молекулы $\text{H}^{\circ}\text{A}'$ по сравнению с числом OH' -ионов, образовавшихся с M° -ионами моле-

⁽¹⁾ Кроме молекул, точнее сольватов молекул, в растворе будут еще и комплексы ассоциированных сольватов ионов (см. выше). Мы здесь и дальше говорим для краткости о распадении (диссоциации) молекул на ионы и соединении ионов в молекулы, подразумевая под последними как сольваты молекул, так и комплексы так или иначе ассоциированных противоположно заряженных сольватов ионов, и под ионами — их сольваты.

кулы $M^{\circ}OH'$. Это потому, что молекулы $M^{\circ}OH'$ распадаются на ионы хорошо, молекулы же $H^{\circ}A'$ в малой степени. Значит, обратный процесс соединения ионов пойдет во втором случае в большей степени, чем в первом. Так как в растворе будет много больше ионов OH' чем H° , то и получится синяя окраска лакмуса. Если бы у нас была соль слабого основания и сильной кислоты, то получилось бы в растворе много больше H° -ионов по сравнению с OH' . Тогда лакмус окрасился бы в красный цвет.

Теперь понятно, почему средняя соль очень слабой угольной кислоты и сильного основания $Na^{\circ}OH'$ окрашивает раствор лакмуса в синий цвет, средняя же цинковая соль серной — соль очень слабого основания и сильной кислоты — в красный.

Схема II показывает нам, что процесс гидролиза есть процесс, обратный нейтрализации.

Возьмем основание $M^{\circ}OH'$ и кислоту $H^{\circ}A'$. Водородные ионы кислоты, соединяясь с гидроксильными ионами основания, будут образовывать молекулы воды, как показывает пунктирная стрелка $\cdots\cdots\rightarrow$; молекулы $H^{\circ}A'$ и $M^{\circ}OH'$ все дальше поэтому распадаются на ионы. Накопляющиеся от этого ионы M° и A' частью соединяются в молекулы $M^{\circ}A'$ по стрелке $\leftarrow\cdots\cdots$.

Если у нас слабая кислота и сильное основание или наоборот, то процесс нейтрализации, обозначенный пунктирными стрелками, не пойдет до конца. Он уравнивается обратным процессом, обозначенным обычными стрелками, т. е. процессом гидролиза.

Электролиз

Если мы соединим проволокой отрицательный полюс гальванического элемента с положительным, то электроны побегут по проволоке от отрицательного полюса к положительному.

Опустим в водный раствор хлористого водорода: $H^{\circ}Cl' \rightarrow H^{\circ} + Cl'$ две платиновые пластинки (два электрода), из которых одна соединена с отрицательным, другая — с положительным полюсом электрической батареи (рис. 14).

Положительно заряженные ионы водорода, изображенные на рисунке кружками с выемками, с положительными, обозначающими потерю электрона, будут отталкиваться положительно заряженной пластинкой и притягиваться отрицательно заряженной.

Вследствие этого они пойдут к отрицательно заряженной пластинке, к отрицательному электроду (катоде).

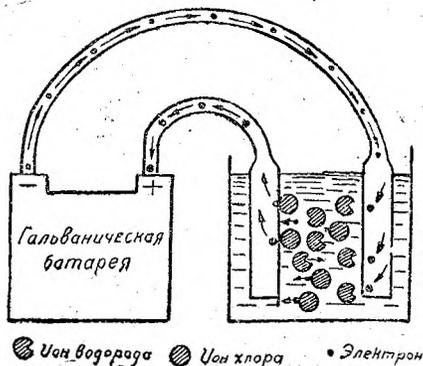


Рис. 14.

Ионы же хлора, изображенные на рисунке кружками с присоединенными к ним небольшими кружочками (электронами), как отрицательно заряженные, пойдут к положительному электроду (аноду). Когда мы соединяем полюсы проволокой, то электроны бегут по проволоке от отрицательного полюса к положительному. Последний втягивает в себя электроны, отрицательный выталкивает их из себя в проволоку. Положительный полюс втягивает в себя часть свободных электронов соединенной с ним платиновой пластинки. Поэтому пластинка получает положительный заряд. Отрицательный полюс выталкивает в соединенную с ним пластинку некоторое количество электронов и сообщает ей, таким образом, отрицательный заряд.

Мы говорили уже, что в куске металла, следовательно, и в наших платиновых пластинках, находятся свободные электроны и положительные ионы металла в равновесии с его атомами, например, в данном случае:



Пластинка остается электрически нейтральной, так как положительные заряды ионов нейтрализуются отрицательными зарядами электронов. Когда мы соединим такую пластинку с полюсом батареи, то получится иная картина. Из пластинки, соединенной с положительным полюсом, втягиваются в батарею электроны. Поэтому часть положительных ионов не будет уже нейтрализована зарядами этих ушедших электронов, и пластинка окажется положительно заряженной. В пластинку, соединенную с отрицательным полюсом, войдет из последнего некоторое количество электронов. Количество отрицательных электронов станет больше количества одинаковых им по величине положительных зарядов положительных ионов, и пластинка окажется заряженной отрицательно.

Притянутые к положительно заряженной пластинке, к положительному электроду, ионы хлора отдадут свои электроны, которые войдут в этот электрод и затем будут втянуты в гальваническую батарею через ее положительный полюс.

Электронами ионов хлора восполняется недостаток в них, образовавшийся в положительном электроде (как только что было описано, под влиянием положительного полюса). Как только он восполнится электроны из пластинки вновь будут втянуты положительным полюсом батареи, электроны ионов хлора вновь войдут в пластинку, вновь будут оттуда втянуты в батарею и т. д. Ионы хлора, теряя при соприкосновении с положительным электродом свои электроны, становятся атомами хлора, т. е. хлор из ионного состояния переходит в состояние простого вещества хлора.

К отрицательному электроду притягиваются из жидкости ионы водорода. С ними соединяются накопившиеся в электроде электроны; ионы водорода, присоединяя к себе электроны, переходят в его атомы: водород из ионного состояния переходит в состояние простого вещества — водорода.

Получаются, или, как говорят, выделяются: на отрицательном электроде водород и на положительном — хлор.

Получается, как обычно говорят, разложение раствора хлористого водорода на водород и хлор.

Как мы видели, с точки зрения ионной теории, в растворе хлористого водорода и до прохождения тока происходит (уже при растворении) разложение на ионы. При пропускании через раствор электрического тока происходит, как только что описано, притяжение ионов к электродам и превращение их в атомы (или, как в случаях сложных ионов, в группы атомов).

Так осуществляется прохождение электрического тока через растворы.

Оно сопровождается выделением на электродах составных частей растворенных веществ. *Ток проходит только через растворы веществ, распадающихся при растворении на ионы.* Такие вещества называют *электролитами*. Это — соли, кислоты и основания.

Эквивалентные веса элементов. Законы Фарадея как следствие электронно-ионного механизма явления электролиза

Мы видели, что при соединении или замещении *один* атомный вес *одновалентных* элементов (как натрий; хлор) равнозначен или эквивалентен *одному* атомному весу (или *одной* весовой части) водорода. У *двувалентных* элементов *одному* атомному весу водорода равнозначна или эквивалентна (при соединении или замещении) *половина* их атомного веса, у *трехвалентных* $\frac{1}{3}$ и т. д.

	Количество ат. весов	Элемент
1 ат. вес Н	1	Na
	1	Cl
	$\frac{1}{2}$	Ca
	$\frac{1}{2}$	S
	$\frac{1}{2}$	O
	$\frac{1}{3}$	N
	$\frac{1}{3}$	P
	$\frac{1}{4}$	Si
	$\frac{1}{4}$	C

Во взаимных реакциях соединения и замещения эти весовые количества элементов, эквивалентные одному атомному весу (или одной весовой части) водорода, равнозначны или эквивалентны между собой; так, алюминий соединяется одним своим атомом с тремя атомами хлора, на $\frac{1}{3}$ его атомного веса приходится один атомный вес хлора, эквивалентные по отношению к водороду количества; при вытеснении натрием цинка из соединений последнего один атомный вес первого вытесняет половину атомного веса второго, т. е. опять таки здесь взаимодействуют количества, эквивалентные по отношению к водороду, и т. д.

Эти эквивалентные веса получаются делением атомного веса элемента на коэффициент его валентности.

Называют эквивалентными весами или просто эквивалентами элементов такие их весовые количества, которые соединяются с одной

весовой частью водорода или замещают (прямо или косвенно) одну весовую часть его в его соединениях.

Представим себе три рядом стоящие сосуда (рис. 15).

В первом налит раствор азотной кислоты HNO_3 , во втором — раствор медного купороса CuSO_4 , в третьем — хлорного железа FeCl_3 . В каждый из сосудов опущены по две платиновые пластинки.

Одна из пластинок первого сосуда с раствором HNO_3 соединена платиновой проволокой с отрицательным полюсом гальванической

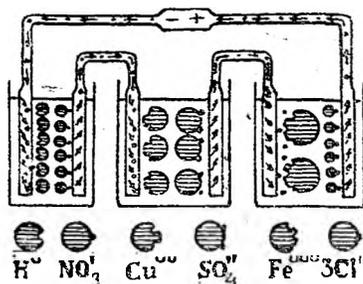


Рис. 15.

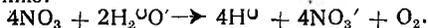
батареи, другая пластинка соединена платиновой проволокой с одной из пластинок второго сосуда, содержащего раствор медного купороса, вторая очередь, соединена платиновой проволокой с одной из пластинок третьего сосуда (где находится раствор хлорного железа), вторая пластинка этого сосуда соединена платиновой проволокой с положительным полюсом гальванической батареи. Таким образом, первая пластинка каждого

сосуда будет для его раствора отрицательным электродом, вторая — положительным.

Из отрицательного полюса гальванической батареи электроны идут в первую пластинку первого сосуда. Здесь электроны входят в раствор в ионы водорода, и, соединяясь с ними, образуют атомы водорода. В то же время электроны ионов NO_3^- входят во вторую пластинку первого сосуда, идут по соединительной проволоке в первую пластинку второго сосуда и далее в его раствор — в ионы меди; последние, соединяясь с электронами, дают атомы меди. Одновременно электроны ионов SO_4^{--} входят во вторую пластинку второго сосуда, идут по соединительной проволоке в первую пластинку третьего сосуда и тут входят в раствор — в ионы железа. Ионы же хлора этого раствора отдадут свои электроны второй пластинке третьего сосуда; последние идут отсюда по соединительной проволоке в положительный полюс гальванической батареи.

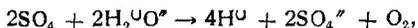
Так осуществляется здесь прохождение тока через растворы, сопровождающееся так называемым разложением растворенных электролитов. На отрицательных полюсах выделяются: водород, медь и железо, на положительных — группы атомов: NO_3^- и SO_4^{--} и атомы хлора. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ NO_3^- -ион, отдав электрон положительному электроду, вступает во взаимодействие с водой по уравнению:



На положительном полюсе появляется азотная кислота (т. е. вновь NO_3^- наряду с H^+ -ионами) и выделяется кислород.

Точно так же и ион SO_4^{--} , отдав свои электроны, реагирует с водой по уравнению:



образуя серную кислоту (т. е. SO_4^{--} и H^+ -ионы) с выделением кислорода. ⁽²⁾

Пусть через растворы проходит ток такой силы, что через разрез проводника (в любом, конечно, месте) в одну секунду проходит 6×10^{16} электронов. Следовательно, через первую пластинку первого сосуда в течение одной секунды войдет в ионы *одновалентного* водорода это количество электронов. Выделяется, очевидно, такое же количество, т. е. 6×10^{16} атомов водорода. Ясно, что в то же время уйдет через вторую пластинку (во второй сосуд) то же число электронов из такого же числа *одновалентных* анионов NO_3' .

Через первую пластинку второго сосуда в ионы меди войдут в течение одной секунды опять таки 6×10^{16} электронов. Медь здесь *двувалентна*. Следовательно, каждый ион ее, переходя в атом, соединяется с двумя электронами. Выделяется, значит, в течение секунды:

$$\frac{6 \times 10^{16}}{2} = 3 \times 10^{16} \text{ меди, т. е. вдвое меньше атомов двувалентной}$$

меди, чем атомов *одновалентного* водорода. В то же время, очевидно, 3×10^{16} ионов SO_4'' потеряют свои 6×10^{16} электронов, которые побегут через вторую пластинку второго сосуда в первую третьего и отсюда в раствор — в ионы железа. Железо здесь *трехвалентно*. Следовательно, вошедшие в течение секунды в его ионы 6×10^{16} электронов соединятся с *втрое* меньшим числом этих ионов, т. е.

$$c \frac{6 \times 10^{16}}{3} = 2 \times 10^{16}.$$

Выделится *втрое* меньше атомов *трехвалентного* железа, чем атомов *одновалентного* водорода. Одновременно 6×10^{16} ионов хлора потеряют свои электроны, которые через вторую пластинку третьего сосуда пойдут в положительный полюс батареи.

Сопоставим в таблице количество катионов, получивших во время прохождения тока в течение одной секунды по 6×10^{16} электронов и количество анионов, отдавших в это же время по такому же количеству электронов.

	Катионы	Анионы	
6×10^{16}	H^+	NO_3'	6×10^{16}
3×10^{16}	Cu^{++}	SO_4''	3×10^{16}
2×10^{16}	Fe^{+++}	Cl'	6×10^{16}

Мы видим, что на один атом (*один* атомный вес) выделившегося *одновалентного* водорода приходится *половина* атома (*половина* атомного веса) выделившейся *двувалентной* меди и *треть* атома (*треть* атомного веса) *трехвалентного* железа.

То-есть выделенные одним и тем же током количества этих веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.

То же (как ясно из таблицы) относится и к анионам. Здесь также выделяются эквивалентные количества.

Можно еще сказать так: *одинаковые количества электричества выделяют эквивалентные количества ионов.*

Ясно также, что при прохождении вдвое большего количества электронов (в течение секунды через разрез проводника) выделяется

вдвое большие количества ионов. При втрое большем — втрое большие количества.

То-есть количества веществ, выделенные током на электродах, пропорциональны силе тока.

Оба эти закона Фарадея, как видим, есть необходимое следствие электронного механизма прохождения тока через растворы электролитов.

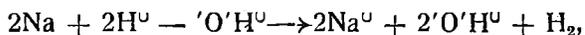
Получение простых веществ и их соединений путем электролиза

Этот очень распространенный в настоящее время способ получения простых веществ и их соединений является мощным орудием заводских методов химических производств.

При пропускании электрического тока через раствор хлористого натрия: $\text{Na}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ так же, как и при электролизе раствора H^+Cl^- , на положительном полюсе получается хлор. Его собирают в особые вместилища — газгольдеры, затем накачивают насосом в железные цилиндры и пускают в таком виде в продажу.

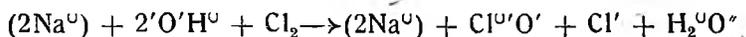
На отрицательном полюсе ионы натрия, получая электроны, переходят в атомы натрия: $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$.

Последние сейчас же вступают во взаимодействие с водой:



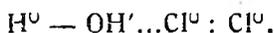
образуя гидроокись натрия и выделяя водород.

Если прибор для электролиза устроен так, что отрицательный и положительный электроды расположены близко друг к другу, то дальше идет следующий процесс:



Образуются в растворе ионы Cl' и анионы $\text{Cl}'\text{O}'$ хлорноватистой кислоты $\text{H}^+ - '\text{O}' - \text{Cl}'$, т. е. получается раствор натриевых солей соляной и хлорноватистой кислот. Этот раствор называют жавелевой водой.

Такой процесс должен идти легко. При рассказе о полярных и неполярных молекулах было упомянуто, что молекулы иода в бензольном растворе полярны, хотя молекулы бензола неполярны, следовательно, не могут поляризовать молекулы иода, которые должны бы быть неполярны. Отсюда был сделан вывод, что молекулы иода и в газообразном состоянии могут быть полярными, что в газообразном иоде часть молекул полярна и часть неполярна. То же было предположено о хлоре и бrome в газообразном состоянии. При растворении в воде хлор и бром образуют гидраты: при охлаждении их водных растворов отсюда выпадают кристаллы этих гидратов. Кристаллический гидрат хлора содержит от 6 до 10 молекул воды на молекулу хлора (см. дальше при галоидах). Образование гидратов хлора и брома в растворе можно представить себе так. Полярные молекулы воды поляризуют молекулы хлора и брома. Представим себе, что молекула воды подошла к молекуле хлора своим отрицательным полюсом:



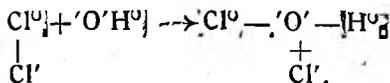
Соединительная пара электронов молекулы хлора оттолкнется к тому иону хлора, который лежит дальше от отрицательного полюса молекулы воды:



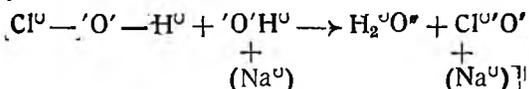
и получится полярная молекула хлора. Теперь к ее отрицательному и положительно полюсам подтянутся еще несколько молекул воды (положим, в общем притянутся по три с каждой стороны), усилят ее полярность и образуют с ней гидрат (сольват) хлора: $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Тем легче будут сольватироваться те молекулы хлора, которые были полярными и в газообразном состоянии в момент растворения газа хлора в воде.

Сольватированные полярные молекулы хлора будут своими положительными полюсами притягивать находящиеся в растворе гидроксильные ионы (едкого натра) и образовывать молекулы очень слабо диссоциирующей хлорноватистой кислоты:



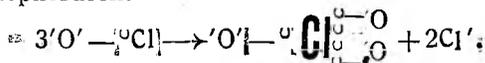
Полученные молекулы хлорноватистой кислоты будут нейтрализоваться молекулами NaOH , точнее свободными ионами последнего:



Как хлорноватистая кислота, так и соль ее нестойки. Их анион легко разлагается с образованием отрицательного иона хлора и атома кислорода: $\text{O}'\text{Cl}^{\ominus} \longrightarrow \text{Cl}' + \text{O}$. А потому эти вещества легко могут окислять. Их растворы обладают белящей способностью — обесцвечивают органические краски. Этот процесс состоит в том, что выделяющийся кислород окисляет краску, соединяясь с ней в бесцветное соединение.

При электролизе раствора $\text{K}^{\oplus}\text{Cl}'$ получают соответственно $\text{K}^{\oplus}\text{O}'\text{H}^{\ominus}$ и $\text{K}^{\oplus}\text{O}'\text{Cl}^{\ominus}$. Если подвергать электролизу горячий раствор хлористого калия, то получается бертолетова соль, которая, как малорастворимая, при охлаждении раствора легко выпадает в виде кристаллов.

В горячем растворе образующиеся по указанному выше (при NaOCl) уравнению анионы хлорноватистой кислоты превращаются в анионы хлорноватой:

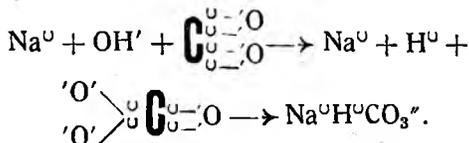


Здесь Cl^{\ominus} -ион одного из анионов — отдает еще четыре электрона ионам хлора двух других анионов. Полученные при этом отрицательные ионы хлора Cl' отталкиваются кислородными ионами и уходят из своих анионов. Образовавшийся же пятизарядный положительный ион Cl^{\oplus} притягивает к себе два иона кислорода и образует анион хлорноватой кислоты ClO_3' .

При охлаждении раствора ионы K^u и ClO_3' соединяются, образуя молекулы $KClO_3$ калиевой соли хлорноватой кислоты (бертолетова соль), и выпадают из раствора в виде кристаллов.

Если надо получить $NaOH$, то электроды помещают дальше друг от друга и отделяют их один от другого перегородкой, чтобы раствор $NaOH$ не смешивался с хлором.

Тогда в отделении отрицательного электрода получается раствор $NaOH$. Полученный раствор $NaOH$ можно превратить в соду, натриевую соль угольной кислоты, пропуская в него углекислый газ CO_2 . При этом получают кислую соль:



При выпаривании раствора $NaOH$ получается твердый белый кристаллический $NaOH$.

Его плавят, отливают в палочки и так пускают в продажу.

Из него можно получить металлический натрий. При 318° $NaOH$ плавится — переходит в жидкое состояние.

В расплавленном состоянии, как и в растворе, едкий натр распадается на ионы: $Na^u OH' \longrightarrow Na^u + OH'$.

Полярные молекулы $Na^u - OH'$, встречаясь друг с другом противоположными полюсами, оттягивают ионы своих молекул друг от друга; это ведет к распадению молекул на ионы.

Если здесь есть свободные ионы, как в растворе, то расплавленный едкий натр должен проводить электрический ток. Мы видели, что так называемое прохождение электрического тока через раствор соли ($Na^u Cl'$) или кислоты ($H^u Cl'$) сопровождается выделением на противоположных полюсах составных частей этих соединений. То же происходит при действии электрического тока на расплавленный едкий натр. Ионы натрия, получая от отрицательного полюса электроны, превращаются в его атомы, образуется металлический натрий. Гидроксильные ионы отдают электроны. Кислородный ион гидроксила отдает один из своих электронов положительному полюсу: $O'H^u \longrightarrow O'H^u + e$. Образовавшиеся при этом группы $O'H^u$ реагируют между собой так: $2O'H^u \longrightarrow O + H_2^u O'$, т. е. оставшийся электрон одного из кислородных ионов переходит к другому. Последний оттягивает к себе водородный ион первого и образует молекулу воды. Оставшийся атом кислорода с другим таким же образует молекулу кислорода. Образующаяся здесь вода не должна приходиться в соприкосновение с находящимся на отрицательном электроде натрием. Полюсы отделяют перегородкой из самого твердого едкого натра.

Кроме натрия, и другие металлы могут быть получены электролизом их расплавленных соединений. Так, кальций получается электролизом расплавленной его соли хлористого кальция $Ca^u Cl_2'$.

Подобным же образом получается алюминий.

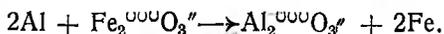
Такие металлы, как медь, которые не вступают во взаимодействие с водой, подобно натрию или калию, можно получать электролизом растворов их солей.

Так, например, при электролизе раствора медного купороса $\text{Cu}^{\text{II}}\text{SO}_4$, медной соли серной кислоты, ионы меди Cu^{II} , находящиеся в растворе, получая электроны от отрицательного полюса, превращаются в ее атомы и выделяются из раствора в виде металла меди.

Химические способы получения простых веществ из их соединений. Химическое равновесие

Чтобы получить, например, из хлористого магния $\text{Mg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ хлор и всем известный металл магний, надо отнять от ионов хлора электроны и вернуть иону магния потерянные его атомом электроны. Это можно сделать, как выше описано, путем электролиза. Но того же можно достигнуть и действием на хлористый магний некоторых веществ, т. е. так называемым химическим путем. По существу и здесь происходят те же электрические процессы, что и при электролизе, именно процессы перехода электронов.

Атомы одновалентного натрия легче должны терять свои электроны, чем атомы двувалентного магния. Поэтому атомы натрия, встречаясь с молекулами хлористого магния, будут стремиться отдать ионам последнего свои электроны. Особенно легко этот процесс должен идти с расплавленной солью, где происходит распадение ее на ионы. Ионы магния, получая электроны от атомов натрия, будут превращаться в атомы — получится металлический магний. Это процесс вытеснения одного металла другим из соли первого. Вытеснением легко получается ряд металлов из их окисей при действии алюминия, например:



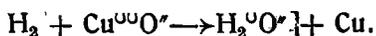
Если нагреть в одном каком-нибудь месте смесь порошков окиси железа и алюминия, то начнется взаимодействие: атомы алюминия отдадут электроны ионам железа. Последние превратятся в атомы и, как не имеющие зарядов, не будут притягиваться ионами кислорода, которые теперь соединятся с ионами алюминия: Al встанет на место железа, отнимет у железа кислород, соединится с последним и вытеснит железо. При этом взаимодействии выделяется большое количество тепла. Близлежащие части смеси будут сильно нагреты, вступят также во взаимодействие и т. д.; через несколько секунд процесс охватит всю смесь, из нее вылетает большой снап пламени и яркий звездочек — искр.

Все выделившееся при этом процессе железо расплавится.

В лабораториях окиси таких металлов, как медь, атомы которой в малой степени распадаются на ионы и электроны, часто *восстанавливают*, пропуская над ними в трубке водород и нагревая.

При высокой температуре, вследствие сильных столкновений между собой молекул водорода, электроны их легче срываются со своих

орбит. При этом атомы водорода отдают электроны ионам меди и выделают, таким образом, медь из ее окиси:

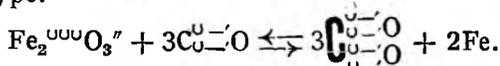


Полученные ионы водорода соединяются с ионами кислорода окиси, образуя воду.

Такие окиси, как окиси меди и железа, могут быть восстановлены углем при нагревании.

Выходит, что при высокой температуре атом углерода способен отдавать свои электроны иону металла.

При добывании железа из руд в доменных печах железо выделяется из своих руд также и действием окиси углерода $\text{C}^{\text{II}}\text{O}$ при высокой температуре:



В молекуле газа окиси углерода находится ион углерода, его атом, потерявший только два электрона. Он может потерять еще два, отдавая их ионам железа. Из последних получаются атомы.

Ионы же кислорода притягиваются положительными зарядами иона углерода, получившимися вследствие потери еще двух электронов, причем из окиси углерода получается его двуокись.

Процессу этому противодействует обратный процесс (\leftarrow).

Поместим в фарфоровую трубку окись железа Fe_2O_3 , будем пропускать через трубку окись углерода CO и нагревать трубку. Тогда пойдет процесс, обозначенный стрелкой (\rightarrow), будет образовываться CO_2 и железо. Образующаяся CO_2 будет уноситься прочь током CO и не сможет, поэтому, вступать в взаимодействие с полученным из окиси железом по уравнению справа налево (\leftarrow).

Поэтому мы сможем превратить все количество помещенной в трубку окиси железа в железо.

Поместим теперь окись железа в замкнутый сосуд, наполненный окисью углерода, и будем нагревать. Образующаяся двуокись углерода будет оставаться тут же, будет соприкасаться с образовавшимся железом и вступать с ним во взаимодействие с образованием окиси углерода и окиси железа. Этот обратный процесс будет противодействовать первому. Поэтому первый процесс — взаимодействие окиси железа с окисью углерода — не пойдет до конца; он уравнивается обратным процессом.

Получится, в конце концов, такое состояние, при котором в сосуде будут находиться: окись железа, окись углерода, его двуокись и железо.

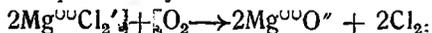
Такое состояние называется *химическим равновесием*. Чтобы нарушить это равновесие и заставить первый процесс пойти до конца в сторону образования железа и двуокиси углерода, мы должны все время удалять образующуюся двуокись углерода. Это мы и делали в опыте с фарфоровой трубкой. В то же время мы подавали в трубку все новые и новые количества окиси углерода. Этим мы тоже помо-

гали — первому процессу преодолеть второй. Так обычно поступают во всех случаях химического равновесия, когда надо довести до конца тот или иной из уравнивающих друг друга процессов. С равновесными процессами мы уже не раз встречались. Ко всем им приложимо то, что мы сейчас выяснили себе по поводу этого важного для металлургии железа процесса.

Для получения магния из хлористого магния $Mg^{++}Cl_2^-$ мы применяли натрий — вещество, атомы которого отдавали электроны иону магния и таким образом превращали их в атомы его — в металл магний.

Для получения из него хлора надо найти вещество, способное при определенных условиях отнимать электроны от ионов хлора.

Таким веществом является кислород. При нагревании хлористого магния в струе кислорода получают окись магния и хлор:



Родственное хлору простое вещество иод (твердое кристаллическое вещество цвета графита с металлическим блеском) может быть получено из своих ионов действием хлора. У атома иода ядро 46 17 между валентными электронами и ядром находится много больше электронов, чем у атома хлора. Поэтому он с большим трудом, чем хлор, будет притягивать электрон, образуя ион J^- , и легче будет его отдавать. Если пропускать хлор в раствор H^+J^- или Na^+J^- , т. е. в раствор иодистоводородной кислоты или ее солей, в раствор, где находятся ионы иода, то атомы хлора отнимут у последних электроны: $Cl + J^- \rightarrow Cl^- + J$, превратятся в ионы хлора, ионы же иода превратятся в его атомы, из раствора выделятся кристаллы иода.

На этом основан один из заводских способов получения иода.

ГЛАВА VI

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Только что мы ознакомились более подробно, чем раньше, с состоянием химического равновесия. Теперь мы ознакомимся на ряде примеров с законами, управляющими этим состоянием.

Действуя парами воды при высокой температуре на железо, можно получить водород и окисел железа по уравнению:



Обратно, водород, действуя на окисел железа FeO , восстанавливает его в железо, а сам, соединяясь с кислородом этого окисла, образует воду:



т. е. изображенная выше реакция протекает в обратную сторону.

Водород может восстанавливать этот окисел железа при той же самой температуре, при которой пары воды действуют на железо с образованием водорода и этого самого окисла железа.

Это значит, что указанный процесс протекает как в ту, так и в другую сторону при одной и той же температуре. Такие процессы, которые идут при одной и той же температуре как в одну, так и в другую сторону, называются обратимыми.

Пишут их обыкновенно так:



ставя вместо знака равенства две обращенные в противоположные стороны стрелки.

Рассмотрим простейший случай обратимой реакции:



т. е. обратимый процесс такого типа,⁽¹⁾ что вещество *A*, без взаимодействия с другим веществом, превращается в вещество *B*.

Раз реакция обратима, то значит и вещество *B* может превращаться в вещество *A* при той же температуре, при которой происходит превращение *A* в *B*. Оба эти превращения протекают, конечно, каждое с определенной скоростью.

Скоростью реакции называют отношение количества вещества, изменившегося в определенное время, к этому времени, или, проще, скорости называют количество вещества, изменившегося в единицу времени.

Скорость пропорциональна концентрации вещества, т. е. количеству вещества в единице объема. Концентрации измеряют граммолекулами. За единицу объема принимают литр.

Если мы говорим, что концентрация, например, раствора хлористого натрия равна 2, то это значит, что в литре такого раствора содержится 2 граммолекулы NaCl или $(23 + 35,5) \times 2 = 58,5 \times 2 = 117$ г хлористого натрия. Если концентрация раствора NaCl равна 0,1, то это значит, что в одном литре раствора растворена 0,1 граммолекулы NaCl или 5,85 г.

Пусть теперь скорость превращения *A* в *B* такова, что в одну минуту десятая часть имеющегося налицо количества *A* превращается в *B*. Скорость же превращения *B* в *A* такова, что в одну минуту 0,8 имеющегося налицо количества *B* превращается в *A*.

Возьмем такой раствор *A*, концентрация которого равна 9 (т. е. 9 граммолекул в литре), и будем наблюдать ход превращения.

В течение первой минуты в *B* превратится 0,1 от 9 граммолекул *A*, т. е. 0,9 граммолекулы; останется $9 - 0,9 = 8,1$ граммолекул

⁽¹⁾ Примером такого рода обратимых процессов могут служить превращения изомеров друг в друга. Изомерами называются такие сложные вещества, молекулы которых состоят из одних и тех же атомов простых веществ в одних и тех же количествах. Например, $\text{NH}_4 - \text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ (роданат аммония, аммонийная соль родановой кислоты) и $\text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH}_2$ (тиомочевина) являются изомерами. При

||
S

температуре плавления первая превращается во вторую: $\text{NH}_4\text{CNS} \rightleftharpoons \text{CS}(\text{NH}_2)_2$
Процесс обратим.

А в каждом литре раствора и получится 0,9 граммoleкулы В. В течение второй минуты в В превратится 0,81 А и должно было остаться А $8,1 - 0,81 = 7,29$. Но к концу первой минуты образовалось 0,9 В. Оно будет превращаться в А. К концу второй минуты в А превратится 0,8 от 0,9 или $0,8 \times 0,9 = 0,72$ граммoleкулы В. Следовательно, к концу второй минуты окажется $7,29 + 0,72 = 8,01$ граммoleкул А. Далее, в течение второй минуты из А получилось 0,81 граммoleкулы В. В то же время из имевшихся к концу первой минуты 0,9 граммoleкулы В в течение второй минуты превратилось в А 0,72; осталось, следовательно, $0,9 - 0,72 = 0,18$ В.

Всего, значит, к концу второй минуты оказалось $0,18 + 0,81 = 0,99$ граммoleкулы В.

Дальнейший ход этого обратимого процесса ясен из таблицы, помещенной ниже.

К концу	Превратилось	Осталось А	Получилось В
	$A \xrightarrow{\quad} B$ $A \xleftarrow{\quad} B$		
граммoleкул			
первой минуты	0,9 →	8,1	0,9
второй минуты	0,81 → 0,72 ←	8,01	0,99
третьей минуты	0,801 → 0,792 ←	8,001	0,999
четвертой минуты	0,8001 → 0,7992 ←	8,0001	0,9999
пятой минуты	0,80001 → 0,79992 ← или 0,8 → 0,7999 ←	8	1
шестой минуты	0,8 → 0,8 ←	8	1

На шестой минуте получается такое положение: в В превращается такое же количество А (0,8 граммoleкулы), какое получается обратно из В (0,8 граммoleкулы).

С этого момента количества А и В уже не будут изменяться, хотя превращение и в ту и в другую сторону идет все время, не переставая.

Г Получается такое состояние, при котором как взятое вещество (А), так и образовавшееся (В) существуют одновременно в определенных количествах, далее не изменяющихся, пока внешние условия (температура, давление) остаются неизменными.

Такое состояние называется *химическим равновесием*.

При этом только что рассмотренном процессе количество А все время убывает, количество же В нарастает. От этого количества А, превращающиеся в В, также все время убывают; количества же В, превращающиеся в А, все время увеличиваются.

При превращении $A \longrightarrow B$ 0,1 имеющегося налицо количества А превращается в В	При превращении $B \longrightarrow A$ 0,8 имеющегося налицо количества В превращается в А
0,9 = 0,1 × 9	0,72 = 0,8 × 0,9
0,81 = 0,1 × 8,1	0,792 = 0,8 × 0,99
0,801 = 0,1 × 8,01	0,7992 = 0,8 × 0,999
0,8001 = 0,1 × 8,001	0,79992 = 0,8 × 0,9999
0,80001 = 0,1 × 8,0001	0,8 = 0,8 × 1
0,8 = 0,1 × 8	
$v' = k' c'$	$v'' = k'' c''$

т. е. количество вещества, изменяющееся в единицу времени (скорость v' и v''), равно некоторому постоянному коэффициенту (k' и k''), умноженному на имеющуюся налицо в данный момент концентрацию (c' и c''); k' , k'' называют коэффициентом скорости. При концентрациях, равных единице, $v' = k'$; $v'' = k''$, вообще $v = k$. Т. е. коэффициент скорости есть скорость при начальных концентрациях, равных единице.⁽¹⁾

В нашем случае для процесса $A \longrightarrow B$ коэффициент скорости равен 0,1; для процесса $B \longrightarrow A$ равен 0,8.

К концу шестой минуты, когда было достигнуто состояние равновесия, $v' = 0,8$ и $v'' = 0,8$, т. е. в состоянии равновесия $v' = v''$ и $k'c' = k''c''$, отсюда:

$$\frac{k'}{k''} = \frac{c''}{c'} = \frac{1}{8} = K;$$

k' и k'' , скорости при начальных концентрациях, равных единице, являются величинами постоянными для данных химических процессов. Отношение их K также будет величиной постоянной. Ее называют «*постоянной равновесия*» или «*константой равновесия*». В данном случае ее числовая величина равна $\frac{1}{8}$.

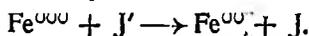
Величина K в данном случае показывает, что в состоянии равновесия концентрация (c'') вещества В в 8 раз меньше концентрации (c') вещества А.

(1) Коэффициент скорости называют также *константой скорости*.

А это значит, что стремление B переходить в A больше, чем стремление A к переходу в B , что напряжение ⁽¹⁾ химической энергии B больше напряжения химической энергии A .

Рассмотрим теперь более сложный случай.

Возьмем знакомый нам процесс:



Ферри-ионы (Fe^{III}) и иод-ионы движутся свободно в растворе в различных направлениях, встречаются друг с другом.

При встрече электроны ионов иода переходят к ферри-ионам, причем получаются ферро-ионы (Fe^{II}) и атомы иода. При обратном процессе встречи ведут к переходу электронов от ферро-ионов к атомам иода с образованием ферри- и иодионов. ⁽²⁾

Разберем сначала первый процесс, идущий по стрелке (\rightarrow) слева направо.

Переход электронов будет происходить не при каждой встрече ферри- и иод-ионов. Это будет происходить, когда встретившиеся ионы окажутся в некотором удобном для перехода положении. Но чем чаще будут встречи, тем чаще будут такие удобные положения и тем чаще будет происходить переход, т. е. химический процесс превращения ферри- и иод-ионов в ферро-ионы и атомы иода. Встречи же будут тем чаще, чем больше концентрации реагирующих веществ: Fe^{III} и J' . Скорость процесса и в этом случае будет пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, именно будет пропорциональна произведению их концентраций, как видно из нижеследующего рассуждения.

Представим себе, что при смешении растворов Fe^{III} - и J' -ионов получился раствор, в котором в момент смешения:

$$C_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 1 \text{ и } C_{\text{J}'} = 1,$$

т. е. концентрации этих ионов равны единице каждая (это значит, что в литре раствора находится по одному грамм-иону).

Пусть скорость процесса v' при этих условиях равна k' :

$$v' = k'.$$

Представим себе теперь, что мы взяли ферри-ион вдвое большей концентрации, что $C_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 2$.

От этого скорость процесса должна увеличиться вдвое:

$$v' = k' \times 2.$$

Если бы $C_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 3$, то тогда скорость утроилась бы:

$$v' = k' \times 3.$$

⁽¹⁾ См. дальше раздел о напряжении химической энергии.

⁽²⁾ Ионы трехвалентного железа называют также ферри-ионами, а ионы двухвалентного железа—ферро-ионами (от латинского слова ferrum—железо).

Если концентрация ферри-иона будет равна A , то

$$v' = k' \times A.$$

Если, взяв ферри-ион в концентрации A , мы возьмем еще и вдвое более концентрированный J' -ион,

$$C_{J'}^{uuu} = A \text{ и } C_{J'} = 2,$$

то скорость увеличится еще вдвое и будет равна:

$$v' = k' \times A \times 2.$$

Если $C_{J'} = 3$, то:

$$v' = k' \times A \times 3.$$

Если концентрация этих ионов равна B , то

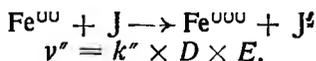
$$v' = k' \times A \times B,$$

т. е. скорость процесса

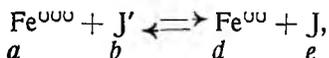


пропорциональна произведению концентраций Fe^{uuu} - и J' -ионов и равна этому произведению, помноженному на коэффициент скорости реакции.

Для обратного процесса:



В состоянии равновесия скорости обоих противоположных процессов:



как мы выяснили, равны.

Пусть в состоянии равновесия концентрации реагирующих веществ будут соответственно равны: a , b , d и e ; тогда скорость процесса слева направо равна:

$$v' = k' a b$$

и скорость обратного процесса (справа налево) равна:

$$v'' = k'' d e.$$

В состоянии равновесия $v' = v''$ и $k' a b = k'' d e$, откуда:

$$\frac{d e}{a b} = \frac{k'}{k''} = K;$$

В этом случае константа равновесия равна отношению произведений концентраций ферри-ионов и атомов иода к произведению концентраций ферри- и иод-ионов.

Это отношение должно быть постоянной, всегда одной и той же величиной. Понимать это надо так:

Пусть в состоянии равновесия, при некоторой температуре концентрации, $a = 0,0063$ грамм-иона, $b = 0,0038$, $d = 0,0062$ и $e = 0,0058$. Тогда:

$$\frac{de}{ab} = \frac{0,0062 \times 0,0058}{0,0063 \times 0,0038} = 1,5,$$

т. е. константа этого равновесия равна 1,5.

Скорость процесса слева направо равна:

$$v' = k' \times 0,0063 \times 0,0038.$$

Скорость процесса справа налево равна:

$$v'' = k'' \times 0,0062 \times 0,0058.$$

Эти скорости равны в состоянии равновесия.

Прибавим теперь к нашей системе, находящейся в равновесии, некоторое количество J' так, чтобы его концентрация стала равной 0,01. Теперь скорость процесса слева направо:

$$v' = k' \times 0,0063 \times 0,01$$

будет больше ($v' = k' \times 0,0063 \times 0,01 > v' = k' \times 0,0063 \times 0,0038$) и будет, следовательно, также больше скорости процесса справа налево. Теперь в единицу времени будет превращаться в Fe^{III} и J' больше Fe^{III} и J', чем их будет получаться обратно.

От этого концентрации Fe^{III} и J' будут уменьшаться и концентрации Fe^{II} и J — увеличиваться; скорость v' также будет уменьшаться, а v'' — увеличиваться до тех пор, пока не получатся такие концентрации, при которых скорости обоих противоположных процессов станут опять равными. Тогда вновь получится состояние равновесия. В нашем случае это будет тогда, когда концентрации: a , b , d и e станут соответственно равными: 0,00465; 0,00835; 0,00785; 0,00745; тогда

$$\frac{0,00785 \times 0,00745}{0,00465 \times 0,00835} = 1,5,$$

т. е. установится новое состояние равновесия при иных концентрациях, но таких, что опять произведение концентраций Fe^{II} -ионов и J атомов, деленное на произведение концентраций Fe^{III} - и J'-ионов, будет равно 1,5.

Выходит, что при увеличении концентраций J'-иона начинают уменьшаться его концентрация и концентрация иона, стоящего по одну с ним сторону знака обратимости, и увеличиваться концентрации веществ, стоящих по другую от него сторону знака обратимости.

Это происходит до тех пор, пока не получатся такие концентрации, что указанное выше отношение их произведений будет равно 1,5.

Вообще, при увеличении концентрации какого-либо из этих четырех веществ будет происходить процесс уменьшения его концентрации и концентрации вещества, стоящего по одну с ним сторону знака

обратимости, и увеличения концентрации веществ, стоящих по другую сторону знака обратимости. При уменьшении же концентрации какого-либо из этих реагирующих веществ будет идти процесс увеличения его концентрации и концентрации вещества, стоящего по одну с ним сторону знака обратимости, и уменьшения концентраций веществ, стоящих по другую сторону знака обратимости. Эти изменения будут происходить до тех пор, пока не получатся такие концентрации, что указанное отношение их произведений будет равно 1,5.

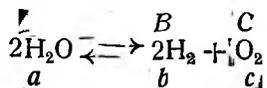
Из приведенных примеров и рассуждений ясно, какое значение имеет выражение:

Отношение произведений концентраций Fe^{++} и J к произведению концентраций Fe^{+++} и J' есть величина постоянная:

$$\frac{de}{ab} = K_2$$

Знание этой законности дает нам возможность управлять нашим процессом, заставить его протекать в ту или иную сторону в той мере, в какой это для нас желательно.

Исследуем теперь систему равновесия, получающуюся в результате диссоциации паров воды:



Чтобы процесс слева направо (\rightarrow) был возможен, надо, чтобы были налицо, по крайней мере, две молекулы паров воды. Положим, что у нас в литре находятся две молекулы $2H_2O$. Пусть скорость процесса разложения v' в этом случае равна:

$$v' = k_1 \cdot$$

Положим теперь, что у нас m молекул H_2O в литре. Число толчков какой-либо одной из этих молекул о другие молекулы будет пропорционально числу этих последних, т. е. пропорционально $m - 1$ или просто m , так как m по сравнению с единицей очень велико (число молекул в одном литре газа громадно) ⁽¹⁾.

Если мы примем в расчет не одну молекулу, а две, то общее число толчков их о другие молекулы будет вдвое больше, пропорционально $2m$. Если принять в расчет 3, 4 и т. д. молекул, то общее число толчков о другие молекулы будет втрое, вчетверо и т. д. больше, т. е. будет пропорционально $3m$, $4m$ и т. д.

Для всех m молекул общее число толчков их о другие молекулы будет в m раз больше, чем для одной, будет пропорционально $m \times m$ или m^2 . Скорость процесса будет, следовательно, пропорциональна m^2 и равна:

$$v' = k_1 m^2.$$

(1) При 0° и 760 мм в 22,4 л находится $6,06 \times 10^{23}$ молекул (см. раздел о Γ правиле Авогадро), в 1 л $2,71 \times 10^{22}$.

Так как концентрация газа пропорциональна числу его молекул в единице объема, то:

$$v' = k_1 A^2,$$

если через A обозначим концентрацию паров воды.

Скорость v'' обратного процесса — процесса соединения водорода и кислорода — на основании всех предыдущих рассуждений будет:

$$v'' = k'' B^2 C,$$

если буквами B и C обозначим соответственно концентрации водорода и кислорода.

Пусть в состоянии равновесия концентрации паров воды водорода и кислорода будут равны: a , b и c ; тогда:

$$\begin{aligned} v' &= k' a^2; \\ v'' &= k'' b^2 c; \end{aligned}$$

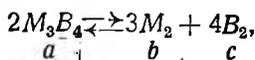
и, так как в состоянии равновесия $v' = v''$, то

$$k' a^2 = k'' b^2 c$$

и

$$\frac{b^2 c}{a^2} = \frac{k'}{k''} = K.$$

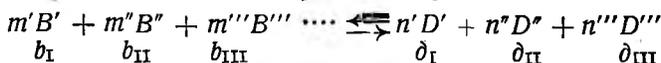
На основании всего сказанного мы для обратимого процесса:



если концентрации в состоянии равновесия равны a , b и c , получим:

$$\frac{b^3 \cdot c^4}{a^2} = k.$$

Вообще, если у нас есть обратимый процесс:



в состоянии равновесия, причем концентрации веществ B' , B'' , B''' , D' , D'' , D''' в этом состоянии равны b_I , b_{II} , b_{III} , d_I , d_{II} , d_{III} ..., то:

$$\frac{d_I^{n'} d_{II}^{n''} d_{III}^{n'''} }{b_I^{m'} b_{III}^{m''} b_{III}^{m'''}} = k.$$

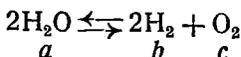
Концентрации называют «действующими массами». Отсюда и закон этот называют «законом действующих масс» или «законом химического действия масс».

Рассматривая процесс равновесия, изображенный в общей форме, так, как мы рассматривали процесс взаимодействия в растворе между F^{+000} и J^- -ионами, мы заметим, что увеличение концентраций одного, нескольких или всех веществ, стоящих по одну и ту же сторону знака обратности, вызывает образование веществ, стоящих по другую

сторону этого знака; уменьшение же концентраций одного, нескольких или всех веществ, стоящих по одну и ту же сторону знака обратимости, вызывает образование этих самых веществ; увеличение концентраций одного, нескольких или всех веществ, стоящих по одну и ту же сторону знака обратимости, вызывает уменьшение их концентраций. Уменьшение концентраций одного, нескольких или всех веществ, стоящих по одну и ту же сторону знака обратимости, вызывает увеличение их концентраций.

Эти процессы, вызываемые увеличением или уменьшением концентраций тех или иных веществ, будут протекать до тех пор, пока не получатся такие концентрации реагирующих веществ, что соотношение их, отвечающее формуле закона химического действия масс, станет опять равным K (числовой величине этой константы для данной температуры).

Рассмотрим систему:



еще с одной стороны.

Представим себе, что эта система находится в равновесии в цилиндре под поршнем:

$$\frac{b^2c}{a^2} = k.$$

Будем теперь вдвигать поршень в цилиндр. Давление при этом будет увеличиваться, объем уменьшаться. Едвинем поршень настолько, чтобы объем уменьшился вдвое (давление при этом увеличится вдвое). Концентрации всех реагирующих веществ станут теперь вдвое больше, будут равны: $2a$, $2b$ и $2c$.

Теперь отношение произведения квадрата концентрации водорода $(2b)^2$ на концентрацию кислорода $(2c)$ к квадрату концентрации паров воды $(2a)^2$ будет больше константы равновесия k :

$$\frac{(2b)^2 \times 2c}{(2a)^2} = \frac{(2b)^2 \times c}{2a^2} = 2k.$$

Оно будет вдвое больше. Следовательно, по предыдущему в системе должен пойти процесс уменьшения концентраций, входящих в числитель отношения, и увеличения концентраций знаменателя его, т. е. процесс соединения водорода и кислорода — процесс справа на лево.

Этот процесс справа налево ведет к уменьшению общего числа молекул реагирующих веществ: из трех молекул, — двух водорода и одной кислорода, — образуются две молекулы паров воды. Уменьшение же общего числа молекул ведет к уменьшению давления, производимого смесью этих газов на стенки сосуда и на поршень.

Вдвигая поршень, мы увеличиваем концентрации, — увеличиваем число молекул, приходящееся на единицу объема, и этим — давление. Система, находящаяся в равновесии, отвечает на это уменьшением числа молекул, — уменьшением давления.

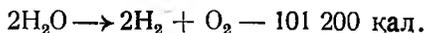
Если бы мы выдвинули поршень, т. е. увеличили объем, занимаемый системой, и этим *уменьшили бы* концентрации и *давление*, то на это система ответила бы процессом, увеличивающим общее число молекул, *увеличивающим*, следовательно, давление. Началось бы уменьшение концентрации паров воды и увеличение концентраций водорода и кислорода.

Если процесс не сопровождается изменением общего числа молекул, то система не будет отвечать на увеличение давления его уменьшением, и наоборот.

Примерами таких систем могут служить: процесс $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{J}' \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}} + \text{J}$ и диссоциации иодистого водорода:



Процесс диссоциации паров воды при 2000°:



протекает слева направо с поглощением 101 200 калорий тепла, справа налево с выделением того же количества тепла. Протекание его слева направо сопровождается охлаждением, справа налево — нагреванием.

Представим себе, что эта система находится в состоянии равновесия при 2 000°. Начнем *увеличивать температуру — нагревать нашу систему*. Сейчас же в ней начнет протекать процесс слева направо, т. е. процесс, сопровождающийся *поглощением тепла, охлаждением (уменьшением температуры)*.

Если бы мы стали *понижать температуру, охлаждать* нашу систему, то немедленно стал бы протекать процесс справа налево, сопровождающийся *выделением тепла, нагреванием (увеличением температуры)*.

На производимое нами изменение температуры система отвечает процессом, вызывающим противоположное изменение температуры.

Итак, система, находящаяся в состоянии равновесия, на увеличение концентраций тех или иных реагирующих веществ отвечает их *уменьшением*, и наоборот.

На увеличение температуры (нагревание) она отвечает процессами, сопровождающимися поглощением тепла (охлаждением) и наоборот. На увеличение давления она отвечает при помощи процессов, его *уменьшающих*, на уменьшение давления *отвечает* процессами, его *увеличивающими*.

Константа равновесия неоднородной системы

Рассмотрим, каковы будут условия равновесия в неоднородной химической системе, т. е. в системе, состоящей по крайней мере из двух несмешивающихся частей.

Твердая соль находится в подвижном состоянии равновесия со своим насыщенным раствором. Одновременно происходит растворение соли и ее выделение из раствора. В единицу времени столько же

молекул соли переходит в раствор, столько их обратно выделяется из раствора.

Каждой определенной температуре отвечает определенная концентрация соли, постоянная для данной температуры. Пусть при некоторой температуре концентрация насыщенного раствора некоторой соли, находящегося в соприкосновении с твердой солью, равна a ; тогда $a = k$.

Уменьшим концентрацию a . Твердая соль, находящаяся в соприкосновении с раствором, начнет растворяться до тех пор, пока концентрация вновь станет равной a . Увеличим концентрацию. Сейчас же соль начнет выделяться из раствора, пока концентрация вновь не достигнет величины a .

Представим себе теперь неоднородную химическую систему в состоянии равновесия, например:



B и D нерастворимы в воде, C и E — растворимы. Значит, у нас неоднородная равновесная система, состоящая из несмешивающихся частей, из трех фаз — двух твердых B и D и одной жидкой (раствор C и E). Нет совершенно нерастворимых веществ. И так называемые нерастворимые в сущности только очень мало растворимы. Но все же растворимы. Если мы взболтаем порошок B с водным раствором C , то образуется насыщенный раствор B , который будет находиться в равновесии с нерастворившимся B .

Поэтому концентрация растворившейся части последнего будет для данной температуры величиной постоянной: $b = k'$.

Концентрация растворенного B будет вследствие его взаимодействия с C уменьшаться, но это уменьшение будет сейчас же пополняться растворением новых количеств B . Таким образом, его концентрация все время будет оставаться одной и той же, будет величиной постоянной.

То же мы должны сказать и о D . Его концентрация тоже будет величиной постоянной: $d = k''$.

В уравнении константы нашего равновесия]

$$\frac{de}{bc} = k_1$$

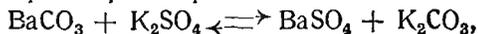
помножим обе части на b и разделим на d . Получим:

$$\frac{e}{c} = k_1 \frac{b}{d}$$

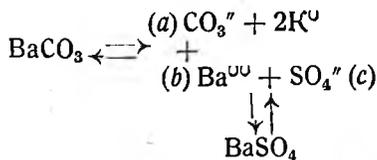
Так как b и d величины постоянные, то и $k_1 \frac{b}{d} = k$ и $\frac{e}{c} = k$,

т. е. в уравнение константы входят только концентрации C и E .

Примером такого случая равновесия может служить взаимодействие между порошком очень трудно растворимого в воде углекислого бария и раствором сернокислого калия:



причем образуются раствор углекислого калия и очень трудно растворимый в воде сернокислый барий. На ионном языке процесс изображается так:



Константа равновесия между порошком BaCO_3 и находящимися в растворе ионами Ba^{++} и CO_3'' :

$$k' = ab.$$

Константа равновесия между порошком BaSO_4 и находящимися в растворе ионами Ba^{++} и SO_4'' :

$$k'' = bc.$$

Отсюда: $b = \frac{k''}{c}; \quad k' = a \frac{k''}{c}; \quad \frac{k'}{k''} = k = \frac{a}{c}.$

т. е. в уравнение константы равновесия между:



входят только концентрации a и c растворимых веществ K_2CO_3 и K_2SO_4 или их ионов: CO_3'' и SO_4'' .

Точно к таким же результатам можно прийти, рассматривая равновесную систему, состоящую из твердых и газообразных веществ, например, $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{FeO}$, так как твердые вещества обладают определенной, хотя часто и ничтожной, упругостью пара. Если в некотором замкнутом пространстве находится летучее твердое вещество, то получится состояние равновесия между твердым веществом и его паром, насыщающим замкнутое пространство, — равновесие, совершенно аналогичное равновесию между твердой солью и ее насыщенным раствором. Издесь $c = k$, т. е. концентрация насыщенного пара есть для данной температуры величина постоянная.

Вообще, следовательно, если у нас есть равновесная система с одним или несколькими твердыми веществами, взаимодействующими с газами или растворами, то в уравнении константы равновесия нет концентраций твердых веществ.

Еще о равновесии

Для изучения законов, по которым протекают обратимые процессы, мы искусственно ставим их в такие условия, чтобы их совершенно изолировать от окружающей среды: заключаем в замкнутые сосуды и помещаем в термостат. Тогда мы наблюдаем, с какой бы

стороны мы не подходили, видимую остановку процесса. Это выражается законом:

$$K = \frac{B^n \cdot C^m \dots}{L^r \cdot E^q \dots},$$

который указывает для каждого отдельного случая, напряжение химической энергии какой из двух превращающихся друг в друга систем больше.

В природе же, как указывает Энгельс (Диалектика природы, стр. 14), всякое равновесие лишь относительно и временно. В природе нет изолированных систем и абсолютно независимых друг от друга явлений. Поэтому в природе все процессы идут в ту или иную сторону.

На земле, говорит Энгельс (там же, стр. 14), движение дифференцировалось в смене движения и равновесия; отдельное движение стремится к равновесию, а совокупное движение снова уничтожает отдельное равновесие. Например, данный кристалл кристаллогидрата стремится к установлению состояния равновесия с испаряющейся из него водой. Атмосферные же течения уносят пары воды, скопляющиеся над кристаллом. И испарение идет — процесс этот в природе не обратим именно потому, что в природе нет изолированных систем. Изолируем кристалл в замкнутом пространстве при постоянной температуре. Испарение пойдет не до конца, а до определенного предела. Но и это искусственно созданное состояние равновесия прежде всего *не покой*, но непрерывное движение, непрерывное взаимодействие двух протекающих в противоположные стороны процессов. «Равновесие неотделимо от движения» — говорит Энгельс (там же, стр. 14).

Рассматривая обратимый процесс в элементарной форме, мы увидим, что здесь нет уравнивания прямого процесса противоположным. Возьмем в замкнутом пространстве только две молекулы *AB* и *CD*. Они будут встречаться и дадут при одной из встреч молекулы *AC* и *BD*. После этого через некоторое время встретятся эти последние и дадут обратно *AB* и *CD*. Оба эти процесса будут идти во времени один за другим, и в каждый такой момент времени то один то другой будет доходить до конца. Тут, ясно, нет уравнивания одного процесса другим, концентрации все время изменяются. Когда же у нас много молекул, то во всей системе в целом получается уравнивание и неизменность концентраций. Получается она благодаря колоссальному числу молекул. В общей массе концентрации остаются неизменными в состоянии равновесия, в отдельных же частях равновесной системы они неодинаковы.

Представим себе равновесную систему разделенной на огромное число очень маленьких частей. Представим себе нас настолько малыми, что каждый из нас мог бы легко поместиться в такой части системы. Представим себе, что целый ряд таких маленьких исследователей поместился по одному в каждой такой части системы и что все одновременно произвели измерение концентраций — каждый в своей

части. Несомненно получились бы разные результаты, разные концентрации, но так, что в целом статистически получатся одни и те же средние концентрации, сколько бы раз не производить такие измерения и вычисления средних концентраций.

Значит, внутри системы, находящейся в так называемом состоянии химического равновесия, все время существуют внутренние факторы, вызывающие постоянное нарушение равновесия.

Мы же (в тех или иных целях), искусственно изолировав систему, создаем условия, мешающие нарушению равновесия всей системы в целом. В природе нет таких искусственных условий. Здесь, как правило, постоянное взаимодействие систем друг с другом и с окружающей средой. Поэтому в природе состояния равновесия лишь временны и относительны, и все процессы идут или в ту или в другую сторону и лишь временно идут одновременно и в ту и в другую сторону.

Таким образом, в так называемом состоянии химического равновесия существенными являются следующие моменты. Равновесие есть прежде всего отсутствие покоя. Равновесие неотделимо от движения. Химическое равновесие, как и всякое равновесие, лишь относительно и временно. В системе, находящейся в состоянии равновесия, существует постоянная борьба между двумя противоположными процессами, постоянно возникают внутренние противоречия, ведущие к переходу в свою противоположность. Значит, в равновесной системе существуют внутренние факторы, вызывающие постоянное нарушение равновесия.

ГЛАВА VII

ЕЩЕ О КИСЛОТАХ, ОСНОВАНИЯХ И СОЛЯХ

Эквивалентные количества кислот и оснований. Титрование

Возьмем некоторое количество раствора соляной кислоты, прильем к нему раствор лакмуса, отчего он окрасится в красный цвет, и будем приливать к нему постепенно раствор едкого натра.

Для этого нальем раньше раствор соляной кислоты в длинную стеклянную трубочку, нижний конец которой сужен и снабжен крапом (рис. 16).

Трубочка поделена на равные части черточками.

Объем между двумя длинными черточками равен одному кубическому сантиметру; объем между двумя короткими черточками равен одной десятой кубического сантиметра.

Такая трубочка называется *бюреткой*.

Нальем до черточки с цифрой нуль в одну бюретку соляной кислоты, в другую — раствор едкого натра.

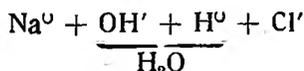
Вьльем из бюретки с соляной кислотой несколько кубических сантиметров ее в чистый стакан, прильем в него раствор лакмуса и, подставив под бюретку с едким натром, будем постепенно приливать из нее в стакан раствор последнего.

Мы будем при этом замечать следующее: в том месте жидкости, куда попадает струйка раствора едкого натра, будет получаться в красной жидкости небольшое облачко синего цвета; при помешивании жидкости стеклянной палочкой это синее облачко исчезает.

Наконец, наступит момент, когда раствор принимает фиолетовый цвет.

Если мы теперь прибавим к раствору одну только каплю раствора едкого натра, то вся жидкость сейчас же окрасится в синий цвет. Прибавив затем из бюретки с кислотой одну-две капли, мы опять окрасим раствор в фиолетовый цвет. Если к фиолетовому раствору прибавим одну каплю кислоты, то он окрасится в красный цвет и т. д.

При приливании раствора NaOH находящиеся в растворе соляной кислоты H^+ -ионы соединяются с OH^- -ионами первого (нейтрализуются ими) в молекулы воды:



В растворе остаются только ионы соли (хлористого натрия NaCl) в равновесии с небольшим сравнительно количеством ее молекул:

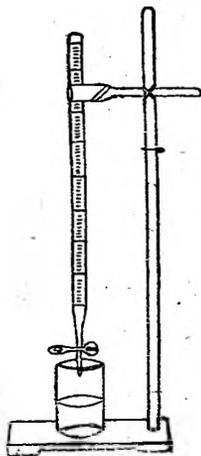
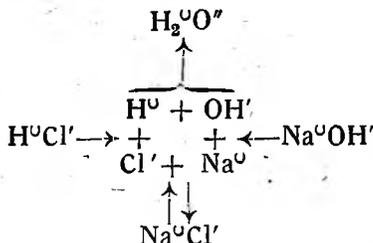


Рис. 16.

Когда будут нейтрализованы все H^+ -ионы, то исчезнет причина, окрашивающая лакмус в красный цвет, и он примет фиолетовую окраску; если затем прибавить ничтожное количество OH^- -ионов, то лакмус, понятно, окрасится в синий цвет, и т. д.

Тот момент, когда лакмус принимает фиолетовый цвет, соответствует полному уничтожению в растворе всех H^+ -ионов кислоты и всех OH^- -ионов основания. В растворе будут только вода, ионы и молекулы соли.

Пользуясь бюретками, очень легко уловить этот момент.

Таким способом мы можем узнать, сколько у нас находится в растворе какой-нибудь кислоты, если мы знаем, сколько наш раствор едкого натра (или другого основания) содержит в себе последнего, и наоборот.

Положим, у нас такой раствор едкого натра, что в литре его (т. е. в 1 000 см³) находится грамм-ион OH^- (т. е. грамммолекула NaOH).

Мы хотим теперь определить содержание HCl в растворе соляной кислоты. Налив оба раствора в бюретки, мы отливаем в стакан 30 см³ кислоты и затем приливаем к ней раствора едкого натра.

Достигнув того, что жидкость в стакане краснеет или синее от 1—2 каплей кислоты и щелочи, мы знаем, что вполне нейтрализовали нашу кислоту прибавленным раствором едкого натра.

Положим, что мы прилили ровно 15 см³ раствора NaOH. Значит, соляная кислота вдвое более разбавлена, чем раствор едкого натра, и содержит в литре 0,5 грамм-иона водорода Н⁺ или 0,5 грамммолекулы HCl (или $36,5 : 2 = 18,25$ г).

Если бы у нас был раствор едкого натра с неизвестным содержанием NaOH и соляная кислота, содержание в растворе которой было бы известно, то мы, наоборот, могли бы узнать количество NaOH в растворе, приливая к нему раствор нашей соляной кислоты и вычисляя затем подобным же образом.

Такой способ определения количества вещества в растворе или такой способ анализа раствора называется *объемным анализом*, так как производится путем измерения объемов реагирующих растворов.

Его называют еще *титровальным анализом*.

Для его производства нужно знать количество вещества в единице (например, в 1 л) объема раствора, или концентрацию раствора.

Концентрацию раствора (содержание вещества в единице объема раствора) называют *титром*; отсюда и название *титровальный анализ*.

Когда я путем приливания кислоты из бюретки нейтрализую основание или наоборот, то я титрую кислоту основанием или наоборот.

Вся операция приливания и т. д. называется *титрованием*.

Будем теперь при помощи титрования определять количество различных оснований, нейтрализующих одно и то же количество соляной кислоты.

Получим следующий результат.

Один грамм-ион Н⁺ нейтрализуется одним грамм-ионом ОН⁻.

Поэтому для нейтрализации одной грамммолекулы

HCl (36,5 г)	надо 1 грамммолекулу	NaOH (40 г)
HNO ₃ (63 г)	» » »	KOH (56,1 г)
<u>H₂SO₄ (49 г)</u>	» » »	<u>Ca(OH)₂ (37 г)</u> и т. д.
2		2

т. е. одна грамммолекула NaOH (или 40 г), одна грамммолекула KOH (56,1 г), полграммолекулы Ca(OH)₂ (37 г) и т. д. будут нейтрализовать одну грамммолекулу HCl (или 36,5 г ее) и HNO₃ (63 г), полграммолекулы H₂SO₄ (49 г) и т. д.

Количества оснований, нейтрализующих одно и то же количество кислоты, называются *равнозначными* или *эквивалентными весами* или просто *эквивалентами* оснований.

Количества кислот, нейтрализующие одно и то же количество оснований, называются *равнозначными* или *эквивалентными весами кислот*, или просто *эквивалентами кислот*.

Эти весовые количества кислот и оснований взаимно нейтрализуют друг друга без остатка, так, что при их взаимодействии не остается в растворе Н⁺-ионов кислоты или ОН⁻-ионов основания, а только ионы солей и молекулы воды.

Как видно из сказанного выше:

Эквивалентный вес кислоты равен ее молекулярному весу, разделенному на число замещаемых металлом ионов водорода, находящихся в молекуле кислоты.

Эквивалентный вес основания равен его молекулярному весу, деленному на число гидроксил-ионов, находящихся в его молекуле.

Такой раствор, в литре которого находится грамм-ион водорода H^+ какой-либо кислоты (грамм-эквивалент какой-либо кислоты) или грамм-ион гидроксила OH^- какого-либо основания (грамм-эквивалент какого-либо основания), называется *нормальным*.

Раствор, содержащий в литре 0,5 грамм-иона H^+ или OH^- , полграмм-эквивалента кислоты или основания — *полунормальным*, содержащий 0,1 — *десятичнонормальным*, содержащий два грамм-иона H^+ или OH^- — два грамм-эквивалента кислоты или основания — *двунормальным* и т. д.

Понятие химэквивалента ставилось нами в связь с законом Фарадея.

Пропустим, как и там, ток через три соединенные между собой проволоками сосуда. Только вместо HNO_3 , $CuSO_4$ и $FeCl_3$ возьмем кислоты: HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 .

Пропустим через растворы ток такой силы, чтобы в единицу времени через сечение проводника проходило 6×10^{16} электронов.

Сопоставим в таблице: количество H^+ -ионов кислоты, получивших во время прохождения тока в единицу времени 6×10^{16} электронов, и количество анионов, отдавших в то же время по такому же количеству электронов.

Ионы водорода		Анионы кислот
6×10^{16}	H^+	Cl^- 6×10^{16}
6×10^{16}	H^+	SO_4^{2-} 3×10^{16}
6×10^{16}	H^+	PO_4^{3-} 2×10^{16}

Мы видим, что на один грамм-ион одновалентного водорода выделяется столько же грамм-анионов одновалентного хлора, половина грамм-иона двувалентного аниона SO_4^{2-} и треть грамм-аниона PO_4^{3-} .

Одновременно (на катоде и аноде) выделились грамм-эквивалентные количества катионов водорода и анионов кислоты, т. е. вместе грамм-эквивалент кислоты.

Поэтому грамм-эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на число зарядов ее аниона; или — молекулярному весу, деленному на число ионов водорода, содержащихся в ее молекуле.

То же можно сказать и об основаниях. Для примера можно взять $NaOH$ и $Ca(OH)_2$.

И тут мы видим, что на один грамм-ион OH^- выделяется один грамм-ион одновалентного катиона натрия и половина грамм-иона двувалентного катиона кальция.

Одновременно (на катоде и аноде) выделяется грамм-эквивалент катионов и гидроксильных анионов, т. е. вместе грамм-эквивалент основания.

Отсюда грамм-эквивалент основания равен его молекулярному весу, деленному на число зарядов его катиона, или — молекулярному весу, деленному на число гидроксильных ионов, находящихся в его молекуле.

О теплоте нейтрализации

При взаимодействии кислот и оснований с образованием солей выделяется довольно большое количество тепла.

Если взять концентрированные растворы едкого натра и соляной кислоты и слить их друг с другом, то из раствора выпадут кристаллы поваренной соли. При этом вся система сильно нагреется.

При взаимодействии между разведенными растворами соляной кислоты и едкого натра образующаяся соль остается в растворе и не наблюдается такого сильного разогревания, как в первом случае. Однако и здесь выделяется значительное количество тепла.

Определять количество теплоты, которое при этом выделяется, можно, основываясь на таком принципе.

Смешаем растворы кислоты и основания. При этом выделится некоторое количество тепла, которое нагреет полученный раствор соли до некоторой определенной температуры — на некоторое число градусов.

Зная, какова теплоемкость раствора и на сколько градусов он нагрелся, можно вычислить, сколько при этом выделилось калорий тепла.

Положим, дело идет о процессе нейтрализации едкого натра соляной кислотой.

Возьмем по $500 \text{ см}^3 \frac{1}{20}$ нормальных растворов NaOH и HCl .

В 500 см^3 каждого из этих растворов будет по $\frac{1}{20}$ грамм-эквивалента NaOH и HCl .

При смешении получим $1\,000 \text{ см}^3 \frac{1}{20}$ нормального раствора хлористого натрия, ибо $\frac{1}{20}$ грамм-эквивалента HCl с $\frac{1}{20}$ грамм-эквивалента NaOH даст $\frac{1}{20}$ грамммолекулы NaCl (см. выше).

Это количество растворено в $1\,000 \text{ см}^3$ воды.

Теперь эквивалентный вес NaCl , соли соляной кислоты, содержащей один ион водорода в своей молекуле, будет равен его молекулярному весу. Следовательно, мы получим $1\,000 \text{ см}^3 \frac{1}{20}$ нормального раствора NaCl .

При этом выделится некоторое определенное количество тепла.

Положим, что взятые растворы едкого натра и соляной кислоты оба были одинаковой температуры $20,505^\circ$.

Пусть $1\,000 \text{ см}^3$ нагрелись выделившейся теплотой до $21,193^\circ$.

Значит, раствор нагрелся на $21,193^\circ - 20,505^\circ = 0,688^\circ$.

Если мы знаем теплоемкость этого раствора, то легко вычислим, какое количество тепла пошло, чтобы нагреть эти $1\,000 \text{ см}^3$ раствора хлористого натрия на $0,688^\circ$. Это раствор разбавленный; поэтому теплоемкость его можно считать без большой ошибки равной теплоемкости воды. $1\,000 \text{ см}^3$ этого раствора весят приблизительно $1\,000 \text{ г}$.

Чтобы нагреть 1 000 г этого раствора на $0,688^\circ$, нужно затратить.

$$1 \times 1\,000 \times 0,688 = 688 \text{ кал.}$$

Это количество тепла выделилось у нас при образовании $\frac{1}{20}$ грам-молекулы NaCl.

Отсюда: при образовании 1 граммолекулы выделится:

$$\begin{array}{r} \frac{1}{20} \text{ ————— } 688 \\ 1 \text{ ————— } x \\ \hline x = 688 \times 20 = 13\,760 \text{ кал.} \end{array}$$

Это приблизительный упрощенный расчет.

Определение теплот нейтрализации и вообще тепловых эффектов реакций производят в приборе, называемом калориметром.

Калориметр представляет собой сосуд с двойными стенками, между которыми налита вода. Внутрь вставляют металлический (медный) полированный сосуд на ножках, чтобы он не касался дна и чтобы между ним и дном был слой воздуха. В него вставляют третий (в большинстве случаев платиновый) сосуд (собственно калориметр), в котором производят процесс взаимодействия.

Калориметр устраивается так для того, чтобы предохранить раствор, в котором происходит реакция, от потери теплоты через лучеиспускание.

Но даже и при таком устройстве прибора с уходом некоторого количества тепла все таки приходится считаться, и опыт ведут таким образом, чтобы возможно было учесть эту потерю тепла и прибавить затем это количество тепла к тому, которое вычислено. Мы этого не делали при нашем расчете.

Затем смешиваемые растворы никогда не бывают одной и той же температуры.

Поэтому перед смешением точно измеряют температуры смешиваемых растворов, чтобы вычислить затем среднюю температуру, которая получится при смешении — в первый момент его.

Мы для простоты рассуждения приняли, что смешиваемые растворы были одной и той же температуры.

Затем приходится принимать в расчет еще вот что. Выделяемой теплотой нагревается на $0,688^\circ$ не только 1 000 г полученного раствора NaCl, но и платиновый сосуд, в котором производится опыт, а также стекло и ртуть термометра.

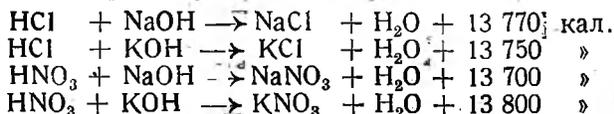
Мы вычислили только то количество тепла, которое пошло на нагревание 1 000 г нашего раствора; между тем, часть выделенного реакцией тепла пошла на нагревание калориметра и термометра. Значит, действительно выделившееся количество тепла будет больше, чем вычисленное нами.

Если мы учтем при нашем опыте все вышесказанное, то получим, что на одну граммолекулу образовавшегося NaCl выделится 13 770 кал. тепла.

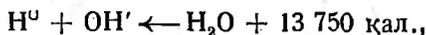
Это число очень мало разнится от полученного нами путем приближенного расчета.

При нейтрализации одного грамм-эквивалента соляной кислоты (едким натром) или обратно выделяется 13 770 м. кал. Мы говорим: теплота нейтрализации соляной кислоты едким натром (или едкого натра соляной кислотой) равна 13 770 кал.

Изучение теплот нейтрализации привело к очень интересному выводу. Если взять такие основания, как NaOH и KOH, и такие кислоты, как HCl и HNO₃, то при их нейтрализации получатся чрезвычайно близкие друг к другу количества тепла:



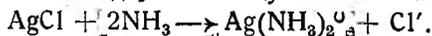
Напомним, что процесс нейтрализации всюду здесь сводится к процессу образования молекул воды из водородных ионов кислоты и гидроксильных ионов основания. Поэтому и тепловой эффект должен быть один и тот же:



так как всюду здесь — это тепловой эффект образования молекул воды из H[∪]- и OH'-ионов.

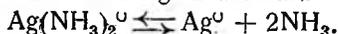
Еще о солях. Комплексные соли. Комплексные ионы. Двойные соли.
Ион аммония и ион гидроксония

Хлористое серебро растворяется в водном растворе аммиака. При этом в растворе образуется комплексный катион, состоящий из иона серебра, соединенного с двумя молекулами аммиака:



Здесь, следовательно, в растворе нет иона серебра Ag[∪]. Поэтому такой раствор не должен давать вовсе характерных реакций Ag[∪]-иона, или будет давать их в *значительно* ослабленном виде.

Это последнее будет в том случае, если указанный комплексный катион отчасти разлагается на Ag[∪] и аммиак:

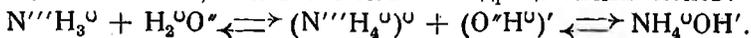


Сравним реакции Ag[∪] и Ag(NH₃)₂[∪]-ионов: для этого возьмем, с одной стороны, раствор азотнокислого серебра: AgNO₃ ⇌ Ag[∪] + NO₃' , с другой — тот же раствор, к которому прибавлен раствор аммиака до растворения образующегося в начале осадка. Если существует ион Ag(NH₃)₂[∪], то он должен получиться в последнем случае по нижеследующей схеме.

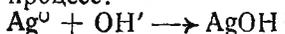
Чтобы она была понятна, установим, что такое раствор аммиака в воде.

При растворении аммиака в воде его молекулы с молекулами воды образуют ионы аммония NH₄[∪] и гидроксильные ионы OH', которые затем соединяются частью в молекулы гидроксиа аммония NH₄OH'. Таким образом, раствор аммиака в воде представляет собой

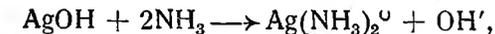
смесь находящихся между собой в равновесии молекул аммиака, воды, гидроксида аммония, ионов аммония и гидроксильных ионов:



Приливание такого раствора к раствору ионов серебра должно вызывать прежде всего процесс:



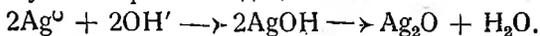
и затем:



т. е. вначале образуется осадок AgOH, который затем растворяется.

Так как это растворение — обратимый процесс, то надо прилить избыток аммиака. Положим, мы прилили как раз такой избыток, что весь осадок растворился.

Прильем теперь к первому раствору (азотнокислого серебра без аммиака) раствор гидроксильных ионов (например, KOH или NaOH). Сейчас же образуется черный осадок:



Приливание раствора KOH или NaOH к раствору азотнокислого серебра, смешанного с аммиаком, *не дает никакого осадка*. Значит, в этом растворе или вовсе нет Ag^u -ионов, или их так мало, что они не могут дать заметного для нашего глаза осадка.

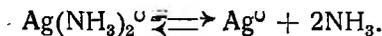
Отношение обоих указанных растворов к различным реактивам сопоставлено в следующей таблице:

	OH' KOH	NaHPO' ₄ (NaH ₂ PO ₄)	Cl' (KCl)	J' (KJ)	S'' (H ₂ S)
Ag ^u (AgNO ₃)	Черный осадок	Желтый осадок	Белый осадок	Желтовато-белый осадок	Черный осадок
Ag(NH ₃) ₂ ^u (AgNO ₃ + NH ₃)	Осадок не образуется	Осадок не образуется	Белый осадок, сейчас же растворяющийся, если прибавить еще NH ₃	Желтовато-белый осадок, сейчас же растворяющийся от прибавления NH ₃	Черный осадок

Мы видим, что первые два реактива совсем не дают осадков в растворе AgNO₃, смешанном с NH₃.

Следующие два хотя и дают, но осадок тотчас же растворяется от прибавления большого избытка аммиака. Это понятно.

Ведь, как было указано, ион $\frac{1}{2}Ag(NH_3)_2^u$ отчасти распадается на свои составные части:



Так как ионы хлора Cl' и ионы иода J' дают с ионом Ag^u осадки очень трудно растворимые, то они дадут осадок и здесь, где мало

ионов Ag^{U} . Но, если заранее прибавлен большой избыток аммиака, то ионов Ag^{U} будет так мало, что осадка не образуется. Точно так же, если осадок уже образовался, то он должен легко раствориться в избытке аммиака.

Только S'' -ионы (сероводород) дают в обоих растворах осадок.

Приведенное сравнительное действие одних и тех же реактивов ясно указывает на то, что в растворе $\text{Ag}^{\text{U}}\text{NO}_3'$, к которому прибавлен аммиак, образуется ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\text{U}}$.

Этот же ион должен получаться при растворении AgCl в NH_3 . Здесь, очевидно, должен происходить процесс соединения молекул NH_3 с каким-либо из ионов соли $\text{Ag}^{\text{U}}\text{Cl}'$.

В самом деле, нельзя себе представить, что здесь происходит процесс $\text{AgCl} + \text{OH}' \rightarrow \text{AgOH} + \text{Cl}'$, так как AgOH — нерастворимое соединение; между тем при действии аммиака получается раствор — следовательно, тут происходит соединение NH_3 с каким-либо из ионов соли.

Если бы молекулы NH_3 соединились с ионами Cl' , то следовало бы ожидать, что трудно растворимые хлористые соли других металлов также будут растворяться в аммиаке. Однако, например, трудно растворимый хлористый свинец не растворяется в растворе NH_3 .

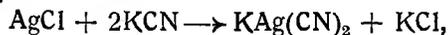
С другой стороны, целый ряд трудно растворимых солей серебра легко растворяется в аммиаке.

Ясно отсюда, что при растворении происходит процесс соединения ионов Ag^{U} трудно растворимой соли с молекулами NH_3 .

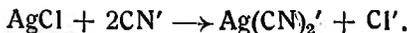
Хорошее подтверждение этого мы находим при изучении электролиза раствора AgCl в аммиаке.

Если опустить в такой раствор две платиновые пластинки, соединенные проволоками с положительным и отрицательным полюсами батареи, то группа, составляющая наш комплексный ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\text{U}}$, будет целиком двигаться к отрицательному полюсу, чем доказывается ее состав и положительный заряд.

Хлористое серебро растворяется также и в растворах CN' -ионов (например, KCN):



или



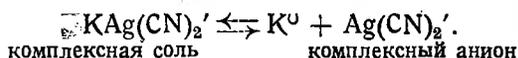
Аналогичными вышеприведенным сопоставлениями реакций и опытами можно доказать, что здесь образуется комплексный анион $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, не обладающий ни одной из вышеуказанных реакций Ag^{U} -иона, за исключением реакции с S'' -ионами, и при электролизе идущий к положительному полюсу.

Итак, при действии аммиака на ионы серебра Ag^{U} образуются комплексные катионы: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\text{U}}$.

Эти катионы и молекулы их солей растворимы в воде и существуют в растворе, как и другие растворимые соли, отчасти в виде ионов, отчасти соединенными в молекулы:



При действии CN'-иона на ионы Ag⁰ получаются комплексные анионы Ag(CN)₂'⁻, также образуя в растворе равновесные системы, например,



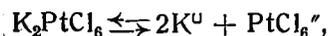
Приведенная здесь комплексная соль это калиевая соль очень слабой кислоты HAg(CN)₂ (серебряносинеродистоводородной кислоты).

Соли, содержащие комплексный катион или анион, называются комплексными солями. Соли, содержащие комплексный анион, называются также солями комплексных кислот.

Известен целый ряд комплексных солей, кислот и анионов, например:



калиевая соль железистосинеродистоводородной кислоты H₄Fe(CN)₆,



калиевая соль платинохлористоводородной кислоты H₂PtCl₆ и т. д.

Как мы представляем себе строение комплексных ионов и молекул комплексных солей, например, иона PtCl₆'⁻² и соли K₂PtCl₆?

Давно пытались разными способами построить эти соли и ионы. Более или менее удачно эта задача разрешена в самое последнее время.

В основание этого решения положено такое рассуждение. В молекулах такого рода, как, например, Na⁰Cl', ионы натрия и хлора, обладающие противоположными и равными электрическими зарядами, притягивают друг друга. Но нельзя думать, чтобы они совершенно нейтрализовали друг друга так, чтобы не могли совершенно действовать на другие заряженные ионы других окружающих их молекул.

«Близлежащие заряды (Na⁰- и Cl'-иона), конечно, действуют друг на друга особенно сильно, но каждый из них действует на всякий другой заряд, лежащий далее от него».

Это положение легло в основу теории строения комплексных соединений В. Косселя (1916 г.).

К числу комплексных соединений, по этой теории, относится и хлористый аммоний.

Легче всего разобраться в ней на примере NH₄Cl.

В молекуле аммиака три положительных иона водорода соединены с получившим от них три электрона атомом азота, т. е. ионом N⁰' (рис. 17).

Ион азота, при встрече молекулы аммиака с молекулой H⁰ — Cl' оттягивает к себе ион водорода этой молекулы, образуя N⁰'H₄⁰-ион. Эта группа притягивает к себе ион хлора. Так образуется молекула NH₄⁰ — Cl'.

По расчетам В. Косселя, все ионы этой молекулы следующим образом располагаются в пространстве, сообразно величинам и знакам зарядов и своим объемам (рис. 18).

Положительные ионы водорода располагаются симметрично по кругу ближе к обладающему *тремя* отрицательными зарядами иону азота, чем к обладающему *одним* отрицательным зарядом иону хлора.



Рис. 17.

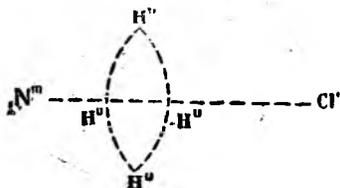


Рис. 18.

Схематически это изображено на рис. 19.

Построение иона аммония по Кнорру показано на рис. 20. В центре находится ион азота. Вокруг иона азота и ионов водорода обращаются по эллиптическим орбитам по два электрона, связывающие между собой каждый ион водорода с центральным ионом азота. Так Кнорр

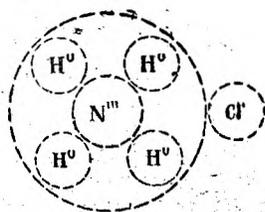


Рис. 19.

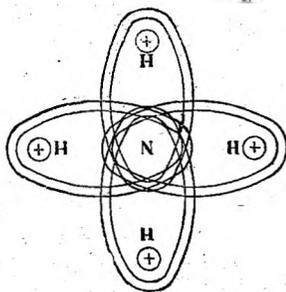
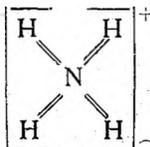


Рис. 20.

изображает неполярную связь. По его мнению, азот и водород связаны здесь неполярно. В общем получается система, состоящая из девяти положительных зарядов (N^5 и $4H^+$) и восьми отрицательных (8 электронов), т. е. получается положительный ион, который, по Кнорру, сокращенно изображается так:

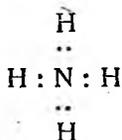


Водороды, конечно, расположены не в плоскости, а по углам правильного тетраэдра, в центре которого находится азот.

По существу и здесь дело сводится к тому же, что в модели Коселя: в комплексе NH_4^+ восемь отрицательных зарядов удерживают

девять, а не восемь положительных. Поэтому комплекс оказывается положительным ионом.

Льюис придает следующее строение иону аммония: расположение в пространстве то же, что и Кнорра. Связи также неполярны.



Здесь также 9 положительных зарядов (см. выше) и 8 отрицательных (8 электронов). Поэтому у комплекса и получается положительный заряд, и он является положительным ионом.

Все три модели по существу друг от друга не отличаются. Они говорят нам, что данное число положительных или отрицательных зарядов может удерживать своим полем большее число противоположных зарядов. Это будет тогда, если присоединение лишних зарядов сопровождается выделением энергии.

Модель Косселя дает возможность, делая некоторые упрощения, вычислить, сколько лишних зарядов может быть присоединено при данном заряде центрального иона.

При образовании из ионов простой полярной молекулы типа $A^U - B'$ должна выделяться энергия, равная $\frac{e \cdot e}{2r}$ или $\frac{e^2}{2r}$, где e — заряд иона, а r — радиус его. Этой же величине равна работа, необходимая для разрыва такой молекулы на ионы.

Расстояние между центрами ионов в молекуле примем равным $r + r = 2r$. Для упрощения расчетов приравняем заряд e (одновалентного иона) единице; радиус любого иона также будем считать равным единице. Тогда $\frac{e^2}{2r} = 0,5$.

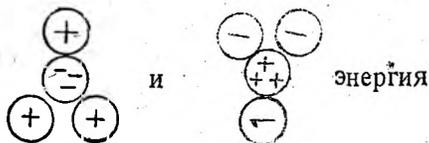
Для молекулы типа: 

где центральный ион двузаряден, энергия, выделяемая при образовании ее из ионов, равна энергии, выделяемой при соединении центрального двузарядного иона с двумя однозарядными $2 \frac{2ee}{2r}$, уменьшенной на величину энергии, поглощаемой вследствие затраты работы на подтягивание противоположных зарядов двух одноименных однозарядных ионов, преодолевающей их отталкивательное друг от друга действие $\frac{e^2}{4r}$.

Следовательно, энергия, выделяемая при образовании такой молекулы из ионов, равна $2 \frac{2e^2}{2r} - \frac{e^2}{4r} = 1,75$. Это в то же время ра-

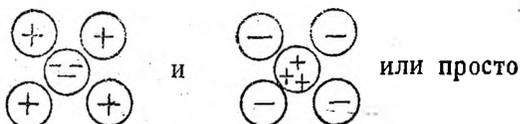
бота, которую надо затратить для разрыва подобной молекулы на ионы.

Для молекул типа аммиака:



образования ее из ионов и работа разрыва на ионы равна 3,63.

Для комплексов типа



$A''' B_4^U$ и $A^{UUU} B_4'$ работа разрыва на ионы равна 4,16. Для комплексов $A''' B_5^U$ и $A^{UUU} B_5'$ она равна 4,06.

Следовательно, работа разрыва на ионы

$$\begin{aligned} A''' B_3^U \text{ и } A^{UUU} B_3' & \dots : 3,63 \\ A''' B_4^U \text{ и } A^{UUU} B_4' & \dots : 4,16 \\ A''' B_5^U \text{ и } A^{UUU} B_5' & \dots : 4,06 \end{aligned}$$

т. е. работа отрыва четвертого однозарядного иона (B^U или B') равна:
 $4,16 - 3,63 = 0,53$.

Работа отрыва пятого (B^U или B') равна:

$$4,06 - 4,16 = -0,1.$$

Работа отрыва пятого иона оказывается величиной отрицательной ($-0,1$). Значит, пятый ион будет сам, без посторонней помощи, отрываться с выделением энергии. Т. е., чтобы присоединить ионы B^U или B' к $A''' B_4^U$ или $A^{UUU} B_4'$, надо затратить работу. Отрыв четвертого иона (B^U или B') требует еще затраты работы (0,53). Следовательно, он сам, без помощи извне, будет присоединяться (к $A''' B_3^U$ или $A^{UUU} B_3'$) с выделением энергии. Пятый же не может присоединиться. $A''' B_5^U$ и $A^{UUU} B_5'$ не могут существовать.

В применении к случаю аммиака это значит, что NH_4^U может существовать и будет сравнительно легко получаться при встрече NH_3 с ионом H^U , тогда как NH_5^{UU} уже не может существовать (рассуждение для случая аммиака отличается только тем, что H^U -ион можно считать точечным зарядом; радиус его, следовательно, равен нулю; поэтому величины работ будут больше, но соотношение между ними будет то же).

Таким образом, комплексный ион NH_4^U образуется потому, что ион азота может притягивать своими тремя отрицательными зарядами не только три водородных иона, близ него находящиеся, но и лишний H^U , лежащий от него дальше, в соседней молекуле HCl , с ним соприкоснувшейся.

Его три заряда пересиливают действие одного заряда иона хлора. Но, конечно, четвертый Н⁺ не так крепко связан с N⁺, как три иона водорода молекулы аммиака. Поэтому молекула NH₄Cl должна сравнительно легко распадаться на NH₃ и HCl. Это в действительности и наблюдается. При нагревании аммонийные соли диссоциируют на аммиак и кислоту:



Это отличает аммонийные соли от солей обычных металлов.

В комплексном ионе NH₄⁺, следовательно, с ионом азота соединено больше водорода, чем это должно быть по числу его зарядов, т. е. по его валентности.

Молекула гидроксида аммония построена, очевидно, аналогично NH₄Cl (рис. 21).

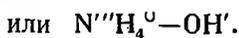
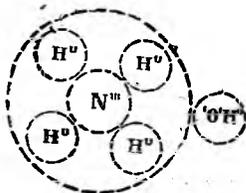


Рис. 21.

Ион кислорода молекулы воды, точно так же, как ион азота молекулы аммиака, может притянуть к себе еще один ион водорода, образуя ион гидроксония (H₃O⁺), или просто H₃O⁺.

Это в то же время гидрат иона водорода H⁺ · H₂O⁻. При растворении кислот в воде образуется ион гидроксония. Поэтому некоторые предлагают (Гантш, 1927 г.) рассматривать кислоты в водных растворах как соли гидроксония: H⁺A' → H₃O⁺ + A' и H₃O⁺ + A' ⇌ H₃O⁺A'. Подтверждение этому видят в факте существования иона гидроксония в кристаллической решетке кристаллогидрата (см. дальше при воде) хлорной кислоты (H⁺ClO₄'). Кристаллы этого кристаллогидрата содержат одну молекулу воды на молекулу хлорной кислоты: H⁺ClO₄' · H₂O⁻.

Вольмер в 1924 г. исследовал при помощи рентгеновских лучей кристаллическую решетку этого соединения и нашел, что решетка полярна и состоит из ионов: H₃O⁺ и ClO₄'. Таким образом, это соединение уже в твердом состоянии является гидроксониевой солью хлорной кислоты: H₃O⁺ClO₄'. При растворении в воде эта соль должна распадаться на катионы гидроксония и анионы хлорной кислоты: H₃O⁺ClO₄' → H₃O⁺ + ClO₄'. Приведенный выше (при теории электролитической диссоциации) механизм процесса распада на ионы заставляет считать, что оба эти иона должны находиться в растворе в гидратированном (сольватированном) состоянии. Это значит, что как H₃O⁺-ион, так и ClO₄'-ион при растворении соединяются с несколькими молекулами воды. Во всяком случае существование комплекс-

ного иона гидроксония вполне доказано. Известно также, что это наиболее подвижный из всех ионов. Поэтому можно думать, что ион водорода в растворе существует в виде иона гидроксония. При растворении молекул, подобных молекуле кристаллогидрата хлорной кислоты, к ним притягиваются, как зарядом иона гидроксония, так и зарядом

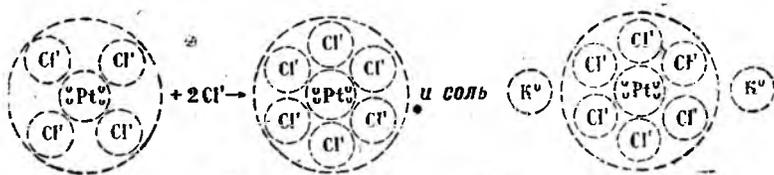


Рис. 22.

аниона хлорной кислоты, по несколько молекул воды. Последние разрывают молекулу подобного соединения и в первый момент получают гидраты обоих ионов: $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClO}_4^- \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Затем гидрат гидроксония распадается: $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + n\text{H}_2\text{O}$. Так заставляет думать очень большая, по сравнению с другими ионами, подвижность иона водорода.

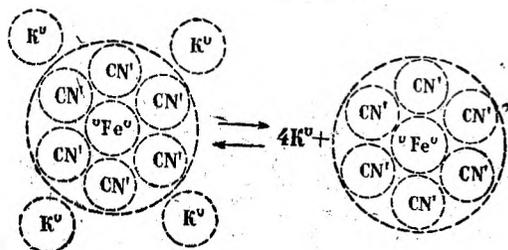


Рис. 23.

Теперь легко представить себе строение такой соли как K_2PtCl_6 . Ион платины молекулы PtCl_4 (с четырехвалентной платиной) притягивает к себе еще два иона Cl' , образуя комплексный анион (рис. 22).

Для $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ надо принять следующее строение (рис. 23).

Комплексные катионы $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и их соли $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ обладают аналогичным строением (рис. 24).

Заряд комплексного аниона равен сумме положительных и отрицательных зарядов составляющих его ионов. Например, заряд комплексного катиона серебра равен: 6 отрицательным зарядам двух ионов азота + 7 положительных зарядов шести ионов водорода и одного иона серебра, т. е. одному положительному заряду ($6 + 7$).

Здесь, подобно тому как и при образовании NH_4^+ -иона, ионы азота притягивают к себе положительные ионы металлов, образуя комплекс-

ные катионы. Последние, соединяясь с соответствующими анионами, образуют молекулы солей (рис. 25).

В. Коссель показал (как указано выше, при NH_4^+), что можно вычислить, сколько ионов или их групп может удержать тот или иной ион металла, образуя комплексный ион.

Так, для Pt^{4+} он вычислил, что этот ее четырехвалентный ион может присоединить к себе не больше 6 ионов Cl^- , причем вычисление показало, что наиболее прочным является как раз комплексный ион, содержащий 6 ионов хлора.

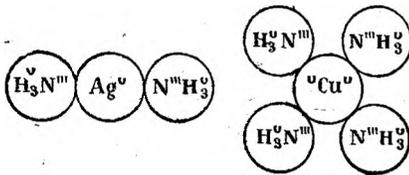


Рис. 24.

Переход от простых солей к комплексным представляют собой двойные соли, например,

двойная сернокислая соль калия и алюминия (квасцы): $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или карналлит: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Их называют двойными солями, потому что они составлены из двух различных солей и могут быть легко получены путем кристаллизации из общего раствора. В растворе они распадаются на две отдельные соли, которые в свою очередь распадаются на свои ионы.

Двойные соли часто образуют в концентрированных растворах комплексные ионы.

Таков, например, карналлит; он образует следующие комплексные ионы, в растворах:

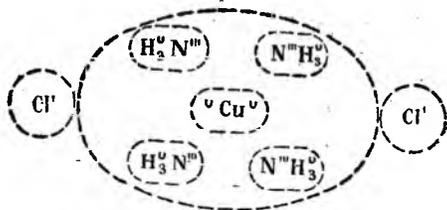
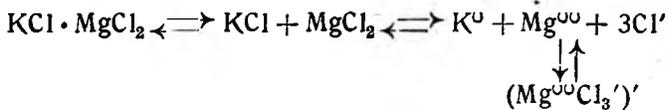


Рис. 25.



Значит, с одной стороны, эта двойная соль дает в растворе свои обычные ионы, с другой — комплексные:



Работа разрыва молекулы $\text{Mg}^{++}\text{Cl}_2$ на ионы равна 1,75. Работа разрыва комплексного иона $\text{Mg}^{++}\text{Cl}_3^-$ равна 2,13, т. е. он прочнее молекулы.

Следовательно, в растворе карналлита должно быть больше $\text{Mg}^{++}\text{Cl}_3^-$ -ионов, чем молекул $\text{Mg}^{++}\text{Cl}_2$.

Работа разрыва молекул $\text{Mg}^{++}\text{Cl}_2$ (1,75) и KCl (0,5) в сумме равна 2,25.

Приблизительный подсчет (по указанному выше методу Косселя) энергий, выделяемых при гидратации⁽¹⁾ ионов Mg^{++} , K^+ , Cl^- , показывает, что их сумма, сложенная с энергией, выделяемой при образовании $Mg^{++}Cl_3^-$ -иона, во всяком случае превышает работу, необходимую для разрыва молекул $Mg^{++}Cl_2$ и K^+Cl^- . Это ясно из того, что энергия образования одного только $Mg^{++}Cl_3^-$ (2,13) почти равна этой работе (2,25).⁽¹⁾

Отсюда вывод, что в растворе карналлита вовсе не должно быть молекул KCl и $MgCl_2$, но лишь ионы: Mg^{++} , K^+ , Cl^- и $(Mg^{++}Cl_3^-)$.

ГЛАВА VIII

ЕЩЕ НЕСКОЛЬКО СЛОВ О ВЫВОДЕ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТРОЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛ

Формула *a* (см. рис. 26) изображает молекулу $NaOH$. Мы уже знаем, что ион натрия, благодаря своему во много раз большему диаметру, чем ион водорода, легко отщепляется в растворе. Расстояние

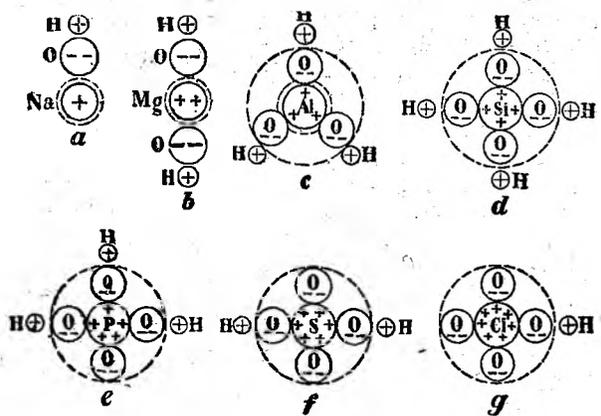


Рис. 26.

между центрами иона натрия и иона кислорода больше, чем между центрами последнего и центром иона водорода. Ион натрия содержит в центре ядро с 11 зарядами и вокруг него 10 электронов. Он обладает одним

⁽¹⁾ Выше (теория электролитической диссоциации) было указано, что соли распадаются в растворе на ионы под влиянием притяжения молекул воды, образуя с растворителем сольваты. В случае воды сольваты называются гидратами. Процесс образования сольватов (гидратов) ионов, или сольватация (гидратация) ионов, сопровождается обычно выделением энергии (в виде тепловой энергии). Если для разрыва на ионы $Mg^{++}Cl_3^-$ необходима работа 2,13, то при образовании этого комплексного иона из ионов Mg^{++} и Cl^- будет выделяться такое же количество энергии (2,13). При гидратации ионов Mg^{++} , K^+ и Cl^- также выделяется энергия. В сумме выделяющаяся энергия несомненно будет больше суммы работ (2,25) потребной для разрыва на ионы молекул $MgCl_2$ и KCl .

положительным зарядом, причем действие этого иона таково, как будто этот заряд сосредоточен в его центре. Поэтому большее расстояние (по сравнению с H^+) этого центра от центра иона кислорода, заряд которого тоже надо считать сосредоточенным в центре, определяет собой меньшую силу притяжения его ионом кислорода, чем иона водорода.

Рассмотрим теперь формулу b (рис. 26), соединение $^+H^+O^- — ^+Mg^{++} — ^+O^-H^+$, гидроокись магния. Ион магния обладает двумя положительными зарядами. Следовательно, он притягивает сильнее каждый ион кислорода, чем ион натрия. Диаметр иона магния ($1,56 \times 10^{-8}$ см) меньше диаметра иона натрия $1,96 \times 10^{-8}$. Поэтому расстояние между центром иона магния и центрами ионов кислорода меньше, чем в молекуле $NaOH$; ионы кислорода будут еще сильнее связаны с ионом магния.

Далее, положительный заряд иона натрия в молекуле $Na^+O^-H^+$ действует отталкивающе на ион водорода. Силы, удерживающие ионы в этой молекуле (как в других подобных), алгебраически складываются из сил притяжения ионов натрия и водорода ионом кислорода и отталкивания ионами натрия и водорода друг друга. При вычислении этих притяжений и отталкиваний принимаются, конечно, в расчет величины зарядов ионов и расстояния между их центрами.⁽¹⁾

Двухзарядный ион магния будет сильнее отталкивать каждый ион водорода, чем ион натрия.

Поэтому в молекуле гидроокиси магния ионы водорода будут отстоять дальше от ионов кислорода, чем в $NaOH$. Ионы же кислорода подтянуты, как мы выяснили, ближе к иону магния и сильнее им притягиваются. Следовательно, гидроксильные ионы молекулы гидроокиси магния будут составлять менее прочное целое, чем молекулы гидроокиси $NaOH$, и труднее будут отщепляться действием растворителя. Гидроокись магния должна быть менее сильным основанием, чем гидроокись натрия. Это соответствует действительности.

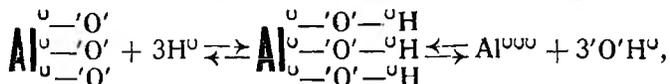
Трехзарядный ион алюминия (формула c , рис. 26) в его гидроокиси $Al^{+++}(OH)^-$ еще сильнее отталкивает ионы водорода и притягивает ионы кислорода. Молекула получает способность отщеплять ионы водорода, но сохраняет способность отщеплять и ионы гидроксила.

И та и другая способность выражены у нее слабо. Гидроокись алюминия очень трудно растворима в воде (практически ее считают не-

⁽¹⁾ Для того, чтобы судить о свойствах молекулы, вычисляют обычно не силу притяжения, но работу, необходимую для отделения ионов друг от друга. Возьмем для примера молекулу гидроокиси натрия (рис. 26). Расстояние между центрами Na^+ - и O^- -ионов приблизительно в два раза больше расстояния между O^- и H^+ -ионами $r/2$. Работа для отделения натрий-иона равна произведению зарядов (e для иона натрия и $2e$ для иона кислорода), деленному на расстояние $\frac{2e^2}{r}$, работа

отделения H^+ -иона равна $\frac{4e^2}{r}$, т. е. вдвое больше. Поэтому молекула распадается на ионы Na^+ и OH^- . Расчет для молекулы гидроокиси магния несколько более сложен. Он приводит к выводу, что здесь распадение на ионы Mg^{++} и $2OH^-$ должно идти труднее.

растворимой). При растворении происходит двоякого рода распадение на ионы:

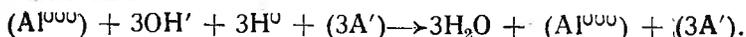


или сокращенно:

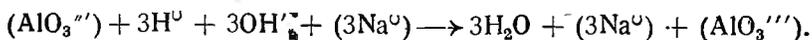


с одной стороны, на ион алюминия и гидроксильные ионы, подобно основаниям, с другой — на водородные ионы и кислотный анион AlO_3''' , подобно кислотам. Гидроокись алюминия действительно действует и как слабое основание и как слабая кислота. Основные свойства все же преобладают.

¶ При действии на гидроокись алюминия ионами кислоты она играет роль основания:



При действии гидроксильными ионами сильного основания она действует как кислота:



Что касается кремневой кислоты (формула *d*, рис. 26), то здесь действие *четырёхзарядного* центрального иона кремния придает молекуле характер уже только кислоты, хотя и слабой.

Атом фосфора может потерять пять электронов. Поэтому должен был бы существовать гидрат $\text{P}^{\text{O}}(\text{OH})_5$. Но отталкивание *пятизарядным* центральным ионом фосфора (формула *e*, рис. 26) ионов водорода так велико, что два из них уходят из молекулы. Они уводят с собой один ион кислорода. Этому помогает взаимное отталкивание ионов кислорода. В результате получается молекула воды и соединения формулы *e*. В молекуле его отталкивание центральным ионом фосфора ионов водорода настолько велико, что они все стоят достаточно далеко от аниона PO_4''' и сравнительно легко отщепляются в растворе.

¶ Действие *шестизарядного* положительного центрального иона серы гидрата $\text{S}^{\text{O}}(\text{OH})_6$ ведет к тому, что его молекула, отщепляя две молекулы воды, переходит в молекулу серной кислоты (формула *f*, рис. 26).

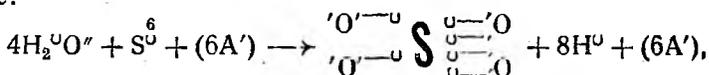
Здесь *шестизарядный* положительный ион серы удаляет ионы водорода от аниона SO_4'' еще на большее расстояние, чем в молекуле фосфорной кислоты. Получается молекула более сильной, чем фосфорная, серной кислоты, в значительной степени распадающаяся на ионы в растворе.

И, наконец, *семизарядный* положительный центральный ион хлора должен, рассуждая по предыдущему, дать молекулу сильной хлорной кислоты HClO_4 (формула *g*, рис. 26), склонную легко отщеплять ион водорода в растворе, что и наблюдается в действительности.

Чем больше заряд иона, тем больше его действие не только на ионы его молекулы, но и на ионы других полярных молекул. В этом следует

искать причину того явления, что положительные ионы, обладающие больше чем тремя зарядами, не могут существовать вовсе или существуют лишь в очень небольших количествах в водном растворе. Такие ионы, как S^{6+} совершенно не могут существовать в свободном состоянии в присутствии молекул воды. Они притягивают с силой кислородные ионы гидроксильных ионов воды и отталкивают водородные. В конечном счете получаются сложные ионы SO_4^{2-} .

Представим себе соединение S^6A_6' , которое может распасться в водном растворе на ионы S^{6+} и $6A'$. Сейчас же наступит указанный процесс:



т. е. образуется ион SO_4^{2-} .

Рассматривая свойства элементов и их соединения, мы исходили из допущения, что ионы, образуя молекулу или кристалл, остаются неизменными. Это упрощенное представление введено было в химию Косселем и другими авторами для предварительной ориентировки в сложных вопросах, касающихся взаимоотношений элементов, строения и свойств их соединений.

Но Коссель же первый указал, что электростатическое поле катиона должно «деформировать» анион, т. е. катион должен перетягивать к себе своим положительным зарядом отрицательно заряженную электронную оболочку аниона.

В общей части нашего курса приходилось пользоваться упрощенными представлениями Косселя. Во второй части курса мы (накопив достаточный запас знаний) сможем уже входить в рассмотрение влияния поля катиона на орбиты электронов аниона и обратно — в рассмотрение величин деформируемости различных ионов в связи со свойствами образуемых ими молекул.

Замечательные исследования К. Фаянса над деформацией электронных оболочек ионов в связи со свойствами солеобразных соединений, а также работы Борна и Гейзенберга, позволяют хорошо разбираться в этой чрезвычайно важной области современной «электронной» химии.

Углерод. Аллотропия. О строении молекул соединений углерода. Вычисление дипольных моментов сложных молекул из дипольных моментов отдельных связей. Еще о неполярной связи. Ионы молекулы двуокиси углерода

Углерод — один из элементов, входящих в состав растительных и животных организмов. Он образует огромное количество соединений. Они выделены в особый отдел, называемый *органической химией*: большинство веществ, которые входят в состав организмов и которые вырабатываются последними за время их жизнедеятельности, представляют собой углеродистые соединения. Прежде думали, что без

участия какой-то таинственной «жизненной силы» невозможно получить эти вещества. Давно уже в лабораториях умеют получать очень много природных органических веществ из их элементов; приготовлены искусственно тысячи соединений углерода, не встречающихся в организмах.

Углерод встречается в трех видах: в виде алмаза, графита и угля. Теперь установлено, что уголь — это очень мелкокристаллический графит.

Значит, существуют два видоизменения углерода: алмаз и графит.

Способность существовать в различных видоизменениях присуща и другим простым веществам.

Это явление называется *аллотропией*, а различные состояния простых веществ — *аллотропическими видоизменениями* или *модификациями их*.

Сущность аллотропии заключается в том, что различные видоизменения одного и того же вещества могут без остатка превращаться друг в друга, и что при соединении с другими веществами получаются из различных видоизменений одни и те же сложные вещества. Например, при сгорании в кислороде алмаза из 12 г последнего получается 44 г углекислого газа. При сжигании 12 г чистого угля или графита также получаются те же 44 г того же углекислого газа.

Если через кислород пропускать электрические искры, то он превращается в свое аллотропическое видоизменение — газ озон, молекулы которого состоят из трех атомов кислорода O_3 . Он обладает резким, раздражающим слизистые оболочки, запахом, несколько похожим на запах разреженного хлора. Его молекула нестойка; поэтому он во много раз легче окисляет и вступает в соединения, чем кислород O_2 .

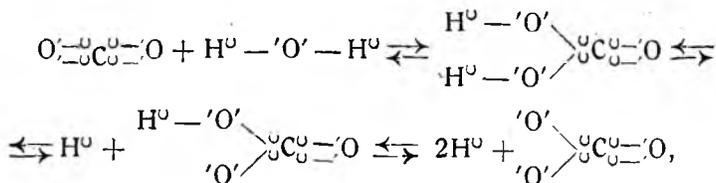
Он легко сам по себе, еще легче при нагревании, превращается в кислород $2O_3 \rightarrow 3O_2$. При этом выделяется энергия (тепловая). В молекулах озона больше химической энергии, чем в молекулах кислорода.

То же наблюдается и в видоизменениях углерода (и других веществ). Содержание химической энергии в них различно. Алмаз отличается от графита строением своих кристаллов.

Ортоводород, параводород и атомный водород — тоже *аллотропические* модификации водорода.

При горении углерода в кислороде или на воздухе образуется двуокись углерода CO_2 , углекислый газ или ангидрид угольной кислоты, и, при недостаточном доступе воздуха, окись углерода CO . Углерод с трудом непосредственно соединяется с водородом, так, например, его соединение метан CH_4 (болотный газ) получается при пропускании водорода над раскаленным добела углем в количестве всего около 2%. При высокой температуре углерод соединяется с металлами, образуя так называемые *карбиды*, например, карбид кальция CaC_2 [при действии воды на который получается известный всем ацетилен: $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$].

Ангидрид угольной кислоты CO_2 — бесцветный газ, не поддерживающий ни дыхания, ни горения. Он в полтора раза тяжелее воздуха. Раствор его в воде обладает слабокислым вкусом и окрашивает лакмус в красный цвет (не в яркокрасный, как сильные кислоты, а в малиново-красный). Это оттого, что в растворе образуется слабая угольная кислота, очень мало распадающаяся на ионы:

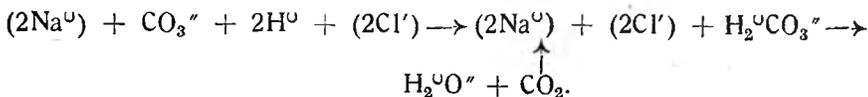


или сокращенно:



Подобно угольной кислоте, все кислоты, в молекулах которых находится более одного иона водорода, при распадении на ионы в крепких растворах обычно отщепляют один ион водорода, и очень немногие молекулы два и больше (если ионов H° в молекуле больше двух); при разбавлении идет дальнейшее отщепление ионов H° .

Всем известны соли угольной кислоты: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , соль кальция CaCO_3 , встречающаяся в природе в виде мрамора, мела, известняка. При действии на эти соли сильными кислотами из них выделяется двуокись углерода, например, при действии на раствор соды соляной кислотой:



В скобках стоят ионы, не участвующие в реакции. Ионы H° соляной кислоты, встречаясь с ионами CO_3'' соды, сейчас же соединяются с ними в молекулы H_2CO_3 (так как последняя очень мало распадается на ионы). Молекулы H_2CO_3 распадаются на H_2O и CO_2 и последняя, насытив раствор, уходит из него.

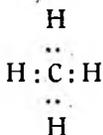
Если подействовать на метан при солнечном свете хлором, то последний легко замещает водород метана:



Действуя избытком хлора, можно получить CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . CH_3Cl называют хлористым метилом (группу CH_3 называют метилом).

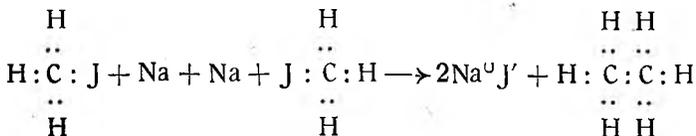
Выше мы говорили уже о том, как построены простейшие соединения углерода. При соединении с фтором, хлором, бромом, иодом и кислородом атом углерода теряет электроны и находится в молекуле в виде положительных ионов. При соединении с водородом связь атомов осуществляется при помощи одной или нескольких пар элек-

тронов, как было указано в главе о неполярных соединениях на примере метана CH_4 . Такие связи считают обычно неполярными:

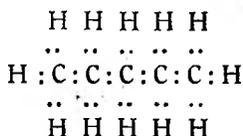


Так же обычно изображают и молекулы хлористого, иодистого и бромистого метилов: CH_3Cl , CH_3Br и CH_3J .

При действии на иодистый метил металлом натрием идет процесс



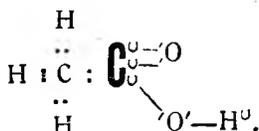
Получается иодистый натрий и газ этан C_2H_6 . Подобным же образом можно получить соединения углерода с водородом (углеводород), содержащие целый ряд атомов углерода, соединенных между собой парами электронов, например:



Здесь каждый атом углерода окружен четырьмя парами электронов. Остающиеся в центре атомы углерода представляют собой его *положительные ионы* с четырьмя положительными зарядами каждый. Положительные заряды двух соединенных ионов и два электрона между ними взаимно связаны как два протона в молекуле водорода. Эти связи считают обычно неполярными.

Некоторые ученые думают, что два электрона, связывающие между собой атомы водорода и углерода в метане, не находятся все время в своем движении между этими атомами, но описывают орбиты вокруг этих обоих атомов.

Кроме углеводородов, существуют многочисленные соединения углерода с водородом и другими элементами, например, с кислородом. Для примера разберем строение молекулы уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Она построена так:



Тот атом углерода, который соединен с атомами кислорода, отдает последним свои электроны так, что получаются *полюсы*, подобные полюсам полярных молекул.

В такой молекуле есть ион водорода, соединенный с ионами кислорода. Отталкивание положительных зарядов вблизи находящегося иона углерода удерживает его на значительном сравнительно расстоянии от остальной группы (CH_3CO_2). Поэтому он один из всех водородных ядер молекулы может отделяться в виде иона в растворе и замещаться ионом металла. Это и наблюдается в действительности. Распадение на ионы в растворе идет так:



Уксусная кислота дает с натрием соль $\text{CH}_3\text{CO}_2' - \text{Na}^\ominus$.

Сопоставление результатов многочисленных исследований дипольных моментов приводит к заключению, что «в соединениях водорода с углеродом атому водорода должен быть приписан избыток положительного заряда по отношению к соединенному с ним атому углерода».⁽¹⁾

Это значит, что при соединении указанных атомов атом водорода является положительным ионом, атом же углерода — отрицательным: $\text{H}^\ominus - \text{C}'$. Такая часть молекулы соединения водорода с углеродом представляет собой, собственно говоря, *диполь*, и А. Эвкен принимает величину его дипольного момента равной $0,4 \times 10^{-18}$. Но в молекулах симметрично построенных углеводов эти дипольные моменты взаимно уничтожают друг друга, и общий дипольный момент молекулы оказывается равным нулю. Вот что, собственно, скрывается за выражением «неполярная связь между атомами водорода и углерода» и за ее обычным изображением $\text{H} : \text{C}$.

А. Эвкен и Л. Мейер показали, что дипольный момент любой молекулы может быть вычислен, если известны дипольные моменты ее частей, например, дипольные моменты отдельных связей.

Вычисление это производится не простым алгебраическим сложением, но векториально (как при параллелограмме сил).

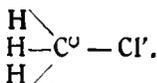
Если принять для дипольных моментов отдельных связей (например, для связи атома водорода с атомом углерода $\text{H}^\ominus - \text{C}'$, или атома углерода с атомом хлора $\text{C}^\ominus - \text{Cl}'$) числа нижеследующей таблицы:

Связь	H—C	H—O	C=O	C—O	C—Cl	C—OH	C—C—OH O
Дипольный момент $\times 10^{18}$	0,4	1,6	2,3	0,7	1,5	1,6	1

⁽¹⁾ А. Е у с к е н, Lehrbuch der chemischen Physik, 1930, стр. 900 и А. Е у с к е н und Л. М е у е r, Physikalische Zeitschrift, 30, 1929, стр. 397.

то удастся удовлетворительно вычислить дипольные моменты различных соединений.

Положим, мы хотим вычислить дипольный момент хлористого метила:



Он складывается из двух дипольных моментов: дипольного момента $(\text{H}^+)_3\text{C}^{\ominus}$, который принимается равным дипольному моменту связи $\text{H}^+ - \text{C}^{\ominus}$, и из дипольного момента $\text{C}^+ - \text{Cl}^{\ominus}$. В молекуле хлористого метила оба эти дипольных момента направлены в одну и ту же сторону:

$$\frac{(\text{H}^+)_3 \equiv \text{C}^{\ominus} - \text{Cl}^{\oplus}}{0,4 + 1,5 = 1,9}$$

Поэтому в данном случае дипольный момент молекулы хлористого метила получается простым сложением дипольных моментов ее составных частей. Получаем 1,9. Опыт дает 1,97!

Как пример более сложного вычисления приведем вычисление дипольного момента молекулы метилового спирта: $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

Способ вычисления ясен из рис. 27.

Вычисление дает 1,55. Наблюдение — 1,63. Схождение вполне удовлетворительное.

Если молекула метана построена вполне симметрично, например, так, что ионы водорода находятся на углах правильного тетраэдра, в центре которого находится центр иона углерода, то сложением дипольных моментов четырех связей метана $\text{H}^+ - \text{C}^{\ominus}$ должен получиться дипольный момент равный нулю: дипольные моменты связей действуют по взаимно противоположным направлениям и при сложении действие их взаимно уничтожается. Опыт это подтверждает: молекула метана не обладает дипольным моментом.

Если молекула двуокиси углерода построена также вполне симметрично: $\text{O}^{\ominus} \text{C}^{\oplus} \text{O}^{\ominus}$, то ее дипольный момент будет также равен нулю, так как дипольные моменты ее связей действуют в противоположном друг другу направлении и действие их взаимно уничтожается. И действительно, для ее дипольного момента получены величины: 0 и 0,06. Если правильно последнее число, то молекула двуокиси углерода все же должна быть построена не совсем симметрично. По

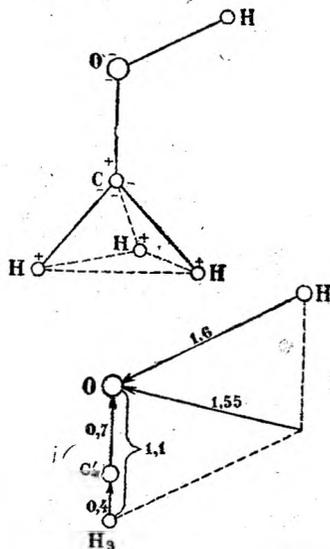


Рис. 27.

всей вероятности, один из ионов кислорода расположен несколько ближе к иону углерода, чем другой. Тогда дипольные моменты связей должны несколько отличаться друг от друга, и это должно дать некоторый, хотя и очень малый, дипольный момент молекулы двуокиси углерода.

По всей вероятности это правильно. Подтверждение будет дано дальше в главе о деформации электронных оболочек ионов.

Пример двуокиси углерода показывает, что отсутствие дипольного момента вовсе не служит доказательством отсутствия в молекуле ясно выраженных ионов. Дипольный момент связи $C=O$ достаточно велик: $2,3 \times 10^{-18}$. Ему отвечает расстояние между электрическими центрами тяжести ионов углерода и кислорода 0,48 ангстрем, т. е. в 1,3 раза большее, чем у молекулы воды, которую считают полярной. Но, если молекула двуокиси углерода совершенно симметрична: $O=C=O$, то противоположно направленные дипольные моменты ее двух $C=O$ связей уничтожают действие друг друга, и молекула двуокиси углерода с ясно выраженными ионами будет обладать дипольным моментом, равным нулю.

Это, между прочим, говорит в пользу того, что так называемая неполярная связь между двумя различными атомами на самом деле полярна. Отсутствие же дипольного момента у молекулы объясняется таким расположением в пространстве ее частей, что действия их дипольных моментов взаимно уничтожают друг друга.

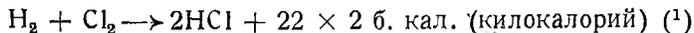
Выше было указано, что сопоставление результатов исследований дипольных моментов заставляет принять в соединениях водорода с углеродом присутствие положительных ионов водорода и отрицательных — углерода, т. е. *так называемая неполярная связь между двумя различными атомами, по существу, полярна*. Озин из них (в данном случае атом водорода) проявляет при этом положительную валентность, другой (атом углерода) — отрицательную.

ГЛАВА IX

ИЗМЕРЕНИЕ СИЛ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Электрон и химическая энергетика. Понятие об измерении разности напряжений химической энергии

Тепловой эффект реакции дает нам меру разности химической энергии двух превращающихся одна в другую систем. Так, например, при взаимодействии водорода с хлором:



на каждую образовавшуюся граммоллекулу хлористого водорода выделяется 22 кал. тепловой энергии. Это значит, что в системе $H_2 +$

(1) Здесь и дальше (если особо не будет оговорено) словом калория (кал.) обозначаются большие или килокалории.

+ Cl₂ (в смеси одной граммoleкулы водорода с одной граммoleкулой хлора) больше химической энергии, чем в системе 2HCl (в смеси двух граммoleкул хлористого водорода), больше на величину, эквивалентную 22 × 2 кал. тепловой энергии.

При превращении первой системы во вторую этот избыток химической ее энергии выделяется в виде эквивалентного ему количества тепла. Ясно, что это количество тепла служит мерой разности величин химической энергии первой и второй систем.

Еще не так давно принято было считать, что химическое соединение тем прочнее, тем менее способно разрушаться, тем менее способно к различного рода химическим превращениям, чем больше энергии выделяется при его образовании.

Так, при взаимодействии одной граммoleкулы водорода с одной граммoleкулой брома образуются две граммoleкулы бромистого водорода и выделяется 12 × 2 кал. тепла, т. е. количество тепла, значительно меньшее, чем при образовании двух граммoleкул хлористого водорода (22 × 2 кал.).

Поэтому бромистый водород и является менее прочным соединением, чем хлористый.

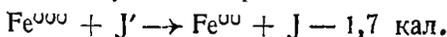
Чем больше, следовательно, разность в содержании химической энергии между составными частями и образуемым ими соединением, тем прочнее это последнее, т. е. тем больше силы сродства между его составными частями.

Отсюда дальше был сделан такой вывод. При смешении водорода, хлора и брома в отношении на одну H₂ одной Cl₂ и одной Br₂ процесс пойдет в сторону образования 2HCl — в сторону образования соединения, сопровождающегося большим выделением тепла.

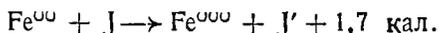
Процессы в подобных случаях должны протекать в сторону наибольшего выделения тепла.

Неоднократно, однако, при приведенных условиях идут те процессы, которые сопровождаются поглощением тепла.

Например, известный уже нам процесс:



идет с поглощением тепла (— 1,7 кал.). Обратный процесс:



протекает, конечно, с выделением такого же количества тепловой энергии.

Смешаем все эти четыре вещества в концентрациях, равных единице (одному грамм-иону) каждая, т. е. дадим им конкурировать друг с другом в равных условиях. Процесс при этом пойдет сам по себе (без всякой помощи извне) в сторону образования ионов двувалентного железа и атомов иода, т. е. в сторону поглощения тепла. А по приведенному выше правилу должен был бы идти противоположный процесс, сопровождающийся выделением тепла.

Отсюда вывод: способность превращения одной химической системы в другую и направление, в котором происходит превращение,

определяются не разностью в содержании химической энергии, и величиной запаса последней, а чем-то другим.

Следовательно, в нашем примере разность в содержании химической энергии между H_2 и Cl_2 , с одной стороны, и $2HCl$, с другой, не может служить мерой сродства хлора к водороду — мерой прочности молекул хлористого водорода.

Такой мерой служит работа разрыва молекул HCl на атомы.

При превращении граммoleкулы водорода и граммoleкулы хлора в две граммoleкулы хлористого водорода выделяется 22×2 кал. тепловой энергии. Для обратного превращения мы должны затратить такое же количество энергии, должны произвести эквивалентное ей количество работы.

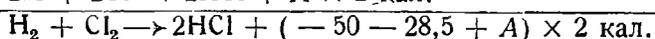
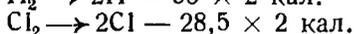
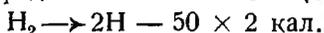
Эта работа будет меньше той, которая необходима для разрыва молекул HCl на атомы. Когда мы работаем над разрывом молекулы ее на атомы, нам помогают силы, стремящиеся соединить атомы водорода и хлора в молекулы последних.

Для вычисления работы разрыва нам надо исключить действие этих сил.

Процесс образования молекул HCl из молекул H_2 и Cl_2 :



можно представить себе состоящим из следующих процессов.



Т. е. молекулы водорода разлагаются на атомы (на что затрачивается 100 или 50×2 кал. работы), молекулы хлора также (с затратой $28,5 \times 2$ кал. работы), и полученные атомы водорода и хлора соединяются в молекулы хлористого водорода, что сопровождается выделением $A \times 2$ кал. энергии.

Алгебраическая сумма затраченной и выделенной энергии ($-50 - 28,5 + A$) $\times 2$ даст нам величину энергии, выделяемой при процессе $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Но эта последняя равна 22×2 кал.

Следовательно: $-50 - 28,5 + A = 22$ и $A = 22 + 50 + 28,5 = 101$, т. е.



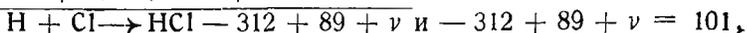
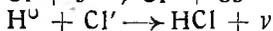
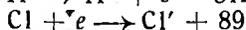
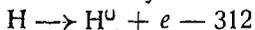
при образовании граммoleкулы HCl из грамматомов H и Cl выделяется 101 кал. энергии.

Для разрыва на атомы всех молекул HCl , находящихся в граммoleкулярном весе его, необходимо затратить 101 кал. работы.

Этой работой разрыва измеряется прочность молекул HCl и, следовательно, величина сродства между водородом и хлором.

Процесс соединения атомов водорода и хлора в молекулы хлористого водорода мы представляем себе так. Атом водорода теряет электрон, на что затрачивается работа в 312 кал., атом хлора соединяется с этим электроном, причем выделяется 89 кал., полученные ионы H^+ и Cl^- притягивают друг друга и соединяются в молекулу

$\text{H}^{\circ}\text{Cl}'$. При этом выделяется энергия ν (энергия образования газообразных молекул HCl из газообразных ионов). Алгебраическая сумма энергетических эффектов этих процессов равна энергии образования газообразных молекул HCl из газообразных атомов H и Cl

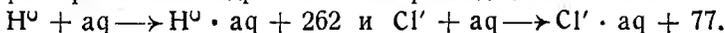


откуда $\nu = 324$ кал. Следовательно, для разрыва газообразной молекулы HCl на газообразные ионы надо затратить 324 кал. работы.

При растворении HCl в воде молекулы ее распадаются на ионы. Точнее, ее ионы, притягиваемые молекулами воды, соединяются с последними, отрываясь друг от друга. Как решить вопрос, в силах ли молекулы воды своим притяжением оторвать ионы $\text{H}^{\circ}\text{Cl}'$ друг от друга?

При соединении H° -иона с молекулами воды в гидрат его выделяется на один грамм-ион 262 кал. (теплота гидратации H° равна 262 кал.).

При образовании гидрата иона хлора выделяется 77 кал.:



В общем при этом выделяется $262 + 77 = 339$ кал. тепловой энергии. Для разрыва же молекул HCl на ионы нужно только 324 кал. Следовательно, при растворении в воде разрыв этот легко произойдет. Соляная кислота должна легко распадаться при растворении в воде на ионы. Отсюда ясно, какое важное значение должно иметь вычисление величин ν и определение теплот гидратации ионов (ω).

Не менее важной величиной является работа разрыва кристалла на отдельные, его составляющие ионы. Она равна той энергии, которая выделяется при образовании кристалла из ионов. Ее называют сокращенно энергией кристаллической решетки.

Это работа разрыва грамммолекулы кристалла полярного соединения (граммомолекулы твердой соли) на газообразные ионы (u).

При теоретическом вычислении u , исходя из современных представлений, из современной «электрической теории твердых веществ», дело идет о детальном учете притяжений и отталкиваний, существующих между составными частями кристалла и уравнивающих друг друга.

По теории Борна, для u кристаллов типа каменной соли (NaCl) получается выражение:

$$u = \frac{13,94 \times e^2 N^{1/3}}{4 \sqrt[3]{4}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)^3 \sqrt{\frac{\rho}{M^{\circ} + M'}}.$$

В этом выражении: N — число Авогадро — количество молекул в грамммолекуле = $6,06 \times 10^{23}$; n — коэффициент отталкивания электронных оболочек ионов; ρ — плотность вещества кристалла; M° и M' — грамм-ионные веса его ионов; $M^{\circ} + M' = M$ — грамммолекулярному весу вещества кристалла, e — заряд электрона, равный $4,774 \times 10^{-10}$ электростатических единиц.

Коэффициент отталкивания n связан определенным соотношением с определяемым путем опыта коэффициентом сжимаемости кристалла. Для солей типа NaCl он равен 9.

Отсюда:

$$u = 2,282 \times 10^{18} \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} \text{ эргов.}$$

1 эрг = $2,388 \times 10^{-11}$ кал в килокалориях:

$$u = 545 \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} \text{ кал.}$$

Это выражение дает возможность просто вычислять величину Энергии кристаллической решетки для солей типа NaCl, т. е. состоящих из двух однозарядных ионов, содержащих во внешней оболочке по 8 электронов, коэффициент отталкивания которых равен 9.

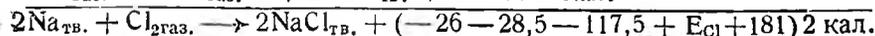
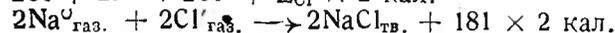
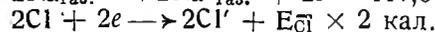
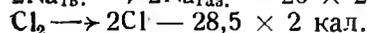
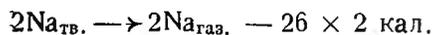
Для вычисления достаточно поставить вместо ρ величину плотности вещества кристалла и вместо M — его молекулярный вес.

Для NaCl получим при этом:

$$u = 545 \sqrt[3]{\frac{2,17}{53,46}} = 181 \text{ кал.}$$

Пользуясь величиной u для хлористого натрия, можно вычислить величину энергии, выделяемой при соединении атома хлора с электроном, так называемое сродство хлора к электрону E_{Cl} .

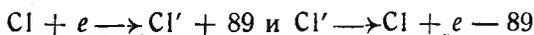
Способ вычисления ясен из нижеследующего:



С другой стороны, опыт дает:

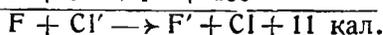
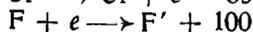
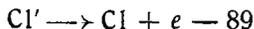


Отсюда: $-26 - 28,5 - 117,5 + E_{Cl} + 181 = 97,7$ и $E_{Cl} = 89$ кал., т. е.



При соединении электронов с атомами хлора выделяется на один грамм-атом 89 кал. Для отрыва электронов от всех ионов хлора, находящихся в грамм-ионе его, надо затратить 89 кал. работы.

Эта величина сродства к электрону характеризует хлор, как хорошо выраженный металлоид. Зная E для всех галоидов, можно предсказать для любого из них, будет ли его атом отнимать электроны у ионов того или иного из остальных. Возьмем для примера фтор и хлор; для фтора сродство к электрону вычисляется так же, как для хлора.

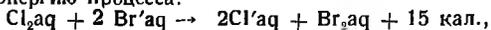


Выходит, что атомы фтора будут отнимать электроны от ионов хлора. Для обратного процесса надо, очевидно, затратить 11 кал. работы. Сам по себе он не пойдет.

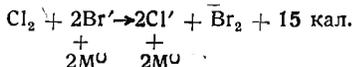
Следовательно, фтор является более резко выраженным металлоидом, чем хлор.

А будет ли, положим, растворенный в воде хлор отнимать электроны у ионов брома, находящихся в растворе?

Зная теплоты растворения хлора и брома в воде, работы распада их молекул на атомы, величины сродства их атомов к электронам и теплоты гидратации их ионов, мы вычислим энергию процесса:

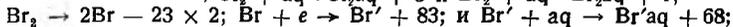
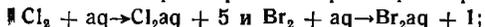


т. е., как обычно говорят, хлор, растворенный в воде, будет вытеснять из] растворов бромистых солей бром:



Этот процесс будет идти сам по себе с выделением 15 кал.

Произведем этот расчет. Теплоты растворения хлора и брома равны:



остальные, необходимые для расчета, величины даны выше:

Сказанного достаточно для понимания огромного значения и важной роли, какую играет применение наших знаний об электрической природе веществ для измерения сил химического сродства.

Возможность подсчета в этой области различных констант дана целым рядом работ Косселя, Фаянса, Борна, Гейзенберга, Ланде и некоторых других.

«Этими работами вычисления из свойств атома констант, определяемых физической химией из калориметрических и им подобных измерений, начинается, — говорит М. Борн, — новый, неопределимый по своим размерам, отдел термодинамических исследований».

Каковы должны быть, вообще, условия, чтобы одна химическая система начала превращаться в другую?

Мы видели, что при образовании хлористого водорода система с большим запасом химической энергии ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$) превращается в систему с меньшим ее запасом (2HCl). При взаимодействии же между Fe^{U} - и J' -ионами — наоборот. Нельзя, следовательно, сказать, что химические процессы протекают сами по себе всегда в сторону уменьшения количества энергии (в сторону наибольшего выделения тепла). Здесь должна быть полная аналогия с переходами других форм энергии.

Мы знаем, что теплота переходит от системы, где температура, или напряжение тепловой энергии, больше, к системе, температура (напряжение тепловой энергии) которой меньше.

Для того, чтобы мог происходить процесс перехода теплоты от одной системы к другой, необходимо, чтобы существовала разность температур, разность напряжений тепловой энергии.

Тогда начинается переход теплоты от системы с большей температурой (большим напряжением тепловой энергии) к системе с меньшей (меньшим напряжением).

Чем больше будет разность температур, или разность напряжений тепловой энергии, тем больше тепла перейдет от системы с большей температурой к системе с меньшей.

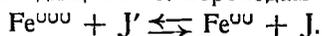
Если их температуры (или напряжения запасов их тепловой энергии) одинаковы, то переход теплоты не происходит.

То же наблюдается и для других видов энергии. Когда дело идет об электрической энергии, то ее *напряжение* должно быть одинаковым, чтобы не происходило ее перехода.

Если существует разность напряжений электрической энергии, то будет происходить ее переход оттуда, где ее напряжение больше, туда, где ее напряжение меньше. Так, при электрическом токе или потоке электронов последние бегут по проволоке оттуда, где их концентрация, а потому и взаимное отталкивание, где их *напряжение*, больше, туда, где оно меньше.

Применим эти выводы к переходам химической энергии и сопровождающим их химическим процессам.

Возьмем процесс, сводящийся к переходам электронов, а именно:



При встрече ионов трехвалентного железа с ионами иода происходит переход электронов от последних к первым.

Электрон в ионе иода вращается по некоторой орбите; развивается центробежная сила; у электрона получается стремление к уходу, — отрыву от иона иода; создается напряжение, компенсируемое притяжением остальной части иона.

Это напряжение, суммируясь с притяжением к электрону иона трехвалентного железа, дает напряжение системы $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{J}'$, напряжение ее электрической и в то же время химической энергии, стремящаяся перевести ее в систему $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{J}$. Также создается напряжение химической (электрической) энергии в последней системе и стремится перевести ее в первую.

Под влиянием напряжения химической энергии в первой системе происходит переход электрона от иона иода к иону трехвалентного железа. Ион иода потерял часть своей химической энергии, именно энергию движения этого электрона. Этот электрон, перешедший к иону трехвалентного железа, вращается там, давая своим движением определенное количество химической энергии. Химическая энергия перешла оттуда, где ее напряжение было больше (J'), туда, где ее напряжение было меньше (Fe^{III}). Этот переход электрона, этот переход энергии, повел к тому, что Fe^{III} - и J' -ионы превратились в Fe^{II} и J .

Результатом этого перехода оказалось химическое превращение.

Электрон, — обладающая электрическим зарядом частичка материи, входящая в состав комплекса положительно и отрицательно заряженных частичек, — иона иода переходит к другому комплексу таких частичек — иону трехвалентного железа.

Часть электрической и в то же время химической энергии переходит из мест с большим напряжением в места с меньшим. В то же время

это часть материи передвигается из одного места в другое и этим создается явление химического превращения.

Переход химической энергии подчиняется, как мы видим, тому же закону, что и переход других форм энергии, но он связан в то же время с процессами химических превращений.

Превращение одной химической системы в другую должно зависеть от разности напряжений химической энергии этих систем.

Если мы возьмем все четыре вещества нашего процесса: Fe^{+++} , J' , Fe^{++} и J в концентрациях, равных единице каждая, т. е. поставим их в равные условия, то процесс пойдет слева направо, в сторону образования ионов Fe^{++} и атомов J . Значит, напряжение химической (и в то же время электрической) энергии системы $Fe^{+++} + J'$ больше напряжения $Fe^{++} + J$. Чем больше разность этих напряжений, тем дальше пойдет процесс слева направо. Разность напряжений химической энергии управляет ходом химического процесса, указывает нам его направление и предел, до которого он может идти.

Этим пределом будет состояние равновесия.

Чем больше в нашем примере разность напряжений химической энергии, тем дальше отстоит наша система от своего положения равновесия.

В состоянии химического равновесия напряжения обеих систем, очевидно, равны.

Возьмем стеклянный стакан. В него вставим меньший глиняный пористый стакан. В последний нальем раствор смеси Fe^{+++} - и Fe^{++} -ионов (например, раствор их хлористых солей). В стеклянный — раствор J и J' (например, раствор иода в иодистом калии).

Оба стаканчика вставим платиновые пластинки и соединим их проволокой, в которую включен гальванометр. Стрелка его покажет здесь, как мы уже знаем, существование тока. Пусть у нас поток электронов течет по проволоке от пластинки, помещенной в растворе J и J' , к пластинке, находящейся в растворе Fe^{+++} и Fe^{++} . Значит, в последнем электроны из платины входят в ионы Fe^{+++} , в первом электроны уходят из ионов J' в платиновую пластинку; они идут по проволоке в ионы Fe^{+++} , помещенные в глиняном сосуде. Но процесс обратим. Должен быть и обратный поток электронов от ионов Fe^{++} к атомам J . В нашем случае напряжение системы $Fe^{+++} + J'$, помещенных здесь в гальваническом элементе на расстоянии друг от друга и соединенных проволокой, больше напряжения системы $Fe^{++} + J$, также находящихся в отдельных сосудах и соединенных той же проволокой. Поэтому поток электронов пойдет по проволоке из стеклянного стакана в глиняный — от J' к Fe^{+++} . И чем больше разность напряжений электрической и в то же время химической энергии этих двух систем, тем большее количество электронов пройдет через сечение проволоки в единицу времени.

Эта разность напряжений электрической энергии, управляющая ходом нашего химического процесса, есть не что иное, как электро-возбудительная сила гальванического элемента, составленного из этого процесса.

В то же время это разность напряжений химической энергии двух превращающихся друг в друга химических систем. Она, как мы видим, измеряется величиной электровозбудительной силы элемента, составленного из совокупности этих химических систем.

Зная величину разности напряжений химической энергии, мы можем вычислить ту работу, которую совершают силы химического сродства, независимо от нашего о них представления, при превращении одной химической системы в другую.

Чем большая часть одной системы превратится в другую, тем большей величины работу совершают эти силы.

Отсюда ясно, что величина работы сил химического сродства пропорциональна разности напряжений химической энергии двух систем и дает нам, следовательно, представление о величине самих сил сродства, заставляющих протекать тот или иной химический процесс.

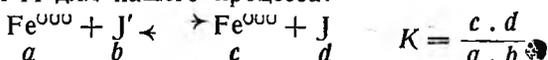
Величина сил химического сродства может быть определена термодинамически.

Для обратимого химического процесса она равна:

$$A = 4,58T \lg K \text{ м. кал.},$$

где T — температура, при которой протекает данный процесс, в абсолютной шкале и K — его константа равновесия.

Вычислим A для нашего процесса:



Пусть в состоянии равновесия при 11° концентрации:

$$a = 0,0063; \quad b = 0,0038; \quad c = 0,0062; \quad d = 0,0058.$$

Тогда:

$$K = \frac{0,0062 \times 0,0058}{0,0063 \times 0,0038} = 1,5.$$

- Отсюда:

$$A = 4,58(273 + 11) \lg 1,5 = 4,58 \times 284 \times 0,17609 = + 230 \text{ кал.}$$

С изменением температуры изменяется и состояние равновесия. Константа равновесия при различных температурах обладает обыкновенно различными величинами.

Следовательно, и A , и разность напряжений химической энергии двух систем изменяются с температурой.

Установлена зависимость изменения этих величин с температурой, дающая возможность по величине K , при некоторой T и величине Q — теплового эффекта реакции, вычислить величину K_2 при другой температуре T_2 , принимая, что при небольшом температурном интервале Q не изменяется с изменением температуры.

Установлена, наконец, зависимость, дающая возможность вычислить A из термических данных (тепловая теорема Нернста).

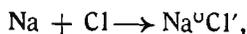
A зависит также и от растворителя. Для одного и того же обратимого процесса разность напряжений химической энергии и про-

порциональная ей работа A различны в различных растворителях. Здесь уже намечен путь вычисления A независимо от растворителя.

Эти обобщения дали нам в руки точные способы измерения сил химического сродства при самых разнообразных условиях и научили нас управлять ходом химического процесса как при научных изысканиях, так и в области химических производств.

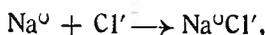
Явления химические, радиоактивные. Явления искусственного преобразования элементов

Когда атомы натрия и хлора соединяются, образуя молекулы хлористого натрия:



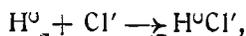
мы говорим: это *химический* процесс.

Когда ионы натрия и хлора соединяются в молекулы хлористого натрия:



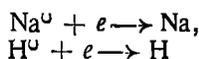
это тоже *химический* процесс.

Когда ионы водорода и ионы хлора образуют молекулы хлористого водорода:



это тоже *химический* процесс, где *протон* фигурирует как *ион химического элемента*, как *химический индивидум*.

Когда на катоде электрон соединяется с ионом натрия или ионом водорода, то электрон здесь тоже играет роль химического элемента, и процессы:

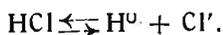


мы также имеем право отнести к типу химических явлений.

Разложение атомов водорода, растворенных в металле палладии, на протоны и электроны⁽¹⁾:



это обратимый процесс, подобный процессам диссоциации:

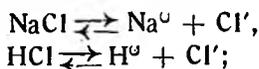


Это химического типа процесс диссоциации атомов водорода на протоны и электроны.

При наложении разности потенциалов на концы палладиевой проволоки, в которой растворен водород, протоны движутся к катоду, электроны — к аноду.⁽¹⁾

⁽¹⁾ См. «Ортоводород и параводород...», стр. 78 и в разделе о катализе²

Это процесс электролиза раствора атомов водорода в палладию, подобный процессу электролиза в растворе систем:



но в то же время:

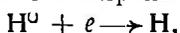


Это процесс разложения химическим путем простейшего атома — атома водорода — на его составные части.

Если протон сложен, то все же происходит процесс ионизации свободного атома водорода путем простого растворения его в металле и далее путем электролиза этого раствора, при котором протоны, полученные при диссоциации:

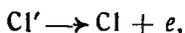
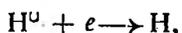
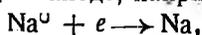


идут к катоду и там получают электроны:



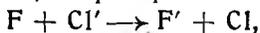
образуя атомы водорода. Этим концентрация протонов в равновесии диссоциации уменьшается, диссоциация идет дальше и т. д., т. е. все происходит так, как при диссоциации электролитов на ионы в растворе и электролизе таких растворов.

При процессах на катоде и аноде, например:



электрон ведет себя как химический элемент, и закон Фарадея (стр. 195) представляет собою закон постоянных и кратных отношений для процессов, в которых электрон играет роль химического элемента.

В таких процессах, как, например



электрон также играет роль химического элемента. Это тип химического процесса замещения: в соединении атома хлора с электроном (отрицательном ионе хлора) атом хлора замещается атомом фтора с образованием соединения этого последнего с электроном, — отрицательного иона фтора.

Итак, существуют не только процессы, в которых протон играет роль иона химического элемента, но и процессы, где роль химического элемента играет электрон.

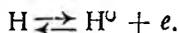
Мы вправе были сказать в разделе о строении атома, что электроны также являются, в указанном выше смысле, химическими индивидуумами, наряду с атомами и ионами.

Конечно, в этой своей роли электроны проявляют определенную специфичность по сравнению с обычными химическими индивидуумами, атомами и ионами.

Сравним еще раз между собою процесс диссоциации молекул соляной кислоты на ионы в водном растворе:



с процессом диссоциации растворенных в палладию атомов водорода на протоны и электроны:



В первом случае идет распадение на сольваты ионов. Протон здесь существует в водном растворе в виде иона гидроксония $\text{H}^{\ominus} \cdot \text{H}_2\text{O}^{\oplus}$.

Во втором случае — в виде свободного протона.

Но и там и тут процесс диссоциации является результатом взаимодействия растворенного с растворителем. И там и тут процесс ведет к состоянию равновесия, подчиняющемуся законам химической равновесной системы.

В этом сходство обоих процессов. С этой точки зрения процесс разложения атомов водорода на протоны и электроны есть химический процесс.

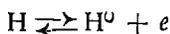
Но первый процесс это разложение сложного вещества на ионы его составляющих простых веществ.

Второй процесс — разложение атома простого вещества на его составные части.

Такое разложение атома на его ионы и валентные электроны называют ионизацией атома.

При этом получается ион того же атома. Здесь нет еще превращения атомов одного элемента в атомы другого. Это еще не то, что называют искусственным преобразованием элементов, но уже подход к нему. Это все же разложение атома простого вещества на его составные части, а не разложение молекулы сложного вещества на ионы или атомы ее составляющих простых веществ.

Процесс:



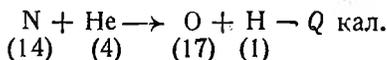
стоит на границе между чисто химическими явлениями и явлениями искусственного преобразования элементов.

Эти последние процессы вызываются бомбардировкой ядер атомов α -частицами, протонами и нейтронами.⁽¹⁾

При бомбардировке α -частицами ядер атома азота α -частица захватывается ядром, выбрасывая из последнего протон.

Ядро атома азота превращается в ядро изотопа ⁽¹⁾ кислорода, обладающего атомным весом 17.

Это реакция замещения протона, входящего в состав ядра атома азота, α -частицей. Она сопровождается поглощением энергии:

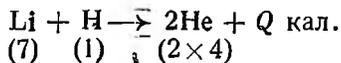


⁽¹⁾ См. «Понятие о строении атома» и «Изотопия».

Это эндотермическая реакция замещения⁽¹⁾.

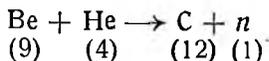
При бомбардировке протонами ядер атомов лития эти последние захватывают попадающие в них протоны и распадаются на два ядра гелия ($2\alpha =$ частицы) каждое.

Этот процесс сопровождается выделением энергии:

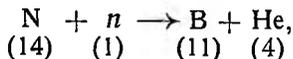


Если, положим, ядро лития состоит из одного ядра гелия (α), двух нейтронов и одного протона, то, очевидно, попадающий извне в ядро протон соединяется с находящимся в ядре протоном и двумя нейтронами в ядро гелия (α). Полученное при этом новое ядро (2α) распадается на два ядра гелия. Суммарно эти оба процесса дают вышенаписанную экзотермическую реакцию, состоящую из двух стадий: соединения и разложения.

При бомбардировке α -частицами ядер атомов бериллия происходит реакция замещения нейтронов этих ядер α -частицами:

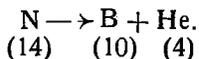


При бомбардировке нейтронами ядер атомов азота происходит, наоборот, реакция замещения α -частиц этих ядер нейтронами:



в результате чего ядра азота превращаются в ядра более тяжелого изотопа бора.

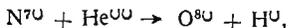
Бывает и так, что бомбардирующий нейтрон не захватывается ядром, но вызывает своим толчком реакцию разложения ядра атома азота на ядро гелия (α) и ядро более легкого изотопа бора:



Изученные пока процессы искусственного преобразования элементов это процессы разложения их ядер, или процессы замещения одних составных частей ядер другими, или процессы соединения составных частей ядер с бомбардирующими ядрами и последующего разложения (как в случае с литием).

При этом наблюдается поглощение или выделение тепла, как при соответствующих химических реакциях разложения, соединения и замещения.

(1) Собственно, здесь правильнее писать знаки элементов с положительными зарядами их ядер:



раз это изображение взаимодействия ядер атомов. Но мы не пишем эти заряды, желая обратить внимания лишь на то, что мы встречаемся здесь с типом химической реакции замещения.

Радиоактивные явления это также превращения различных форм материи друг в друга. Здесь также наблюдается сходство с химическими процессами и в то же время значительное отличие от последних.

Радиоактивный распад сопровождается явлениями излучения. Химические процессы разложения, химическая диссоциация, не сопровождаются таким излучением.

Количества тепла, выделяемые при радиоактивных процессах, в 10^6 раз больше, чем выделяемые при химических реакциях.

На скорость химических процессов сильно влияет температура. Увеличение температуры ускоряет химический процесс, понижение — замедляет.

Температура (в пределах от -253 до $+3\ 000^\circ$) не влияет на скорость радиоактивных процессов.

Явления каталитического ускорения, так распространенные в мире химических явлений, не встречаются в мире радиоактивных процессов.

Явление обратимости химического процесса здесь также не наблюдается. Радиоактивный распад необратим.

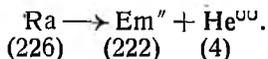
Нашими обычными химическими средствами мы не можем ни вызвать радиоактивный распад, ни остановить его, ни изменить его скорость.

Нашими обычными химическими средствами мы не можем осуществить и искусственное преобразование элементов.

Но как последние процессы, так и радиоактивные явления могут быть отнесены к одному из типов обычных химических процессов.

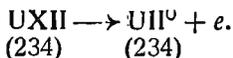
Существуют два основных типа радиоактивного распада.

1. Из ядра атома вылетает α -частица. Из прежнего атома получается отрицательный ион нового атома, например:



Атом радия (ат. в. 226) распадается на отрицательный ион эманации радия (газообразный элемент, ат. в. 222) и ядро гелия (α , ат. в. 4).

2. Из ядра атома вылетает электрон. Из прежнего атома получается положительный ион нового атома:



Атом урана—XII (ат. в. 234) распадается на положительный ион урана—III (ат. в. 234) и электрон (полученные в первом и втором типах радиоактивного процесса ионы быстро превращаются в атомы, получая электроны или отдавая их из своих оболочек).

При втором типе распада электрон отделяется от ядра атома с образованием положительного иона *нового атома*.

В этом — специфическое отличие такого радиоактивного процесса от обычной ионизации атома, например:



где от атома отделяется внешний валентный электрон с образованием положительного иона *того же атома*.

Процессы обычной ионизации атомов стоят на границе между химическими процессами разложения и процессами распада атомов.

Химия это наука о превращении одних форм материи, одних веществ в другие. Химия — наука о той форме движения материи, которая характеризуется превращением различных форм материи друг в друга.

Основной категорией химии настоящего времени все еще остается атом.

Но в область изучаемых ею *химических* явлений вошли уже не только протоны, но и электроны, как *химические индивидуумы*.

Радиоактивные процессы и процессы искусственного преобразования элементов это тоже реакции разложения, соединения, замещения... это тоже процессы превращения различных форм материи друг в друга.

Эти процессы также принадлежат к тем формам движения материи, которые характеризуются превращением различных форм материи друг в друга...

А поэтому все эти три группы явлений превращения самой формы материи должны изучаться в химии.

Процессы одной из групп, так называемые химические явления, легче поддаются изучению, овладению и управлению.

Поэтому эта группа была давно открыта и детально изучена, и этим ей были поставлены те границы, за которые начали выходить сравнительно недавно.

За этими границами, тесно к ним примыкая, лежат в настоящее время области радиоактивных явлений и процессов искусственного преобразования элементов, изучаемые в физической химии и химической физике.

ГЛАВА X

ВОДА

Водород с кислородом образуют несколько соединений. К числу их принадлежит вода.

Встречаемая в природе вода содержит в растворе различные вещества. Их больше всего в морской воде, но даже дождевая вода содержит посторонние примеси, например, растворенные кислород и азот воздуха.

Морская вода содержит до 3,6% солей в растворе, что придает ей горько-соленый вкус. Вода, содержащая в растворенном виде кальциевые соли серной и угольной кислот и соли магния, называется *жесткой*.

Есть воды, содержащие железистые соединения, хлористые и другие соли и угольную кислоту; их называют *минеральными* водами. Кроме того, в природных водах содержатся органические вещества и бактерии. Природная вода может содержать также не только растворенные вещества, но и находящиеся во взвешенном состоянии (суспендированные). Тогда она будет мутной. Загрязняющую воду муть удаляют фильтрованием. Для фильтрования в лаборатории употребляют непроклеенную бумагу, поры которой настолько малы, что могут задержать муть. Для фильтрования воды в большом масштабе употребляют песчаные фильтры.

Чтобы получить химически чистую воду, ее превращают в пар и затем сгущают (конденсируют) пар в воду путем охлаждения. Этот процесс называется *перегонкой* или *дистилляцией* воды, а полученная при этом вода — *перегонанной* или *дистиллированной*.

В небольшом масштабе можно воду перегнать следующим образом. Воду помещают в колбу; закрывают последнюю плотно пробкой, в которую продета изогнутая трубка холодильника; или же берут колбу с боковой трубкой (рис. 28), на которую при помощи пробки надевают расширенный конец трубки холодильника.

Холодильник устраивают так. Узкую стеклянную трубку вставляют в значительно более широкую трубку, снабженную двумя боковыми трубочками. Через одну из них впускают в широкую трубку воду из водопровода; она идет вверх по широкой трубке и выходит через другую боковую трубку.

Воду в колбе кипятят; она превращается в пар; последний, проходя внутри узкой стеклянной трубки, охлаждаемой водой широкой трубки, сгущается в воду, и из нижнего отверстия узкой трубки стекает в подставленную колбу (приемник) чистая вода.

Все твердые вещества остаются в колбе, в которой кипит перегоняемая вода. Вначале летучие растворенные в воде вещества переходят вместе с парами ее в приемник; поэтому первые порции воды будут нечисты и выбрасываются.

Вода в толстых слоях обладает голубым цветом.

При 760 мм давления между 0 и 100° вода существует в виде жидкости, выше 100° — в виде пара, ниже 0° — в виде льда.

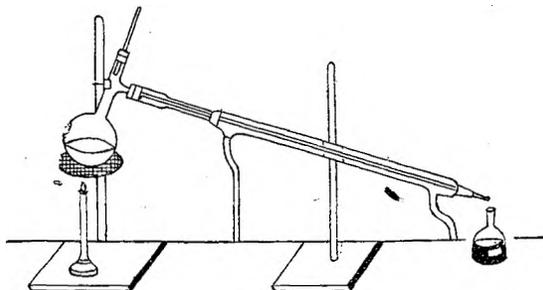


Рис. 28.

Вода обладает наибольшей плотностью при 4°. Если мы взвесим 1 см³ воды при 4° и 1 см³ ее при 0° или выше 4°, то больше всего будет весить 1 см³ воды при 4°.

Лед менее плотен, чем вода. 1 кг воды при 0° занимает 1,00013 л, при 4° — 1 л; 1 кг льда при 0° занимает 1,09083 л.

Для превращения 1 г льда 0° в воду 0° нужно затратить 79 м. кал. тепла. Обратное превращение сопровождается выделением 79 м. кал. на 1 г.

Лед плавится и вода замерзает при 0°. Это точка перехода воды из одного состояния в другое.

При 760 мм давления точка перехода воды и льда 0°. Если изменить давление, точка перехода изменяется, причем для этого требуется значительное изменение давления. Если давление будет в 8,1 раза больше атмосферного, то точка перехода будет лежать при — 0,06°, а при давлении в 16,8 ат она равна — 0,13°. Дальнейшее увеличение давления вызывает дальнейшее ее понижение.

При очень больших давлениях наблюдаются интересные явления, касающиеся изменения точки перехода.

При атмосферном давлении, т. е. давлении, равном давлению 1,03 кг на 1 см², точкой перехода будет 0°.

При давлении 615 кг на 1 см² точка перехода — 5°

» » 1 625 » » » » » — 15°

» » 2 200 » » » » « — 20°

При увеличении давления до 3 530 кг на 1 см² точка перехода равна — 17°, при давлении в 6 380 кг она равна + 0,16°. Другими словами, лед под этим давлением существует выше 0°. Но этого мало: при давлении в 20 760 кг на 1 см² лед существует при температуре около + 76°.

Как показали опыты Таммана (проделанные затем в более широком масштабе Бридгманом), кроме обыкновенного льда, существует еще несколько его форм, отличающихся друг от друга по удельному весу и по кристаллической форме. Таких форм найдено 6; они названы: лед I, II, III, лед IV, V и VI.

Одно и то же твердое вещество, вообще, может существовать в различных кристаллических формах, обладающих различной плотностью; иначе говоря, существовать в различных модификациях; это является, повидимому, следствием различного расположения в пространстве молекул, из которых строятся кристаллы.

Молекула водяного пара обладает составом H₂O.

Жидкая вода состоит не из таких простых молекул.

Определение величины молекулярного веса жидкой воды приводит к заключению, что ее молекулы не H₂O, но (H₂O)_n.

При 0° молекула эта (H₂O)₄.

При 100° под атмосферным давлением вода кипит, быстро превращается в пар; ниже этой температуры вода тоже испаряется, лед также выделяет пары. В этом можно удостовериться при помощи следующего простого опыта. Две трубки, длиной около метра каждая, наполняют ртутью и, закрыв открытые концы, опрокидывают их этими концами вниз и погружают в чашку со ртутью. Получают два барометра (рис. 29).

Вводят в одну из трубок несколько капель воды. Ртуть в этой трубке опустится.

Очевидно, от того, что часть воды испарилась, пары воды, как газообразное вещество, производят определенной величины давление на стенки сосуда и на ртуть, и уровень ртути будет ниже, чем в другой трубке.

Величина давления паров воды измеряется разностью высот столбиков ртути обеих трубок.

В таком приборе можно измерять упругость пара при различных температурах. Для этого надевают на трубку со ртутью широкую трубку на пробке (см. рис. 29). Эту трубку наполняют кусками льда, если хотя бы измерить упругость при 0°. Если теперь ввести кусочек льда во внутреннюю трубку, то он всплывет наверх, и уровень ртути понизится. Значит, лед испаряется, — превращается в водяной пар.

Уровень в трубке, где у нас теперь находится над ртутью кусочек льда при 0° (трубка окружена широкой трубкой с кусками льда), будет на 4,6 мм ниже, чем в другой трубке. Следовательно, давление паров льда, или *упругость* (напряжение) пара льда, при 0° равно 4,6 мм.



Рис. 29.

Если поместим в широкую трубку (охватывающую барометрическую) вместо кусков льда смесь льда с солью, то температура понизится, будет равна $-21,4^{\circ}$. Такая же температура будет и во внутренней трубке, где лежит кусочек льда. При этой температуре упругость пара льда будет равна 0,7 мм.

Вода при 10° обладает упругостью пара, равной 9,1 мм. С увеличением температуры до 20° упругость пара увеличивается до 17,4 мм.

Значит, с повышением температуры упругость пара увеличивается: при 50° она равна 92 мм, при 100° она равна 760 мм, т. е. атмосферному давлению. С дальнейшим повышением температуры упругость пара будет больше атмосферного давления; так, например, при 120° она равна 1 489 мм или $\frac{1\,489}{760} = 1,9$, или 2 атмосферных давления, при 230° равна почти 30 ат.

Вода (под давлением в 760 мм) при 100° кипит, быстро превращается в пар; при этом, пока вся вода не превратится в пар, термометр будет стоять на 100° . Придаваемая воде извне теплота тратится на превращение воды в пар, — превращается в работу испарения. Один грамм воды 100° при переходе в пар 100° поглощает 537 м. кал. Это скрытая теплота испарения.

При 100° упругость пара равна 760 мм. Вода (как и всякая жидкость) кипит при температуре, при которой упругость ее паров равна внешнему давлению. Температура кипения — это такая температура, при которой упругость паров жидкости равна внешнему давлению.

Следовательно, под различными давлениями жидкости кипят при различных температурах.

Вода, например, кипит под давлением в 380 мм ($1/2$ ат) при $+ 81,6^{\circ}$, под давлением 38 мм (0,05 ат) при $+ 38,2^{\circ}$, под давлением в 5 мм при $+ 1,3^{\circ}$, под давлением же в 1 480 мм она кипит при $+ 120^{\circ}$, т. е. точка кипения повышается при увеличении давления и понижается при уменьшении последнего.

Диссоциация паров воды

При $2\,000^{\circ}$ разложение паров воды все же еще незначительно: всего около $1,8\%$ водяного пара распадается при этой температуре на водород и кислород.

Явление разложения воды было впервые исследовано Сент-Клер Девиллем. Если пропускать пары воды через трубку, нагретую до температуры разложения воды, то часть паров разложится на кислород и водород; эти последние будут уноситься струей пара и в более холодной части трубки будут опять соединяться в воду, так что из трубки будет выходить неразложенный водяной пар.

Чтобы воспрепятствовать водороду и кислороду соединяться, Сент-Клер Девилль поступил следующим образом. Он взял широкую фарфоровую трубку *mn* (рис. 30). В нее вставил более узкую неглазурованную (пористую) глиняную трубку *a*. Укрепил ее в фарфоровой трубке замазкой. В замазку вмаял две трубочки *c* и *b*, в глиняную же трубку — трубочки *d* и *e*.

Если нагреть фарфоровую и глиняную трубки до температуры, достаточной для разложения воды, и через трубочку *d* пропускать по трубке *a* водяной пар, то часть его будет разлагаться на водород и кислород.

Так как водород диффундирует через пористые перегородки в четыре раза скорее кислорода, то он легко пройдет через стенки трубки во внешнюю фарфоровую трубку. Если в этой последней будет воздух, то водород соединится с кислородом воздуха, образуя водяной пар.

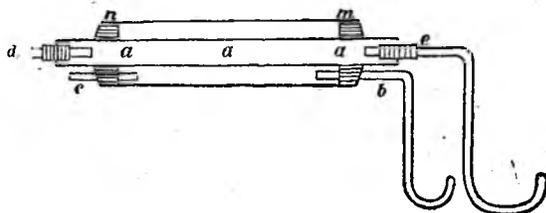


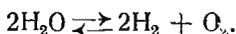
Рис. 30.

Поэтому в фарфоровую трубку через трубочку *c* нужно пропускать углекислый газ; последний уносит с собой через трубку *b* водород, попавший в фарфоровую трубку через стенки внутренней пористой трубки. Если теперь конец трубочки *b* опустить в раствор щелочи, то последняя поглотит выходящий из *b* углекислый газ (почему — мы узнаем ниже, в разделе об углероде), и остается лишь водород, который можно собрать в опрокинутый над трубкой *b* цилиндр, наполненный раствором щелочи.

Из трубки *c* будет выделяться кислород.

Надо сказать, что через стенки пористой трубки будет проходить вместе с водородом также и кислород. Скорость диффузии последнего в 4 раза меньше скорости водорода; поэтому на каждые 4 объема водорода будет проходить из внутренней пористой трубки в фарфоровую 1 объем кислорода; он будет сейчас же соединяться с 2 объемами водорода в воду; останутся, значит, 2 объема водорода, и в конце концов, таким образом, из трубочки *b* будет выделяться только водород.

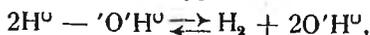
Процесс разложения паров воды на водород и кислород — обратимый процесс (см. выше)



Такое разложение называют *диссоциацией*.

Процесс диссоциации увеличивается при повышении температуры; при понижении же последней он заменяется обратным процессом — соединением составных частей (см. правило Ле-Шателье).

На ряду с этим процессом диссоциации идет при нагревании паров воды (как показали новейшие исследования Бонгеффера, 1928 г.) также и процесс диссоциации по уравнению:



т. е. молекулы воды разлагаются на атомы водорода (образующие тут же его молекулы) и гидроксилы (нейтральные гидроксилы $O'H^0$, а не гидроксильные ионы $O'H^+$).

Кристаллогидраты

Нагреем в пробирке синие кристаллы медного купороса; они выделяют воду, превращаясь в белый порошок. На 100 вес. частей кристаллов получается при этом 36,1 вес. части воды и 63,9 вес. части белого порошка, состава $CuSO_4$.

Если это белое вещество смешать с водой, то оно посинеет, превратится опять в синие кристаллы медного купороса; по внешнему виду этих кристаллов никак нельзя заключить, что они содержат так много воды.

При образовании кристаллов медного купороса из обезвоженной соли и воды выделяется значительное количество тепла.

Безводный медный купорос представляет собой соль серной кислоты состава $CuSO_4$.

При соединении с водой 63,9 г безводного медного купороса соединяются с 36,1 г воды.

Рассчитаем, какое количество молекул воды приходится на одну молекулу $CuSO_4$.

$$\text{Вес молекулы } CuSO_4 = [63,6 + 32 + 16 \times 4 = 159,6]$$

$$\begin{array}{r} 63,9 - 36,1 \\ 159,6 - X \\ \hline X = 90,1! \end{array}$$

Разделим это число на молекулярный вес воды, получим число молекул последней, приходящееся на молекулу $CuSO_4$:

$$90,1 : 18 = 5.$$

Формула содержащего воду медного купороса: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

В этой формуле молекулы воды написаны рядом с молекулой соли; между ними поставлена точка.

Такого рода обозначение принято для указания на то, что здесь вода не так тесно связана с молекулой соли, как в настоящем химическом соединении какого-либо вещества с водой. Примером такого химического соединения может служить соединение окиси металла кальция с водой.

Формула $Ca(OH)_2$ ясно показывает, что присоединившаяся вода вошла, так сказать, внутрь молекулы.

Формула же $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, где присоединившаяся вода написана в виде целых молекул, указывает на то, что здесь мы не признаем какой-либо внутренней перегруппировки в соединяющихся молекулах $CuSO_4$ и H_2O .

Гидроокись кальция — прочное соединение окиси кальция с водой. Оно легко теряет воду: $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ только выше 450°.

Медный же купорос легко теряет часть воды в сухом воздухе уже при обыкновенной температуре. Всю же свою воду теряет уже при 200°.

В согласии с этим находятся количества тепла, выделяемые при соединении воды с окисью кальция и с медным купоросом.

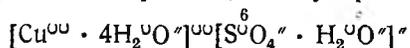
Во втором случае на каждую присоединившуюся молекулу воды выделяется + 3 720 м. кал. тепла, а в первом + 13 500 м. кал. тепла.

Такое соединение, где вода присоединяется, разделяя свои молекулы на части, называется химическим соединением данного вещества с водой; те же соединения, где вода присоединяется в виде целых молекул, называются *молекулярными* соединениями.

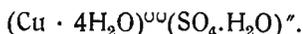
Вещества, содержащие в своих кристаллах воду, носят название кристаллогидратов, а вода, в них находящаяся, называется *кристаллизационной* водой.

По современным представлениям, молекулы воды соединены с ионами соли в комплексные ионы, подобно молекулам аммиака (см. выше при комплексных ионах).

Например, кристаллогидрат медного купороса имеет состав:



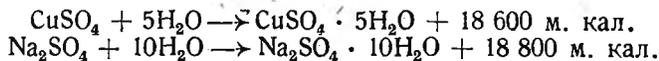
или сокращенно:



Кристаллогидраты солей встречаются в природе.

Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ халькантит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ глауберова соль; $\text{CaSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гипс.

При образовании кристаллогидратов из безводных солей и воды обычно выделяются значительные количества тепла, например:



Мы видели, что при нагревании медного купороса из него уходит вода; когда он нагрет до температуры 100°, он легко теряет 4 молекулы воды; пятую молекулу воды он теряет труднее, но все же теряет.

Многие из кристаллогидратов теряют воду уже при обыкновенной температуре, — некоторые легче, некоторые труднее.

Глауберова соль теряет при стоянии на воздухе всю свою кристаллизационную воду.

Упругость пара у различных кристаллогидратов различна.

Если в барометрическую трубку (рис. 29) поместить кристаллик глауберовой соли, то ртуть опустится, как она опускается, когда мы вводим в трубку капельку воды.

И в том, и в другом случае происходит одинаковый процесс; вода выделяет некоторое количество паров, также и кристаллогидрат; оттого и происходит в обоих случаях понижение ртути — выделенные пары своим давлением заставляют ее понизиться.

Глауберова соль уже при температуре 9° выделяет довольно значительное количество воды, дающей понижение столбика ртути, равное 5,5 мм.

Если барометрическую трубку с кристаллом глауберовой соли нагревать, то ртуть будет еще опускаться: давление пара увеличится. Если глауберову соль оставить на открытом воздухе, то вся вода постепенно уходит; если же при той же температуре оставить ее в замкнутой трубке над ртутью, то вся вода не уйдет.

В замкнутом пространстве испарение останавливается, потому что наступает равновесие, как при испарении воды.

Внесем в несодержащее паров воды замкнутое пространство несколько кристалликов кристаллогидрата.

Его вода начнет уходить из кристалликов в виде паров. Молекулы этих паров будут носиться по различным направлениям, ударяясь о стенки сосуда, отскакивать от них, ударяться о кристаллы и опять соединяться с молекулами соли, потерявшими воду. По мере удаления воды из кристаллов все больше и больше накапливается молекул водяного пара и все больше и больше их ударяется о кристаллы и вступает вновь в соединение с потерявшими воду молекулами соли.

Наконец, наступит такой момент, когда столько же молекул воды будет уходить в единицу времени с единицы поверхности кристалла, сколько их будет возвращаться обратно. Тогда наступит видимая остановка процесса выделения воды из кристаллов. Концентрация пара (т. е. количество его в единице объема) не будет далее изменяться, если остается неизменной температура.

Если увеличить температуру, то как и при испарении жидкости, так и здесь, больше воды уйдет в пространство над кристаллами, и, в конце концов, установится, опять таки, равновесие при этой более высокой температуре с большей концентрацией пара, но опять постоянной при этой температуре.

Понятно, что если мы нарушим равновесие, изменив концентрацию пара, то равновесие должно опять восстановиться.

Положим, что при некоторой температуре установилось состояние равновесия между парами воды и кристаллогидратом.

При этом получилась некоторая, постоянная при данной температуре концентрация водяного пара. Удалим теперь некоторое количество паров из замкнутого пространства, где находятся в равновесии кристаллогидрат и пары воды. Концентрация последних станет меньше, чем соответствующая равновесию при данной температуре. Нарушенное этим равновесие восстановится так, что еще некоторое количество воды уйдет из кристаллов, пока не получится прежняя концентрация, отвечающая состоянию равновесия при данной температуре. Удаляя еще и еще пары воды, мы заставим кристаллы постепенно терять всю их воду. Такое явление происходит, когда кристаллогидрат лежит на открытом воздухе. Он испаряет воду, которая в виде паров уносится в воздух. Нарушенное равновесие восстанавливается отдачей кристаллами новой порции паров и т. д., пока не уйдет вся вода.

Это будет процесс «выветривания» кристаллогидрата.

Положим теперь, что все опять находится в состоянии равновесия. Впустим в наше замкнутое пространство некоторое количество паров воды. Концентрация последних станет больше, чем должна

быть при данной температуре; в результате пары воды будут соединяться с молекулами кристаллов, потерявшими воду, пока не получится прежняя концентрация.

Положим, мы прибавили столько паров воды, что все потерявшие воду кристаллы вновь соединились с ней и что концентрация оставшихся над кристаллами паров воды как раз равна концентрации равновесия при данной температуре.

В таких условиях кристаллы не будут при данной температуре терять воду. В пространстве, где концентрация паров воды отвечает равновесию кристаллогидрата при данной температуре, кристаллогидрат не будет терять воду—не будет выветриваться.

Для глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при 9° концентрация паров воды при равновесии в замкнутом пространстве такова, что давление паров равно 5,5 мм. Мы говорим: упругость пара кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 5,5 мм. Если мы внесем эти кристаллы в замкнутое пространство, в котором уже находятся пары воды в такой концентрации, что их давление равно 5,5 мм или больше, то кристаллогидрат не будет терять своей кристаллизационной воды. Если же концентрация паров воды в этом пространстве будет меньше, например, такая, что давление будет равно 5 мм, то наш кристаллогидрат потеряет часть своей воды. Он будет терять воду до тех пор, пока концентрация ее паров не станет такой, что давление будет равно 5,5 мм. С этого момента процесс дальнейшей потери воды прекратится. Точнее говоря, с этого момента наша соль будет терять в единицу времени столько же воды, сколько последней будет соединяться с потерявшими воду молекулами соли. Если воздух насытит парами воды при 9° , то в воздухе будет такая концентрация водяного пара, которая будет отвечать давлению в 8,6 мм ртутного столба.

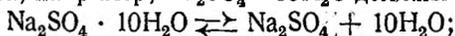
Если в таком воздухе поместить кристалл $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, то он совсем не будет выветриваться.

Обычно воздух при 9° содержит такое количество паров воды, которое отвечает давлению всего 5 мм ртутного столба. Значит, давление будет меньше, чем давление, отвечающее упругости кристаллогидрата натриевой соли серной кислоты при 9° , а потому кристаллогидрат этот будет выветриваться на воздухе.

Если при данной температуре упругость (давление) паров кристаллогидрата равна некоторой определенной величине, которая больше, чем упругость паров воды, в данный момент находящихся в воздухе, тогда кристаллогидрат будет испарять свою воду, в противном случае он не будет испарять ее, и, если он был уже выветренным, он будет соединяться с парами воды.

Все описанные выше явления и им подобные являются следствием такого разложения кристаллогидрата на безводную соль и воду, которое ведет в замкнутом пространстве к состоянию равновесия.

Поэтому мы процесс разложения или диссоциации какого-либо кристаллогидрата, например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ должны изобразить так:



$$K = a. \qquad a$$

Вода как растворитель

Если бросить в воду кусок сахара, то он постепенно будет уменьшаться и, наконец, совсем исчезнет — растворится.

Полученную при этом однородную жидкость называют *раствором* сахара в воде или водным раствором сахара. Сахара в воде не видно; узнать, что он там действительно находится, можно, оставив раствор, налитый в плоскую чашку, стоять в теплом месте. Вода постепенно улетучится в воздух, и в чашке останутся кристаллики сахара.

В воде растворяются самые различные вещества: газы, жидкости и твердые вещества; полученные при этом жидкости называются *водными растворами* или просто *растворами*.

Возьмем несколько кристалликов медного купороса и растворим их в воде; получится голубой раствор.

Мы можем затем прибавить еще несколько кристалликов купороса — они также растворяются; наконец, мы заметим, что новое прибавленное количество купороса уже не будет растворяться. Тогда говорят, что раствор *насытился* медным купоросом.

Такой раствор называют *насыщенным* раствором.

Если мы его нагреем, то он сможет растворить еще некоторое количество купороса; но и тут, прибавляя все новые количества купороса, мы увидим, наконец, что купорос перестанет растворяться: опять получится *насыщенный* при данной температуре раствор.

С повышением температуры количество купороса, насыщающее данное количество воды, становится все больше.

При 20° в 100 г воды растворяется около 42 г медного купороса, при 100° — около 204 г.

Концентрация, отвечающая насыщенному раствору, называется *растворимостью* данного вещества.

Количество вещества, насыщающее 100 весовых частей воды при 0° и нормальном давлении, называется *коэффициентом растворимости* данного вещества.

Для большинства веществ коэффициент растворимости увеличивается с повышением температуры, как мы это наблюдали в опыте с медным купоросом. Но есть и такие вещества, коэффициент растворимости которых уменьшается с повышением температуры или почти не изменяется.

Бросим на дно какого-либо сосуда несколько синих кристалликов медного купороса и затем нальем в сосуд воды; мы заметим, что вода около кристалликов начнет окрашиваться в голубой цвет; окраска затем будет распространяться далее, пока вся жидкость не станет голубой.

Ионы медного купороса под влиянием электростатического притяжения молекул воды отрываются от кристалла и движутся в жидкости (между молекулами воды) в виде гидратов ионов: $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}^+$ и $\text{SO}_4^{2-} \cdot m\text{H}_2\text{O}^-$, движутся во все стороны, диффундируют в жидкость, подобно тому как один газ проникает или диффундирует в другой.

Они движутся во все стороны подобно молекулам газа; некоторые из них, встречаясь с кристаллом, соединяются с ним, образуя кристаллическую решетку.

Если в одну секунду в кристалл возвращается меньше ионов, чем из него уходит в жидкость, то кристалл будет уменьшаться, *растворяться*; если в одну секунду в кристалл будет возвращаться столько же ионов, сколько их будет уходить из него в воду, то кристалл не будет изменяться, не будет растворяться; это и происходит, когда кристалл находится в насыщенном растворе.

Кристалл, как говорят, находится тогда *в подвижном равновесии* со своим раствором. При этом кристалл видимо не растворяется, в действительности же происходит одновременно растворение кристалла (отделение от него ионов в раствор) и выделение вещества из раствора (осаждение ионов на кристалл). Оба эти процесса уравнивают друг друга.

Если в одну секунду из раствора будет осаждаться на кристалл больше ионов, чем их будет уходить в раствор, то кристалл будет увеличиваться.

Если мы приготовим насыщенный при повышенной температуре раствор медного купороса, положим, при 80° , то при медленном охлаждении раствора находящиеся на дне кристаллы купороса будут увеличиваться, при быстром же охлаждении выпадет из раствора много мелких кристалликов купороса.

В случае таких веществ как сахар, молекулы которого не распадаются в растворе на ионы, рассуждение будет то же, только вместо ионов тут будут фигурировать молекулы.

Мы, следовательно, должны сказать, что ионы и молекулы растворяющегося вещества соединяются при процессе растворения с молекулами растворителя.

Полученные таким образом гидраты (сольваты) ионов и молекул движутся в растворителе между его молекулами, как молекулы газа между молекулами другого газа в заключающем оба газа сосуде.

Только движения здесь будут не так свободны, как движения молекул газа, вследствие действия на близких сравнительно расстояниях электрических полей полярных молекул и сольватов ионов.

Раствор, следовательно, представляет собой смесь сольватов молекул и ионов или только сольватов молекул растворенного с молекулами растворителя.

Ряд явлений подтверждает такое представление.

Здесь можно привести некоторые из них.

Вставим в стакан с водой термометр и вольем в воду серную кислоту; серная кислота растворится в воде, а ртуть термометра станет быстро подниматься; если было прилито достаточно серной кислоты, то стакан станет таким горячим, что его будет трудно держать в руке. Значит, при растворении серной кислоты в воде выделяется теплота, как это бывает при образовании химических соединений.

Это обстоятельство говорит в пользу того, что при растворении растворяющегося вещества соединяется с растворителем.

Если мы возьмем, далее, литр насыщенного раствора какой-нибудь соли и смешаем с литром воды, то часто можем заметить, что получится не два литра раствора, а меньший объем. Замечается это и при растворении спирта в воде. Если смешать 50 см^3 спирта с 50 см^3 воды, то получится не 100 см^3 раствора, а 96.

Существование кристаллогидратов также говорит в пользу современного представления о растворах.

Осмотическое давление

Сольваты молекул и ионов растворенного вещества должны, ударяясь о стенки сосуда, производить на них давление, подобно молекулам газа.⁽¹⁾

Представим себе, что у нас в сосуде (рис. 31) находится раствор сахара в воде *a*, отделенный от налитой поверх него чистой воды *b* перегородкой *MN*; перегородка эта пропускает сквозь себя воду и не пропускает растворенные молекулы сахара (такая перегородка называется *полупроницаемой*); кроме того, она может двигаться вверх и вниз (подобно поршню в цилиндре). Молекулы сахара будут, ударяясь об эту перегородку, давить на нее и перегородка будет подниматься;

вода, налитая сверху, не будет мешать подъему, так как она свободно проходит сквозь перегородку. Чтобы перегородка не поднялась, на нее нужно наложить некоторый груз, который давил бы на нее сверху вниз с такой же силой, с какой молекулы сахара давят на нее снизу вверх. Величина груза будет мерой этого поднимающего перегородку давления; последнее называется *осмотическим давлением*; оно является результатом давления молекул сахара на перегородку.

Измерить его величину проще всего следующим образом: укрепим нашу перегородку неподвижно, сделаем в дне сосуда отверстие и приделаем к нему изогнутую трубку (рис. 32).

Сделав так, мы заметим, что жидкость начнет подниматься вверх по трубке. Для измерения прибор этот удобнее сделать иной формы (рис. 33); широкую трубку с приделанной к ней полупроницаемой перегородкой и припаянной с другого конца тоненькой трубкой *Ot* наполняют до *O* раствором сахара и опускают в сосуд с водой так, как показано на рисунке; растворенные молекулы сахара стремятся разойтись в разные стороны и занять таким образом больший объем (как это делают молекулы газа); этим они как бы растягивают воду

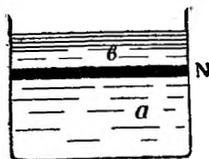


Рис. 31.

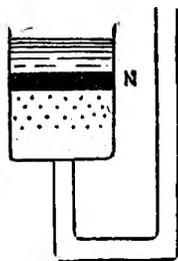


Рис. 32.

⁽¹⁾ Ниже для краткости, вместо «сольват молекулы или иона», всюду стоит «молекула или ион».

внутреннего сосуда, в которой они растворены; это обстоятельство заставляет воду проникать внутрь сосуда *a* сквозь перепонку *MN*; поэтому жидкость сосуда *a*, увеличиваясь в объеме, будет подниматься по трубке *Ot* до тех пор, пока вес столба жидкости *Ot* не будет равен величине *осмотического* давления, заставляющего жидкость подниматься вверх по трубке.

Таким образом можно измерить осмотическое давление раствора сахара.

Давление это можно выражать в любых единицах, например, в атмосферах. Давление атмосферы равно весу ртутного столба (при 0°) высотой в 76 см и с поперечным разрезом, равным 1 см². Вес этот равен 1 033 г.

Если мы измерим вес столба *Ot* с поперечным разрезом в 1 см² в граммах и разделим его на 1 033 г, то получим осмотическое давление, выраженное в атмосферах. Если, положим, вес *Ot* 1 550 г, то, значит, осмотическое давление = $1\,550 : 1\,033 = 1,5$ ат.

Измерения показали, что осмотическое давление 1 % раствора сахара при 0° равно 0,655 ат. Мы можем отсюда вычислить осмотическое давление такого, например, раствора, который содержит одну граммолекулу сахара в литре. Молекула сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$; в граммах это — 342 г; 1 % раствор содержит 10 г в литре.

При 10 г в литре осмотическое давление 0,655 ат.

» 342 » » » » » » » X »

$$X = (342 \times 0,655) : 10 = 22,4 \text{ ат.}$$

Вычислим теперь, какое давление производил бы сахар на стенки сосуда, если бы он при 0° мог существовать в газообразном состоянии и если бы в одном литре такого газообразного сахара находилось 342 его грамма или одна граммолекула.

Мы знаем, что граммолекулярный вес любого газообразного вещества занимает при 0° и 760 мм давления объем, равный 22,4 л.

Если, значит, при 0° в сосуде емкостью в 22,4 л заключен граммолекулярный вес какого-либо газа, то давление его на стенки сосуда будет равно атмосферному — одной атмосфере.

Если теперь мы поместим граммолекулярный вес любого газа в сосуд емкостью в 1 л, т. е. в 22,4 раза меньший по объему, то давление газа увеличится во столько же раз и станет равным 22,4 ат.

Следовательно, граммолекула газа, занимая при 0° объем 1 л, производит давление, равное 22,4 ат.

А потому и граммолекула сахара в газообразном состоянии, если бы была помещена при 0° в сосуд емкостью в 1 л, производила бы давление, равное 22,4 ат, т. е. давление было бы равно по величине осмотическому давлению раствора сахара, содержащего в 1 л граммолекулу последнего.

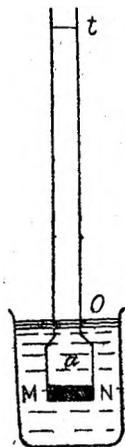


Рис. 33.

Сахар не может быть при 0° в газообразном состоянии. Поэтому в данном случае мы не можем проверить наш вывод на опыте. Однако ясно, что такое совпадение не может быть простой случайностью.

И в самом деле, осмотическое давление водного раствора CO_2 , содержащего 44 г этого вещества (или граммолекулярный вес) в 22,4 л воды, равно при 0° одной атмосфере; это как раз то давление, какое будет производить на стенки сосуда углекислый газ, если одна его граммолекула при 0° будет заключена в объеме, равном 22,4 л. *Осмотическое давление растворенного вещества равно его давлению в состоянии газа.*

Этот поразительный вывод показывает, что *вещества в растворенном состоянии похожи по свойствам на газы.*

Но тогда к ним должны быть приложимы и все законы, которым подчиняются газы. Опыт это подтверждает. Положим, что у нас однопроцентный раствор сахара и его осмотическое давление равно P ; если мы теперь возьмем 2% раствор, т. е. вдвое более концентрированный, то его осмотическое давление будет равно $2P$, т. е. будет вдвое больше. Если литр газа, содержащий a грамм его и заключенный под поршнем, производит давление, уравниваемое 2 кг^* (вес поршня + положенный на него груз), то литр газа, заключающий $2a$ г, т. е. вдвое большее количество, будет, как мы знаем, уравниваться 4 кг , т. е. его давление будет вдвое больше. Значит, растворенное вещество подчиняется этому газовому закону (закон Бойля—Мариотта, только иначе выраженный).

Мы знаем, что, по правилу Авогадро, в равных объемах газов, при одинаковых температуре и давлении, заключается одно и то же число молекул. Отсюда вытекает, что одинаковые количества молекул различных газов, занимая при одной и той же температуре одинаковые объемы, будут с одинаковой силой давить на стенки заключающих их сосудов — будут производить одно и то же давление.

В граммолекулярных весах различных газов, по правилу Авогадро, должны быть одинаковые количества молекул.

Значит, *равные объемы двух или нескольких газообразных веществ, содержащие по одной граммолекуле, при одной и той же температуре, обладают одинаковым газовым давлением.*

Точно то же наблюдается и для осмотического давления.

Равные объемы растворов двух или нескольких веществ, содержащие по одной граммолекуле, при одной и той же температуре обладают одинаковым осмотическим давлением.

Так, например, если осмотическое давление раствора сахара, содержащего в литре количество граммов его, отвечающее его молекулярному весу (т. е. 342 г), равно P , то осмотическое давление раствора, положим, перекиси водорода, содержащего в литре также ее молекулярный вес в граммах (т. е. 34 г), будет тоже равно P .

Раствор сахара, содержащий в литре вдвое большее количество, т. е. 342×2 или 684 г, будет обладать осмотическим давлением, равным $2P$, осмотическое давление раствора перекиси водорода, содержащего в литре 34×2 или 68 г, также равно $2P$ и т. д.

Это дает возможность определять молекулярный вес растворенного вещества. Раз осмотическое давление водного раствора, содержащего одну граммолекулу любого вещества, скажем, в одном литре, одно и то же для всех веществ, то, зная его, мы можем вычислить молекулярный вес любого растворенного вещества.

Осмотическое давление для одной граммолекулы, растворенной в литре воды, можно определить при помощи вещества, молекулярный вес которого известен.

Положим, нам известен молекулярный вес сахара — 342. Определим осмотическое давление его водного раствора, содержащего 1 г сахара в 1 л воды. Получим 0,0655 ат. Тогда осмотическое давление раствора, содержащего одну граммолекулу сахара (342 г) в литре, будет равно:

$$0,0655 \times 342 = 22,4 \text{ ат.}$$

Точно такое же число получится для такого же раствора другого вещества. Получается оно умножением величины осмотического давления раствора, содержащего 1 г вещества в литре, на молекулярный вес вещества. Мы можем, значит, написать:

$$PM = 22,4,$$

где P есть осмотическое давление раствора, содержащего 1 г в литре, а M — молекулярный вес.

Попробуем теперь определить молекулярный вес перекиси водорода.

Для этого определим осмотическое давление ее 0,1% раствора, т. е. содержащего 1 г ее в литре. Получим 0,66 ат.

Отсюда:

$$0,66M = 22,4$$

и

$$M = 22,4 : 0,66 = 33,9 \text{ или } 34,$$

или молекулярный вес перекиси водорода равен 34.

Молекулярный вес перекиси водорода нельзя определить при помощи определения плотности ее пара.

В этом случае, как и во многих других, является возможность определять молекулярный вес растворенных веществ.

Однако на практике трудно определять осмотическое давление, а всякий метод определения должен быть прежде всего удобным, легко выполнимым.

Определение осмотического давления заменяют поэтому определением пропорциональных ему величин: понижения точки замерзания и повышения точки кипения.

Вода замерзает при 0° и кипит при 100° (при 760 мм давления).

Если растворить в ней какое-либо вещество, например, сахар, то раствор будет замерзать ниже 0° и кипеть выше 100° .

Растворенное в воде или другой жидкости вещество понижает ее точку замерзания и повышает точку кипения.

Подобно осмотическому давлению, понижение точки замерзания и повышение точки кипения пропорциональны концентрации раствора, т. е. количеству вещества, растворенному в единице объема растворителя.

Так, раствор сахара в воде, содержащий 60 г его в литре, замерзает при $-0,37^\circ$, раствор же, содержащий 120 г в литре, замерзает при вдвое более низкой температуре, при $-0,74^\circ$.

Далее, раствор сахара, содержащий 342 г, или граммолекулярный вес сахара, замерзает при $-1,85^\circ$; при этой же температуре замерзает раствор перекиси водорода, содержащий ее граммолекулярный вес в литре, т. е. 34 г.

Следовательно, водные растворы, содержащие граммолекулярное количество какого-либо вещества в литре, замерзают все при одной и той же температуре, — обладают одинаковым понижением точки замерзания ($1,85^\circ$); такие растворы и кипят при одной и той же температуре, — обладают одним и тем же повышением точки кипения.

Т. е. здесь наблюдаются те же закономерности, что и при осмотическом давлении.

А потому определением понижения точки замерзания или повышения точки кипения можно пользоваться для определения величины молекулярных весов растворенных в воде (или другой жидкости) веществ.

Для этих определений выработаны очень удобные методы и существуют удобные приборы, так что определения эти легко выполняемы.

Вычисление молекулярных весов производится по тому же принципу, что и при определении осмотического давления.

Водные растворы, содержащие граммолекулярное количество (M г) растворенного вещества в литре (или $1\ 000\text{ см}^3$), замерзают при $-1,85^\circ$, т. е. понижение точки замерзания равно $1,85^\circ$. Спрашивается, каково будет понижение точки замерзания 1% раствора, т. е. содержащего 10 г растворенного вещества в литре воды или в $1\ 000\text{ г}$ воды. Это понижение найдем из пропорции:

$$\begin{array}{l} M \text{ г} \text{ ————— } 1,85 \\ 10 \text{ г} \text{ ————— } \Delta \end{array}$$

Получим: $M \times \Delta = 18,5$, т. е. $M \times \Delta = K$, т. е. произведение из молекулярного веса на понижение точки замерзания 1% раствора есть величина постоянная (для данного растворителя).

Это произведение молекулярного веса на понижение точки замерзания 1% раствора называется *молекулярным понижением точки замерзания*. Для воды оно равно 18,5.

Если мы хотим определить молекулярный вес какого-либо вещества, растворенного в воде, то достаточно определить понижение точки замерзания однопроцентного его раствора, т. е. величину Δ . Тогда M вычисляется так:

$$M = \frac{18,5}{\Delta}$$

Когда стали применять эти методы к солям, кислотам и основаниям, то оказалось, что здесь наблюдается отступление следующего рода.

Если мы приготовим 3 л водных растворов: сахара, перекиси водорода и соляной кислоты, содержащих по граммоллекулярному весу этих веществ (т. е. 342 г сахара, 34 г перекиси и 36,5 г HCl), то эти растворы должны замерзнуть все при $-1,85^{\circ}$; первые два действительно замерзают при этой температуре, *последний же замерзает при вдвое более низкой температуре, при $-3,7^{\circ}$.*

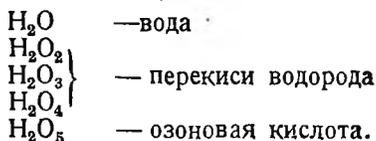
Это происходит оттого, что молекулы HCl распадаются в растворе на два иона каждая.

Указанные отступления наблюдаются в большей или меньшей мере для всех солей, кислот и оснований, в зависимости от той или иной степени их распадаения на ионы.

Величина такого отступления дает возможность вычислить величину степени распадаения на ионы.

Перекись водорода

Кислород с водородом дают ряд соединений:



Из этих соединений (не считая воды) наиболее хорошо изучена H_2O_2 — обычная перекись водорода. Она получается при горении водорода на воздухе или в кислороде.

Но только при этих условиях образующаяся перекись водорода сейчас же разлагается на воду и кислород.

Если разлагать электрическим током воду, то на отрицательном электроде будет выделяться пузырки водорода.

Если в то место прибора, где выделяется водород, направить струю кислорода, то соединением этих газов получится перекись водорода. Если направить струю кислорода в сосуд, наполненный водородом то перекиси водорода не образуется.

Когда же мы приводим в соприкосновение кислород с водородом, в самый момент выделения последнего из воды, соединение этих газов с образованием перекиси водорода происходит довольно легко.

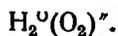
В момент выделения водород состоит из отдельных атомов, которые еще не соединились в молекулы.

Атомы водорода, только что образовавшиеся из его ионов, получивших электроны от катода, находятся еще в «возбужденном» состоянии. Электроны, вырываясь из катода под действием своего в нем напряжения и притяжения ионов водорода, образуя с последними атомы водорода, обладают большим запасом энергии, чем тот, каким они обладают на нормальной своей орбите, в нормальном состоянии водородного атома. Соединившись с ионом водорода, электрон вначале

вращается, как обладающий большим запасом энергии, по орбите большего, чем у нормальной, радиуса. Он находится на «возбужденной» орбите. Образовавшийся атом водорода является поэтому особенно активным.

При действии атомного водорода на молекулярный кислород легко получается перекись водорода. Многие поэтому считают, что вообще при взаимодействии водорода с кислородом сначала образуется перекись водорода и затем, разложением последней, получается вода.

Этот способ образования перекиси водорода из отдельных атомов водорода и молекул кислорода приводит к выводу, что молекула перекиси водорода состоит из ионов водорода, соединенных с молекулою кислорода (O_2)⁺, представляющим собой его молекулу, присоединившую к себе два электрона:



При обыкновенной температуре чистая, безводная перекись водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость с запахом, напоминающим азотную кислоту. Удельный вес ее 1,46. Под давлением в 65 мм она кипит при 85°.

Перекись водорода легко растворима в воде, спирте и эфире. Она легко разлагается даже в твердом состоянии, даже при —22°, на воду и кислород. Также ее концентрированные растворы. Разложение усиливается в соприкосновении с катализаторами.

Перекись водорода и ее концентрированные растворы часто разлагаются со взрывом при соприкосновении с катализаторами и зажигают горючие вещества при соприкосновении с последними.

Так, 90—95% перекись водорода при соприкосновении со следами мелкого порошка платины (платиновой черни) или пиролюзита (перекиси марганца) разлагается со взрывом. Смеси угля или порошка магния с пиролюзитом вспыхивают при соприкосновении с таким раствором.

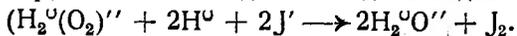
Если капнуть несколько капель безводной перекиси на вату или губку, то последние воспламеняются.

34% раствор H_2O_2 заметно для глаза разлагается при наливании его на матовое стекло. Шероховатая поверхность последнего ускоряет процесс разложения.

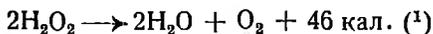
Мелкодробленые платина и пиролюзит сильно ускоряют незаметное при обыкновенной температуре разложение разбавленных растворов перекиси водорода.

Все это показывает, что один из атомов кислорода прочно связан с остальной частью молекулы H_2O_2 . Он легко уходит из молекулы. В момент своего выделения из молекулы H_2O_2 атом O обладает, очевидно, большим стремлением к соединению с электроном, чем атомы кислорода, соединенные в молекулы O_2 . Перекись водорода и является более сильным окислителем, чем обыкновенный молекулярный кислород.

Так, например, она легко выделяет иод из иодистого водорода:

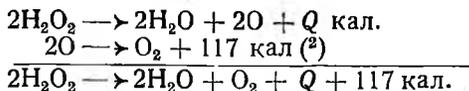


Обычно считают, что разложение перекиси водорода на воду и кислород сопровождается выделением тепла — выделением энергии. Опыт показывает, что процесс образования молекул воды и молекул кислорода из молекул перекиси водорода сопровождается выделением тепла:



Представим себе этот процесс состоящим из двух стадий.

Сначала молекулы H_2O_2 разлагаются каждая на молекулу воды и атом кислорода, а затем атомы кислорода соединяются, образуя его молекулы:



Опыт показывает, что выделяется 46. Значит: $Q + 117 = 46$ и $Q = -117 + 46 = -71$, т. е. процесс разложения молекул перекиси водорода на молекулы воды и атомы кислорода идет с поглощением тепла, с поглощением энергии, именно 35,5 кал. на одну грамм-молекулу H_2O_2 :

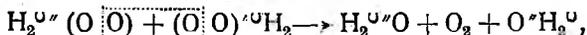


Следовательно, процесс этот требует затраты работы. Но так как образовавшиеся атомы кислорода соединяются в молекулы O_2 с выделением энергии (117 кал. на грамм-молекулу O_2), то в общем и получается выделение энергии:

$$117 - (35,5 \times 2) = 46 \text{ кал.}$$

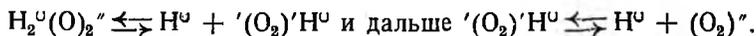
Стремление атомов кислорода образовать его молекулы очень велико, так как этот процесс сопровождается выделением 117 кал. тепловой энергии.

При встрече двух молекул H_2O_2 это стремление преодолевает прочную связь атомов кислорода с остальной частью молекулы:



причем процесс соединения этих атомов кислорода в его молекулу сопровождается отделением их от молекул H_2O_2 , т. е. разложением последних на воду и кислород.

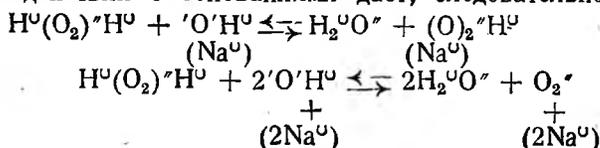
Перекись водорода — очень слабая кислота. В водном растворе она распадается, хотя и в очень слабой степени, на ионы:



(1) Здесь и далее тепловые эффекты химических процессов выражены в больших калориях (килокалориях).

(2) Работа разрыва молекулы кислорода на атомы вычислена в настоящее время с достаточной точностью Зоммером. По его вычислению она равна 117 ± 1 б. кал (L. S o m m e r, Naturwissenschaften, 18 (1930), стр. 752 и В. К о н д р а т ь е в и Б. К и з и л ь б а ш, ЖРФХ, Общ. часть физ., т. LXII, вып. 6, стр. 523).

При взаимодействии с основаниями дает, следовательно, соли:



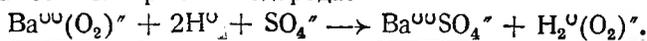
Эти процессы нейтрализации далеко не идут до конца; полученные соли легко гидролизуются. Если готовую соль Na_2O_2 растворить в ледяной воде, то в растворе получают благодаря гидролизу значительные количества H_2O_2 . Если такой раствор взболтать с обычным эфиром и дать отстояться, то получатся два слоя: внизу водный раствор, сверху слой эфира с растворенной в нем H_2O_2 . Если верхний слой слить, взболтать с раствором хромовой кислоты H_2CrO_4 (желтого цвета) и дать отстояться, то верхний эфирный слой окажется окрашенным в синий цвет надхромовой кислотой H_2CrO_5 , которая получается при действии перекиси водорода на хромовую кислоту. При помощи последней можно таким путем открыть очень малые количества перекиси водорода.

Если перекись натрия растворить не в ледяной воде, то при этом выделяется так много тепла, что полученная при гидролизе H_2O_2 быстро разлагается с выделением кислорода.

Этот процесс может служить для добывания кислорода.

Кислые и средние соли (NaHO_2 и Na_2O_2) перекиси водорода называются перекисями металлов. Перекись натрия $\text{Na}_2^\cup(\text{O}_2)^\text{H}^\cup$ образуется на ряду с его окисью $\text{Na}_2^\cup\text{O}^\text{H}^\cup$ при горении натрия в кислороде или на воздухе. Перекись бария $\text{Ba}^\cup(\text{O}_2)^\text{H}^\cup$ образуется при нагревании на воздухе или в кислороде его окиси $\text{Ba}^\cup\text{O}^\text{H}^\cup$.

Перекись водорода, как слабая кислота, легко вытесняется из своих солей сильными кислотами. Например, при действии на нерастворимую в воде BaO_2 раствором серной кислоты, получается нерастворимая соль и перекись водорода:



Полученный 2—4% раствор перекиси водорода по отфильтровании от осадка можно сгустить выпариванием до содержания около 15%.

Дальнейшее сгущение производят при помощи перегонки под уменьшенным давлением.

При 68 мм (давление приблизительно в 11 раз меньшее обычного) и температуре 45° начинается кипеть и улетучиваться вода. Около 80° начинается кипеть и в больших количествах улетучиваться и перекись водорода.

Если собрать отдельно ту часть жидкости, которая кипит между 81 и 85°, то это будет 90—91% раствор перекиси водорода.

Если эту порцию вновь подвергнуть перегонке под уменьшенным давлением, опять при 68 мм, то между 84 и 85° переходит в приемник 99,5% раствор перекиси.

Чтобы получить кристаллы перекиси водорода, поступают следующим образом.

Охлаждают 95—96% раствор перекиси до тех пор, пока он не затвердеет. Немного этой замерзшей массы помещают в охлажденный до —8—10° концентрированный 80—90% раствор перекиси. Почти сейчас же начинают выпадать из раствора прозрачные игольчатые кристаллы. Их точка плавления —1,7°.

Озон

Ван-Марум (1785 г.) первый обратил внимание на озон, заметив, что вблизи работающей электрической машины ощущается резкий запах, похожий на запах разреженного хлора.

Шенбейн (1840 г.) показал, что запах вызывается получающимся из кислорода веществом, которое он назвал озоном (имеющий запах); он же открыл ряд способов получения этого вещества.

Если подвергнуть кислород действию электрических искр, то он приобретает упомянутый выше характерный запах, раздражающий слизистые оболочки, и способность окислять при обыкновенной температуре ртуть, серебро и многие другие вещества (например, им окисляются и обесцвечиваются органические краски); он приобретает также способность разрушать вредные вещества и уничтожать микроорганизмы (поэтому таким измененным кислородом пользуются на практике для обесцвечивания масел, для стерилизации питьевой воды и т. п.).

Удобно получать озон в приборе, состоящем из двух стеклянных трубок, между которыми пропускают кислород (рис. 34). Внешняя трубка покрыта снаружи, внутренняя—изнутри оловянными листами, которые соединены с полюсами индукционного прибора. Около 8—10% проходящего через трубку кислорода превращается в озон.

При пропускании прошедшего через прибор кислорода, содержащего озон, или, как говорят, озонированного, через раствор иодистого калия, из последнего выделяется иод, раствор краски индиго обесцвечивается; серебряная пластинка, немного нагретая, при соприкосновении со струей озонированного кислорода, чернеет.

В этом опыте лишь небольшая часть кислорода превращается в озон. Но если пропускать полученную здесь смесь кислорода с озоном через U-образную трубку, опущенную в сосуд с жидким воздухом, то озон при этом сгустится в темносинюю жидкость (озон кипит при —112°, кислород — при —183°, т. е. труднее сгущается в жидкость, чем озон). Совершенно чистый озон — темнофиолетового цвета. Твердый озон черного цвета с фиолетовым отблеском. Температура плавления его —250°. Температура плавления кислорода —227°.

При окислении какого-либо вещества, например, ртути, кислородом или озоном получается одно и то же вещество — окисел ртути. Из 100, положим, граммов ртути в обоих случаях получается 108 г окисла ртути. При разложении окисла ртути, полученного окислением

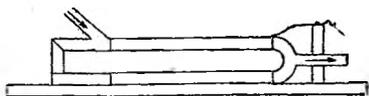


Рис. 34.

ртути кислородом, как и окисла, образовавшегося при окислении озоном, получаются ртуть и кислород.

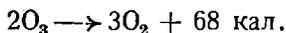
Отсюда ясно, что кислород и озон это только различные состояния одного и того же вещества (см. выше — аллотропия).

Озон образуется также при процессах медленного окисления.

Например, процесс медленного окисления фосфора на воздухе сопровождается образованием озона.

Он в 1,5 раза тяжелее кислорода. Молекула его состоит из трех атомов кислорода.

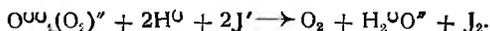
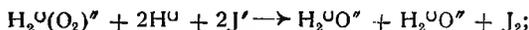
Озон очень непрочен и легко превращается в кислород:



При этом выделяется значительное количество тепла. В озоне содержится больше химической энергии, чем в кислороде. В двух грамммолекулах озона запас химической энергии больше, чем в трех грамммолекулах кислорода, на количество, эквивалентное 68 б. кал. тепловой энергии.

Чтобы превратить кислород в озон, мы должны ему придать этот излишек энергии. При пропускании электрических искр через кислород электрическая энергия превращается в химическую, одновременно с превращением кислорода в озон; эта химическая энергия остается в озоне и превращается в тепловую при превращении его в кислород.

Строение молекулы озона должно отвечать ее большой нестойкости. По аналогии механизма окислительного действия озона и перекиси водорода есть некоторые основания считать молекулы их аналогично построенными и придавать молекуле озона строение $O^{uu}(O_2)^u$. Окисление ионов воды как перекисью водорода, так и озоном протекает по следующим уравнениям:

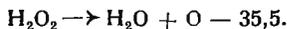


При химических процессах не наблюдается образования иона O^{uu} . Но при действии катодных лучей (потоков электронов) на молекулы кислорода такие ионы образуются.

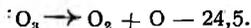
Ионы O^{uu} в молекуле озона должны быть очень нестойки, — их тяга к отданным электронам должна быть достаточно велика, чтобы сильно исказить — «деформировать» — орбиты, по которым эти электроны должны были бы вращаться в ионе $(O_2)^u$ вокруг O_2 .

Это явление деформации электронных орбит почти всегда сопряжено с окраской молекулы; и действительно, озон окрашен достаточно интенсивно даже в газообразном состоянии (см. главу о деформации).

Работа отрыва атома кислорода от молекулы перекиси водорода равна 35,5 кал.:

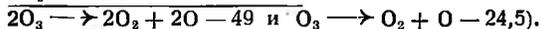
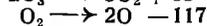


Работа отрыва атома кислорода от молекулы озона меньше. Она равна 24,5 кал.:



Следовательно, озон менее прочен, чем перекись водорода.

(Указанная работа вычисляется так:



ГЛАВА XI

ГРУППА ГАЛОИДОВ

Хлор, бром, иод и фтор были названы *галоидами* (Hals — соль), *галогенами* или *солеродами* за их способность легко образовывать соли (например, NaCl, KBr и т. д.) просто непосредственным соединением с металлами.

Сравнительная таблица группы галоидов

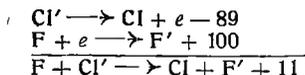
Химический знак . .	F	Cl	Br	J												
Атомный вес	19	35,46	79,92	126,92												
Цвет в газообразном состоянии	Слабо-желто-зеленый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Темнофиолетовый, выше 1700° синий												
Температура кипения	-187°	-33,6°	+58,7°	+184,4°												
Удельный вес	1,11 жидкий	1,57 жидкий	3,14 жидкий	4,94 твердый												
Температура плавления	-223°	-101°	-7,3°	+113,5°												
Число атомов в молекуле	F ₂	Ниже 808° Cl ₂ при 1570° 68,5% Cl ₂ 31,5% Cl	Ниже 900° Br ₂ при 1570° 68,2% Br 31,8% Br ₂	Ниже 700° J ₂ при 1700° J												
Заряд ядра	9	17	35	53												
Схема строения атомов	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>Я</td><td>2</td><td>7</td></tr></table>	Я	2	7	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>Я</td><td>10</td><td>7</td></tr></table>	Я	10	7	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>Я</td><td>28</td><td>7</td></tr></table>	Я	28	7	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>Я</td><td>46</td><td>7</td></tr></table>	Я	46	7
Я	2	7														
Я	10	7														
Я	28	7														
Я	46	7														
радиусы ионов Gd' в ангстремах (по Гольдшмидту и Паулингу) (1)	1,33	1,81	1,96	2,2												

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 60 (1927), 1263;

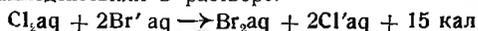
Атомы галоидов, обладая каждый 7-валентными электронами, присоединяют для образования отрицательного иона по одному электрону. С увеличением заряда ядра, по направлению от фтора к иоду, увеличивается общее число связываемых ядром электронов и, следовательно, число промежуточных (между ядром и валентными) электронов. Это, вместе с увеличением радиуса, влечет за собой уменьшение стремления к соединению с электроном, что количественно выражается в величинах работы отрыва электронов от Gd'.

Работа отрыва электрона от отрицательного иона	около 100 кал ⁽¹⁾	89 кал.	83 кал.	75 кал.
--	------------------------------	---------	---------	---------

Отсюда вывод:

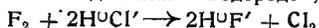


т. е. атом фтора должен отнимать электрон от иона хлора, также от ионов Br' и J'. Точно так же Cl должен отнимать электрон от Br' и J' и Br от J', что и происходит, например, при их взаимодействиях в растворе:



(см. выше «Об измерении сил химического средства»).

В таком же порядке галоиды должны вытеснять друг друга в газообразном состоянии из их газообразных соединений с водородом, например:



и из газообразных и твердых их соединений с металлами, например:

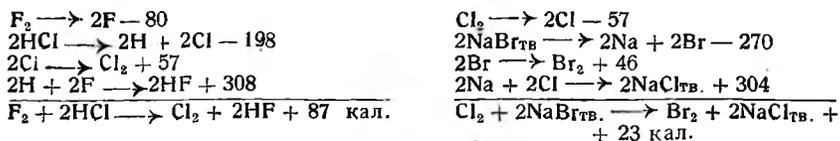


что подтверждается величинами работ разрыва на атомы упомянутых их соединений и их молекул (Gd₂):

Работа разрыва на атомы HGd (газ)	около 154	101	85	69
Работа разрыва на атомы газообразных NaGd	около 148	107	98	75
Работа разрыва на газообразные атомы твердых NaGd	около 203	152	137	114
Работа разрыва молекул галоидов Gd ₂ на атомы	около 80	57	46	36
	F	Cl	Br	J

(¹) На основании ряда сопоставлений различных констант галоидов работа отрыва электрона от атома фтора принята равной 100 б. кал. Исходя из этой величины и $\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{HF} + 64 \times 2$ (Chem. Kal., 1930) вычислены остальные константы для фтора и его соединений.

Отсюда вычисляется, например, для $F_2 + 2HCl$ и для $Cl_2 + 2NaCl_{ТВ}$.



т. е. расчеты, исходящие из приведенных величин работ разрыва на атомы, вполне подтверждают вышеприведенные выводы о направлении взаимодействий между галоидами и их соединениями. Эти же величины работ разрыва соединений галоидов на атомы дают полный отчет об их сравнительной прочности и показывают, что прочность этих соединений падает по мере увеличения радиуса иона и числа промежуточных электронов, а, следовательно, заряда ядра и атомного веса.

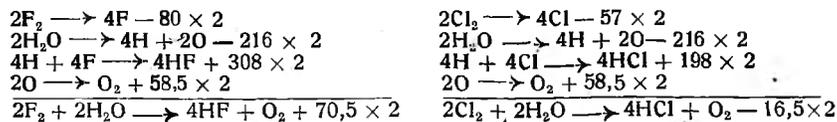
Эти выводы вполне оправдываются на опыте соединения и разложения GdH :

	HF	HCl	HBr	HI
Как соединяются с водородом	Даже в темноте моментально с воспламенением. Даже при -253° твердый фтор и жидкий водород соединяются при соприкосновении с чрезвычайно сильным взрывом	Медленно на рассеянном свете. На солнечном свете мгновенно со взрывом. Также при поднесении смеси к пламени горелки	При нагревании	При нагревании
Как разлагается газобразно HGd	С трудом разлагается при действии электрических искр	Начинает заметно разлагаться при 1800°	Начинает заметно разлагаться при 800°	Начинает разлагаться уже при 180°

Приведенные константы дают возможность сравнить все те действия галоидов, которые от них зависят. Так, например, можно предсказать, что при действии галоидов на воду:



только фтор будет действовать энергично, без помощи извне.



Процесс вытеснения фтором кислорода из воды идет с выделением энергии, вытеснение же хлором требует затраты работы; следовательно, само по себе, без помощи извне, не пойдет. И действительно:

Разложение воды галоидами	Фтор моментально при соприкосновении с водой выделяет из нее кислород в форме озона, переходя сам в состояние ионов	Хлор действует на воду (с выделением кислорода и образованием вначале ионов Cl' и OCl') на солнечном свете и при том медленно	Бром действует в этом направлении значительно менее энергично, чем хлор	Иод еще менее энергично, чем бром
процессы обратимы				

В общем выходит, что сродство галоидов к водороду и металлам уменьшается с увеличением заряда ядра, обусловливаемого этим зарядом числа электронов, радиуса и атомного веса.

Энергетические данные, именно работа разрыва на ионы и энергия гидратации, дают возможность судить о способности $H^U Gd'$ играть в растворе роль кислот и о силе последних:

	HF	HCl	HBr	HI
ν работа разрыва на ионы газообразных $H^U Gd'$	366 кал.	324 кал.	314 кал.	306 кал.
энергия гидратации $Gd' + aq \rightarrow Gd' aq$	—	77 кал.	68 кал.	57 кал.
$w(H^U + Gd') - \nu$	—	$262 + 77 - 324 = +15$ кал.	$262 + 68 - 314 = +16$ кал.	$262 + 57 - 306 = +13$ кал.

(262 кал — это энергия гидратации H^U , см. «Измерение сил химсродства»).

Всюду здесь сумма энергии гидратации H^U и Gd' значительно превышает работу, потребную для разрыва на ионы. Поэтому, диссоциация на ионы в водном растворе должна происходить легко; HCl, HBr, HI в водном растворе должны быть сильными кислотами. Для HF данных нет.

Опыт подтверждает выводы из энергетических данных:

В 0,1 норм. растворе HF лишь 15% распадаются на ионы

В 0,1 норм. растворе HCl, HBr и HI около 98% молекул распадаются на ионы

При соединении с кислородом атомы галоидов, за исключением атома фтора,⁽¹⁾ должны терять электроны, отдавая их атомам кислорода. Способность отдавать электроны должна расти с увеличением числа промежуточных электронов, т. е. от хлора к иоду.

(1) В 1928 и 1932 гг. появились работы, данные которых указывают на существование кислородных соединений фтора.

В общем это должно вести к увеличению способности соединяться с кислородом по мере увеличения заряда ядра и атомного веса; и действительно, опыт показывает:

	F	Cl	Br	I
Gd+O	Не дает соединений	Дает малопрочные соединения	Дает гидраты кислородных соединений (кислородные кислоты). Вытесняется иодом из своих анионов BrO_3'	Дает соединения с кислородом и их гидраты, более прочные, чем хлор и бром; вытесняет Cl и Br из анионов BrO_3' и ClO_3'
$\text{GdO}_3' \rightarrow \text{Gd}' + 3\text{O}$	—	—160	—160,5	—218,5 ⁽¹⁾

т. е. работа отрыва трех атомов кислорода от иона GdO_3' (от анионов хлорноватой, бромноватой и иодноватой кислот) увеличивается от хлора к иоду.

В общем: сродство галоидов к кислороду увеличивается в том же направлении (от F к I), в каком к водороду уменьшается.

Величина заряда ядра и число промежуточных электронов атома брома представляют собой средние арифметические из таковых же величин атомов хлора и иода:

$$\frac{17 + 53}{2} = 35 \text{ и } \frac{10 + 46}{2} = 28.$$

Соответственно с этим величины всех физических и химических констант брома и его соединений являются, довольно точно, средними арифметическими из таковых же хлора и иода, как показывает приведенная таблица.

Это указывает на особенно большое сходство между собой хлора, брома и иода.

Галоиды мало склонны давать соединения друг с другом.

Если подходить к этому с точки зрения способности их атомов отдавать и приобретать электроны, то наиболее прочным должно быть соединение иода с фтором, где первый сравнительно легко должен отдавать электроны последнему; менее прочными будут соединения брома с фтором и иода с хлором и еще менее прочными соединения иода с бромом, брома с хлором и хлора с фтором.

Это подтверждается фактами: наиболее прочным из этих соединений является JF_6 ; из соединений JCl и JBr значительно более прочным является первое.

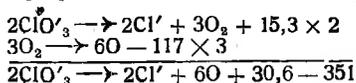
Вообще же такие чрезвычайно похожие друг на друга по химическим свойствам элементы обладают малой склонностью к соединению друг с другом.

Д. Кендал несколько лет тому назад предсказал свойства экаиода (галоида, который должен занимать последнее место в нечетной подгруппе седьмой группы периодической системы, см. там). Экаиод должен обладать атомным весом около 218. Он должен быть черного цвета с металлическим блеском, уд. весом около 8, температурой плавления около 230° и нерастворимым во воде.

Соединение его с водородом должно быть непрочным. При растворении в воде молекулы этого соединения должны почти все целиком распасться на ионы.

Металлические свойства должны быть у него выражены сильнее, чем у иода.

⁽¹⁾ Расчет этих работ разрыва производится так: например, для ClO_3'



Отсюда: $\text{ClO}_3' \rightarrow \text{Cl}' + 3\text{O} - 160$ кал.

В 1931 г. Ф. Алиссон нашел следы гадолиния в морской воде, в апатите и др. минералах. Он назвал элемент этот алабаином (Am). В 1932 г. ему удалось получить кислоту HAmO_4 . Восстановляя ее SO_2 , он получил HAm и LiAm . Окисляя раствор последнего иодом, бромом и хлорной кислотой, получил четыре кислородные кислоты: HAmO_2 , HAmO , HAmO_3 и HAmO_4 .

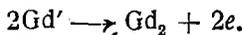
Получение галоидов

Общие свойства галоидов и их соединений дают возможность установить единообразный принцип получения их в виде простых веществ. Галоиды дают целый ряд природных солей, типа $\text{M}^{\text{O}}\text{Gd}'$, в каковых они находятся в виде отрицательных ионов—анионов; то же относится и к строению их водородистых соединений.

Поэтому задача получения их сводится к отнятию электрона от иона галоида, к окислению.

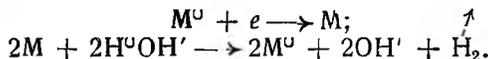
Окислителем может быть как положительный полюс, анод, который отнимает электроны от анионов, так и любые химические вещества и их соединения, играющие ту же роль.

Схема процесса на аноде:



Следовательно, для получения галоидов электролитическим путем достаточно пропустить ток через растворы соответствующих кислот или их солей.

Тогда на аноде выделяются галоиды, а на катоде, в случае солей металлов, реагирующих при обыкновенной температуре с водой, идет процесс по следующей схеме:



Здесь выделяется газообразный водород, ценный побочный продукт, а в растворе образуется основание.

Полученное основание может вступить во взаимодействие с галоидом, выделившимся на аноде, и дать ряд солей кислородных кислот галоидов⁽¹⁾. Во избежание этого катод и анод разобщаются (подробно об аппаратуре см. при первой группе металлов).

Таким путем получают галоиды электролизом растворов хлористого натрия, хлористого калия, бромистых, иодистых солей и соответствующих галоидоводородных кислот.

Хлор накачивают насосом в железные цилиндры (причем он частью переходит в жидкое состояние) и пускают в таком виде в продажу или же превращают в хлорную известь (см. ниже).

Фтор получают также электролитически, но в виду его исключительной реакционной способности (см. таблицу) для его получения нужны особые условия. Муассану удалось получить его в 1886 г.

Он сделал сухой жидкий фтористый водород проводником электричества, растворив в нем некоторое количество кислой калиевой соли фтористоводородной кислоты KHF_2 .

(1) См. в общей части «Получение простых веществ и их соединений путем электролиза».

При электролизе этого раствора на отрицательном полюсе выделяется водород, на положительном — фтор.

Прибор Муассана для получения фтора (рис. 35) состоит из U-образной медной трубки, в которую помещается 30% раствор KHF_2 в сухом жидком фтористом водороде. U-образная трубка закрывается пробками из фтористого кальция (фтористый кальций не может соединяться с фтором). В обоих коленах трубки находятся электроды из сплава платины с иридием (фтор не действует на такой сплав). Из того колена трубки, в котором помещается положительный электрод и в котором, следовательно, выделяется и фтор, выходит медная трубка, переходящая в медный змеевик (спирально согнутую трубку), охлаждаемый до -80° . Последний переходит в ряд трубок, содержащих фтористый натрий. Опыт получения фтора производят следующим образом. Совершенно безводный фтористый водород сильно охлаждают и быстро вливают в U-образную трубку, охлаждаемую до -50° . Затем сейчас же прибавляют небольшими порциями кислую калиевую

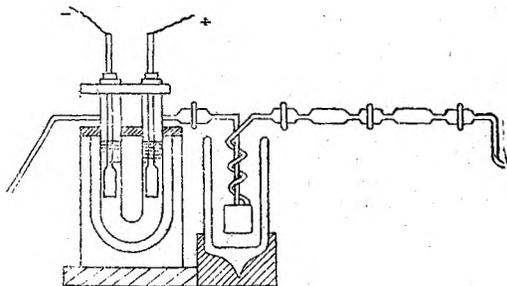


Рис. 35.

соль фтористоводородной кислоты. Прибор плотно закрывают и пропускают электрический ток. Выделяющийся на положительном полюсе фтор вначале, конечно, действует на медные стенки прибора, змеевика и трубок, — он соединяется с медью, образуя фтористую медь. Но последняя покрывает тонким плотным слоем медные стенки и таким образом защищает их от дальнейшего действия фтора.

Змеевик поддерживается все время охлажденным до -80° ; это для того, чтобы удержать путем сгущения в жидкость пары фтористого водорода, захваченные током фтора. Для удаления последних следов фтористого водорода служит ряд трубок (правая часть рис. 35), наполненных фтористым натрием Na_2F_2 . Последний соединяется с фтористым водородом, образуя $NaHF_2$. Выделяющийся из аппарата фтор можно собирать и сохранять в совершенно сухих стеклянных сосудах: тщательно высушенный фтор не действует на стекло.

Для удобства наблюдения за ходом опыта в приборе делают окошечки из тонких пластинок фтористого кальция.

В лабораториях галоиды (кроме фтора) можно получать в приборах для электролиза воды, заменив платиновые электроды угольными, так как на первые галоиды действуют при этом химически.

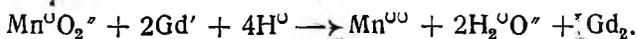
Таковы способы получения путем так называемого «анодного окисления».

«Химические способы» получения, которые обычно отличают от электролитического, проводятся действием ряда простых веществ и их соединений и сводятся, как и там, к отнятию электронов от ионов галоидов — к окислению.

Таковыми окислителями могут быть MnO_2 , K^cMnO_4 , PbO_2 и другие. Последние два действуют при обычной температуре, но при

фабричных способах получения непригодны, так как слишком дороги. Поэтому употребляют $Mn^{IV}O_2$ при нагревании.

Общее уравнение процесса для получения хлора, брома и иода следующее:

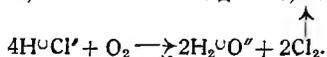


Анализ этого уравнения показывает, что для его протекания необходимы ионы галоидов и водорода; последние связывают ионы кислорода перекиси марганца в молекулы воды. Следовательно, можно брать как любую галоидоводородную кислоту, так и соль соответствующей кислоты, только в последнем случае надо ввести еще кислоту. Обычно берут серную. Последний способ даже выгоднее, так как утилизируются все ионы галоидов, в первом же два из них остаются как анионы соли Mn^{II} -иона.

Нагревание при этом процессе должно вестись осторожно, так как хлористый водород, например, уже при 110° улетучивается, поэтому при получении хлора не следует доводить температуру выше 90° .

Из простых веществ окислителем может быть кислород (получение хлора) и, что особенно интересно, сами галоиды.

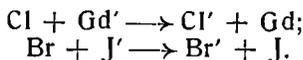
Если смесь кислорода с газообразным HCl подогреть, пропуская ее через трубку, то будет протекать, хотя и очень медленно, такой процесс:



Его можно ускорить при помощи подходящего катализатора. В качестве последнего здесь употребляются соединения меди. Смесь HCl и воздуха пропускают при $370 - 400^\circ$ через трубку, наполненную кусочками пемзы, пропитанными раствором хлористой меди (способ Дэксона).

Величины работы отрыва электрона от ионов галоидов Gd' (см. таблицу) показывают, что сродство хлора к электрону больше, чем брома и иода, а сродство брома больше, чем иода. Поэтому можно пользоваться хлором для получения остальных двух галоидов, а бромом для получения иода.

Процесс сводится к отнятию атомами галоидов электронов у соответствующих ионов:



В частности французский способ получения иода сводится как раз к действию хлора на растворы иодистых солей. На этом же основана очистка сырого иода, который всегда содержит бром и хлор, как примеси. Для этого сырой иод смешивают с иодистым калием и подвергают возгонке (сублимации). Тогда атомы хлора и брома отнимают электроны от ионов иода, переходя в ионы, а ионы иода превращаются в атомы. Очищенные пары иода затем осаждаются в виде кристалликов на холодной поверхности соответствующего прибора.

На этом же основано и получение брома. В стассфуртских залежах бромистых солей содержится около 1%. Для получения брома раствор, содержащий бромистые соли, пускают стекать тонкими струйками вниз в башню, наполненной шариками обожженной глины, а навстречу снизу пускается струя хлора. Бром выходит в парообразном состоянии и сгущается в приемниках.

В СССР бром известен в составе озерных и нефтяных вод Кавказа и Крыма. Наиболее известно Сакское озеро в Крыму.

Наконец, иод получают еще действием на ионы иода (какой-либо его соли) раствором ионов трехвалентного железа, например, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$.

Процесс этот обратим:



Его сдвигают вправо повышением температуры; при этом иод все время отгоняется, уходит из круга действия и этим процесс можно довести до конца.

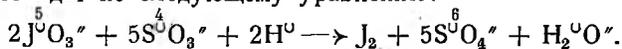
Все описанные до сих пор способы получения галоидов есть процессы окисления и, как видно, с этой точки зрения можно объединить как электролитический, так и химический способ, так как и тот, и другой сводятся к потере ионами галоидов электронов.

Несколько особняком стоит способ получения иода из натриевой соли иодноватой кислоты, которая встречается как примесь в чилийской селитре.

Иод в иодноватой соли $\text{Na}^{\text{I}}\text{J}^{\text{V}}\text{O}_3$ — пятивалентный положительный ион; получение простого вещества — иода — сводится в данном случае к приобретению 5 электронов, к восстановлению. Восстановителем являются ионы SO_3 сернистой кислоты.

Через раствор иодноватого натрия пропускают ток SO_2 , сернистого газа, который в воде дает сернистую кислоту; ее анионы служат восстановителем.

Процесс идет по следующему уравнению:



Здесь четырехвалентный ион серы сернистой кислоты, теряя два электрона, переходит в шестивалентный ион, который, присоединяя ион кислорода, дает анион серной кислоты, а пятивалентный ион иода, присоединяя пять электронов, — восстанавливаясь, переходит в атом иода.

Вышеописанные способы получения металлического иода путем окисления ионов J' солей иодистоводородной кислоты применяются главным образом к солям, полученным при сжигании водорослей.

Некоторые виды морских водорослей обладают способностью извлекать ионы иода из воды, причем в теле водорослей образуются соединения иода с органическими веществами. При сжигании таких водорослей остается зола, в которой находят иод в виде солей иодистоводородной кислоты. Зола некоторых водорослей содержит до 2% иода. Ионы иода встречаются также в небольших количествах в водах некоторых источников, в минеральных водах и в воде грязевых вулканов; соли иода — в солях, извлекаемых из грязевых отложений этих вулканов, в частности в керчь-таманских грязевых вулканах. Особый интерес представляют для добычи иода воды буровых скважин Апшеронского полуострова.

Для добывания иода из водорослей их сначала обжигают в особых печах или просто в кучах, сложенных тут же на берегу, возле того места, где их вылавливают. При этом часть иода улетучивается, но все же остающаяся при обжигании зола содержит от 0,5 до 1,5% иодистой соли (иодистого натрия).

Золу обыкновенно обрабатывают в котлах горячей водой. Этот процесс называют выщелачиванием. Выщелачивание производят также и при обыкновенной температуре в особо устроенных приборах. При выщелачивании растворимые соли золы переходят в раствор. Раствор этот выпаривают, причем сначала выпадают из раствора менее растворимые соли в таком порядке: сначала хлористый натрий, затем калиевая соль серной кислоты и далее — хлористый калий. Лучшие их растворимых иодистый натрий остается в сгущенном выпаривании растворе. О технических подробностях этих и дальнейших операций мы говорить не будем. Иод здесь получается в растворе в виде ионов.

Дальше из него получают иод одним из указанных способов окисления: хлором, перекисью марганца или электролизом.

Из водорослей его добывают главным образом в Японии, Шотландии и Франции.

В виду своей исключительной реакционной способности галоиды не встречаются в свободном виде, а только в виде своих соединений, главным образом солей H^+Gd' .

Хлористый натр в Европейской СССР находится в четырех основных районах: 1) Артемовско-Славянском, 2) Астраханском (озера Эльтон и Баскунчак и каменная соль Чапчачи; последняя представляет единственное в мире месторождение химически чистой соли), 3) Крымском—озера, особенно еваторийской группы и 4) Пермском. Соль на Урал и особенно Сибирь завозится из Донбасса. Переработка сильвинита (см. ниже) может обеспечить эти районы поваренной солью.

Первые калиевые месторождения в СССР были открыты в 1926 г. Мировой запас калиевых солей, кроме СССР, 6 млрд. т. Разведанных солей в Соликамском месторождении 16 — 15 млрд. т. На долю Германии (Стасфуртские месторождения) приходится около 4 млрд. т, на долю Франции (Эльзас) 1,8 млрд. т.

Таким образом, только в разведанной части Соликамско-Березниковского района солей калия в $2\frac{1}{2}$ раза больше, чем в известных мировых запасах. Три четверти соликамского месторождения представляют карналлит (с примесью каменной соли, остальная четверть представляет собой сильвинит — минерал, состоящий из хлористого калия (сильвина) и примеси каменной соли. К концу второй пятилетки положено дать 12 млн. т калийных солей. В Соликамско-Березниковском районе вторая пятилетка выдвигает две проблемы: калийную и металлического магния. Карналлит может служить источником для производства брома (см. выше получение брома).

Физические свойства галоидов

Постепенное падение металлоидных свойств и нарастание металлических при переходе от фтора к иоду, вытекающее из увеличения числа промежуточных электронов и увеличения радиуса иона (см. таблицу), проявляется даже во внешнем виде галоидов: фтор и хлор — газы, бром — жидкость, а иод — твердое вещество с металлическим блеском.

Также и постепенное уменьшение работы разрыва молекул галоидов на атомы (см. таблицу) указывает на влияние тех же двух факторов.

Для того чтобы хлор превратить в жидкость, достаточно при 20° довести давление до величины около 7 ат; критическая температура хлора лежит при $+146^\circ$, т. е. выше этой температуры нельзя никаким давлением превратить его в жидкость.

При 0° упругость его паров равна 3,7 ат, при 20° — 6,6 ат. Он сравнительно с кислородом и водородом хорошо растворяется в воде.

Хлор обладает свойством сильно раздражать слизистые оболочки. При вдыхании вызывает удушье.

Он в $2\frac{1}{2}$ раза тяжелее воздуха. Поэтому его можно собирать в поставленные отверстием вверх сосуды. Вытекая из трубки прибора для его получения, вставленной в такой сосуд, он падает на дно последнего и вытесняет оттуда воздух.

Бром — темнокрасно-бурая жидкость. В твердом виде бром представляет собой красные игольчатые кристаллы. Давление паров брома очень велико, даже при обыкновенной температуре (например, при 17° давление его паров равно 150 мм, тогда как давление паров воды при той же температуре равно всего лишь 14,5 мм); бром поэтому легко испаряется. Пары его круглым числом в 80 раз тяжелее водорода.

Тяжесть их можно показать при помощи следующего опыта. На дно высокого цилиндра помещают тонкостенный запаянный стеклянный шарик с несколькими каплями брома. Шарик разбивают концом длинной стеклянной палочки. Окрашенные в бурно-красный цвет пары заполняют нижнюю часть цилиндра и очень медленно поднимаются вверх. Диффузия происходит медленно, вследствие большой тяжести молекул брома.

Название свое бром получил от греческого слова *βρομος* — злое воние. Запах его очень неприятен. Пары брома очень легко и быстро разъедают слизистые оболочки и вызывают при вдыхании удушье. При обыкновенной температуре в 100 частях воды растворяются 3 части брома. Гораздо легче он растворим в спирте, сероуглероде и в некоторых других органических растворителях.

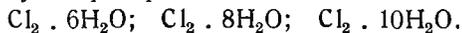
Бром точно так же, как и хлор, гораздо легче, чем в чистой воде, растворяется в водном растворе хлористого водорода. Теплоты растворения хлора и брома в растворе HCl больше, чем в воде.

Очень вероятно, что здесь образуются кислоты состава HCl_3 и HClBr_2 . Как доказательство, можно еще привести тот факт, что из насыщенного раствора хлора в водном HCl не осаждаются при охлаждении кристаллы гидрата хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Значит, в этом растворе нет свободного хлора.

Растворы брома в воде окрашены в слабокоричневый цвет; разведенные растворы его в органических растворителях золотисто-желтого цвета, более концентрированные — золотисто-коричневого.

Атомы и молекулы брома интенсивно окрашены, ионы же его бесцветны. То же мы наблюдали и у хлора.

Подобно хлору, бром образует с водой непостоянный гидрат, выпадающий при охлаждении раствора в виде фиолетово-красных кристаллов. Гидрату хлора придают составы



Такое разногласие объясняют непостоянством гидрата. Гидрату брома придают состав $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Плотность паров брома по отношению к водороду до 900° равна 79,96.

Следовательно, в его молекуле содержится два атома. Выше 900° плотность паров брома начинает быстро уменьшаться и при 1570° она равна 52,7, т. е. около $\frac{2}{3}$ [нормальной] плотности. Эта *аномальная* плотность пара может быть объяснена диссоциацией молекул брома на атомы.



Начинается эта диссоциация, очевидно, выше 900°. При температурах выше 900°, на ряду с молекулами брома, находятся (в равновесии с ними) и его атомы. То же относится и к хлору.

Иод при обыкновенных условиях — твердое вещество, кристаллизующееся в виде ромбоидальных табличек цвета графита, обладающих металлическим блеском. Полученный путем осаждения (или при разложении иодистого азота) порошок иода часто обладает черным цветом.

Пары его окрашены в красновато-фиолетовый цвет; отсюда и название иод — греческое $\iota\omega\epsilon\delta\eta\varsigma$ — похожий на фиалки. При сильном нагревании их фиолетовая окраска переходит в синюю.

Это изменение цвета происходит вследствие распада молекул паров иода J_2 на атомы:

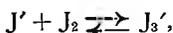


Плотность паров иода (так же, как хлора и брома) выше некоторой определенной температуры, именно начиная с 700°, быстро уменьшается по мере увеличения температуры. До 700° она равна 126,97, значит, в молекуле его паров ниже 700° находятся два его атома. При 1700° плотность его уменьшается вдвое, равна 63,5. Т. е. при 1700° молекулы иода состоят из одного атома каждая. При этой температуре все молекулы иода распадаются на атомы. При 1700° пары иода синего цвета и состоят из отдельных его атомов.

Фиолетовые и синие пары иода—это две его аллотропические модификации.

Иод значительно менее хлора и брома растворим в воде и не образует с ней гидрата. Для растворения одной части иода нужно при обыкновенной температуре около 6 000 частей воды. Раствор его в воде коричнево-желтого цвета.

В водных растворах иодистоводородной кислоты и иодистых солей щелочных металлов иод растворяется очень легко. При этом образуются следующие ионы:



т. е. при растворении иода в растворах его иона происходит соединение его молекул с его ионами и образование сложных одновалентных ионов J_3' анионной кислоты HJ_3 и ее солей.

Как было указано в главе о дипольных моментах, J_2 в растворе (бензоле) обладает довольно значительным дипольным моментом 1,2. Молекула иода в растворе — диполь $J^{\ominus} - J'$. Тогда вполне ясно строение комплексного иона J_3' . Положительный ион иода его молекулы притягивает к себе (как это происходит при образовании комплексных ионов) еще один отрицательный ион иода: $J' \dots J^{\ominus} - J'$.

Подобного же рода комплексные ионы образуют и другие галоиды. Так, известно, что хлор и бром лучше растворяются в растворе HCl , чем в воде. Затем из раствора хлора в растворе HCl не выпадают кристаллы гидрата хлора, тогда как из раствора его в воде они легко выделяются. Очевидно, хлор здесь, в растворе HCl , связан с ионами Cl' в ионы Cl_3' . Бром лучше растворяется в растворе хлористого бария, чем в воде. Все это говорит в пользу существования в таких растворах ионов Cl_3' и $(ClBr_2)'$, которые должны обладать аналогичным J_3' -иону строением $Cl' \dots Cl^{\ominus} - Cl'$ и $Cl' \dots Br^{\ominus} - Br'$.

Возможно поэтому думать, что молекулы хлора и брома в растворах также полярны.

Раствор иода в растворе его ионов коричневого цвета. Такого же цвета раствор его в спирте, в котором он также хорошо растворяется. Прекрасно растворим он в органических растворителях, например, в хлороформе или в сероуглероде. Растворы иода в этих последних обладают фиолетовым цветом.

Раствор крахмала окрашивается уже 0,0000001 г иода в 1 см³ в синий цвет. Это отношение иода к крахмалу служит для распознавания их обоих.

Иод обладает очень раздражающим запахом. Пары его действуют быстро и сильно на глаза и дыхательные органы разъедающим образом. Смазывание кожи раствором иода в спирте (10%) (иодной тинктурой) вызывает местное ее раздражение.

В толстом слое (до 1 м толщиной) *фтор* обладает ясновыраженным зелено-желтым цветом, более желтого оттенка и более слабым, чем хлор. Остальное см. в таблице.

Химические свойства галоидов

Химические свойства галоидов можно разбить на две группы: одна определяется способностью их, как типичных металлоидов, приобретать электроны, что прежде всего проявляется в процессах непосредственного соединения с металлами, водородом и со всеми металлоидами, кроме С, N и O (фтор не соединяется только с N и O). В кислородных соединениях галоиды находятся в виде положительных ионов. Этим определяется вторая группа свойств галоидов. Непосредственно галоиды с кислородом не соединяются. И только один иод непосредственно окисляется активной формой кислорода, озоном.

Количественные данные (см. таблицу) для работы отрыва и присоединения электрона, как вывод отсюда — ряд вытеснения галоидов друг другом (см. получение галоидов) в растворе, энергия соединения с металлами и водородом, вытеснение одних другими из газообразных H^uGd' и газообразных и твердых галоидоводородных солей, наконец, — работа разрыва на атомы тех же газообразных и твердых соединений, — точно учитывают наибольшую активность во всех этих случаях у фтора и постепенное падение ее к иоду.

Калий и натрий загораются в газообразном фторе при обыкновенной температуре.

Сухое золото и сухая платина при обыкновенной температуре не поддаются действию фтора.

Даже на холоду и в темноте фтор энергично соединяется с водородом. Если выпускать его из трубки в атмосферу водорода, то он воспламеняется и сгорает с образованием фтористого водорода. Жидкий фтор при -210° моментально соединяется с водородом и соединение сопровождается воспламенением.

Даже при -253° твердый фтор с жидким водородом соединяется с чрезвычайно сильным взрывом.

Порошок угля, будучи внесен при обыкновенной температуре в атмосферу фтора, моментально воспламеняется, между тем как хлор непосредственно не соединяется с углеродом даже при подогривании.

Фосфор, мышьяк, кремний и уголь, охлажденные до -210° , воспламеняются при соприкосновении с жидким фтором (температура которого равна -187°).

Что касается хлора, брома и иода, то упомянутые процессы соединения протекают с гораздо меньшей интенсивностью, убывающей в направлении от хлора к иоду.

С металлами реагируют энергично все три и при обыкновенной температуре: натрий, медь, сурьма и другие металлы горят в хлоре и жидком бrome; соединение порошка алюминия с иодом сопровождается воспламенением.

Надо, однако, отметить, что все эти процессы идут только с влажными галоидами.

Очевидно, вода здесь действует каталитически.

Металлоиды также горят в атмосфере галоидов, например, фосфор в хлоре: PCl_3 и PCl_5 при избытке хлора.

Хлор соединяется с водородом со взрывом на прямом солнечном свете и при свете магия, медленно на рассеянном свете.

Хлор так хорошо соединяется с водородом, что отнимает его даже при обыкновенной температуре от некоторых соединений, например, от углеродистых соединений, как терпентинное масло (скипидар).

Смоченная терпентинным маслом фильтровальная бумага, опущенная в цилиндр с хлором, обугливается со вспышкой (водород отнят хлором, а углерод выделился в свободном состоянии). При этом значительная часть химической энергии реагирующих веществ выделяется в виде тепла и производит вспышку. Это указывает на большое сродство хлора к водороду.

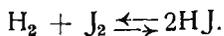
Взаимодействие хлора с углеводородами (соединение углерода с водородом) может протекать и без выделения углерода: так, например, если выставить на солнечный свет смесь метана CH_4 с хлором, то происходит *замещение* (металесия).

Пары брома не соединяются при обыкновенной температуре с водородом даже на солнечном свете. Правильнее сказать, что процесс соединения происходит, но так медленно, что мы этого заметить не можем. Доказывается это тем, что процесс соединения брома с водородом происходит и при обыкновенной температуре в присутствии катализатора — мелко измельченной платины.

Соединение брома с водородом происходит также и при пропуске смеси этих газов через накалившую докрасна трубку.

Все эти факты, вместе взятые, указывают на то, что бром обладает меньшим стремлением к соединению с водородом, чем хлор.

При обыкновенной температуре иод не соединяется с водородом даже под влиянием солнечного света. Вернее, соединение происходит, но так медленно, что мы этого не замечаем. В присутствии катализатора — мелко раздробленной платины — процесс протекает с заметной скоростью, особенно, если пропускать смесь водорода с парами иода над *нагретым* порошком платины (платиновой чернью). Увеличение температуры и без катализатора увеличивает скорость процесса соединения: Но процесс этот всегда ограничен пределом, — не идет до конца — он обратим, вследствие диссоциации иодистого водорода; так, например, при 445° только около 79% взятой смеси водорода и паров иода превращается в иодистый водород:



Все приведенные только что факты говорят в общем в пользу того, что сродство иода к водороду меньше, чем брома и хлора.

Данные о работе разрыва $\text{H}^{\text{O}}\text{Gd}'$ (см. таблицу) приводят к тем же выводам.

Способность вытеснения галоидами друг друга у галоидоводородов и солей их кислот как в газообразном, так и в твердом виде, а также и в растворе падает от фтора к иоду. Параллельно идет падение прочности молекул простых веществ галоидов и их соединений (см. таблицу).

Все эти соотношения, конечно, вытекают из строения атомов галоидов. Нарастание числа промежуточных электронов и увеличение радиуса атомов и ионов от фтора к иоду, связанное с этим нарастание металлических свойств и падение металлоидных, порождают указанные соотношения.

В иоде настолько уже выражены металлические свойства, что существуют соли катиона J^{III} — трехвалентного катиона иода. Известны соединения: $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$, JPO_4 , $\text{J}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{J}(\text{JO}_3)_3$ и $\text{J}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, явно представляющие собой соли трехвалентного катиона иода и анионов кислот: серной, фосфорной, хлорной, иодноватой и уксусной. Соли эти — кристаллические вещества, нацело гидролизующиеся водой.

В них иод играет роль металлического катиона, которому отвечает основание $\text{J}^{\text{III}}(\text{OH}')_3$, конечно, очень слабое, почему его соли и гидролизуются нацело.

Что иод играет здесь действительно роль положительного катиона, доказано (в 1928 г. Фихтером и Штерном) электролизом раствора соли иода и уксусной кислоты: $\text{J}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CO}_2')_3$, причем иод выделяется на катоде (т. е. на отрицательном электроде).

Относительно кислородных соединений галоидов здесь можно ограничиться только сказанным в начале главы, так как все соотношения в них гораздо яснее выступают при рассмотрении кислородных кислот.

Галоидоводороды

Способность соединения галоидов с водородом и важнейшие свойства газообразных галоидоводородов были уже рассмотрены.

Здесь мы займемся вопросом о свойствах галоидоводородных кислот.

Водные и спиртовые растворы галоидоводородов проводят электрический ток и проявляют свойства кислот.

В других растворителях, например, бензоле, толуоле, получаются растворы, не проводящие электрического тока и не обладающие свойствами кислот.

В первом случае $\text{H}^{\text{O}}\text{Gd}'$ под действием растворителя распадаются на ионы, являются типичными электролитами, во втором — нет.

Как показывает таблица, сумма энергий гидратации H^{O} и Gd' значительно превышает работу разрыва на ионы молекул хлористого, бромистого и иодистого водорода; поэтому все эти галоидоводородные кислоты являются очень сильными, диссоциируя в 0,1 норм.

растворе на 98%. Исключение составляет фтористоводородная кислота, степень диссоциации которой всего 15%.

Сухие газообразные и жидкие галоидоводороды свойствами кислот не обладают.

Способы получения

Общий способ получения кислот вообще состоит в действии на соль получаемой кислоты какой-нибудь другой кислотой, обычно более сильной.

При таких условиях происходит вытеснение, как обычно говорят, кислоты из ее соли.

Фтористый и хлористый водород получают действием концентрированной серной кислоты на соответствующие соли этих кислот: фтористый кальций, плавиковый шпат $\text{Ca}^{100}\text{F}_2$ и Na^{100}Cl .

Рассмотрим сначала получение H^{100}Cl .

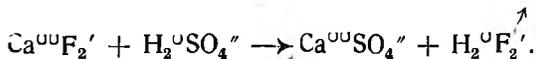
Процесс взаимодействия Na^{100}Cl и серной кислоты обратим. Поэтому для наилучшего выхода H^{100}Cl необходимо сдвинуть процесс по возможности вправо.

Для этого вещества, стоящие влево от знака обратимости, надо взять в максимальной концентрации, т. е. взять твердый хлористый натрий и очень концентрированную серную кислоту. Процесс сдвигается еще сильнее благодаря тому, что выделяющийся хлористый водород насыщает раствор, выделяется и уходит, таким образом, из круга действия. Еще больше содействует этому повышение температуры.

Таким путем можно заставить этот обратимый процесс идти до конца.

В данном и подобных случаях более слабая кислота (серная) вытесняет более сильную (соляную), так как последняя летуча и поэтому уходит из круга действия.

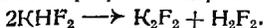
Подобным же образом для получения фтористоводородной (плавиковой) кислоты нагревают смесь флуорита (плавикового шпата) с концентрированной серной кислотой в свинцовых или платиновых сосудах:



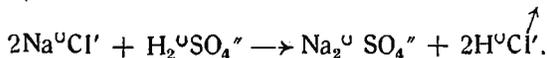
Получающийся фтористый водород при помощи платиновой или свинцовой трубки отводят в свинцовый или платиновый приемник с дистиллированной водой.

Полученный водный раствор сохраняют в сосудах из свинца, каучука или парафина.

Безводный фтористый водород был впервые получен Фрэми. Получают его нагреванием кислой калиевой соли фтористоводородной кислоты:



Уравнение процесса получения H^{100}Cl при вышеописанных условиях следующее:

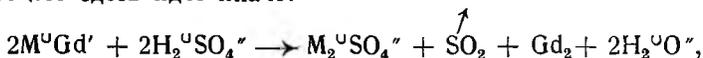


Так получают соляную кислоту при производстве соды по Лёблану (см. щелочные металлы). Эта техническая кислота желтого цвета загрязнена примесью хлорного железа и органических веществ. Она содержит еще хлористый мышьяк и свободный хлор. В продажу поступает 25% и 38% кислота. Последняя—дымящая кислота.

Бромистый и иодистый водород получают иначе.

Что произойдет, если попытаться эти кислоты получить по первому способу?

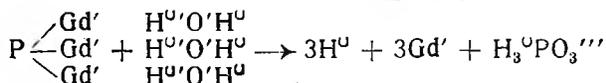
Процесс здесь идет иначе:



получается бром и сернистый газ. Более легкая потеря электрона (см. таблицу) у ионов иода и брома приводит к тому, что концентрированная серная кислота окисляет их, электроны их ионов переходят к шестивалентному иону серы, каковой переходит при этом в четырехвалентный S^{\downarrow} сернистого газа, а ионы брома — в атомы. В случае иода процесс восстановления идет до сероводорода.

Поэтому для кислот этих галоидов приходится прибегать к иному способу, который может быть общим для всех галоидоводородных кислот.

Это действие воды на трехгалоидный фосфор:

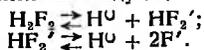


получается соответствующая галоидоводородная кислота и фосфористая кислота.

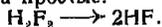
Физические свойства фтористого водорода

Фтористый водород выше $+19,4^\circ$ — бесцветный газ, дымящий на воздухе. $+19,4^\circ$ — точка кипения жидкого фтористого водорода. Таким образом, при обычной комнатной температуре фтористый водород — жидкость (бесцветная, затвердевающая при $-102,5^\circ$).

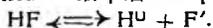
Плотность пара ее по отношению к водороду между $+19,4$ и $+30^\circ$ равна приблизительно 20. Отсюда молекулярный вес равен 40. Атомный вес фтора — 19. Значит, в молекуле его между $+19,4$ и $+30^\circ$ находятся два атома водорода и два атома фтора: H_2F_2 . При нагревании выше $+30^\circ$ плотность уменьшается и при $+88^\circ$ формула его HF , т. е. при 88° молекулы фтористого водорода содержат по одному атому водорода и одному фтора. Определение молекулярного веса растворенного в воде фтористого водорода (по понижению точки замерзания) приводит также к двойной формуле H_2F_2 и только в очень разбавленных растворах молекулярный вес приближается к величине, отвечающей формуле HF . Следовательно, в растворах средней крепости фтористый водород существует в виде двойных молекул, распадающихся на следующие ионы:



По мере разбавления раствора двойные молекулы начинают все в большей и большей мере распадаться на простые:



В очень разбавленных растворах находятся почти исключительно простые молекулы, распадающиеся на ионы водорода и простые ионы фтора:



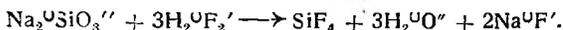
Химические свойства фтористого водорода

Водный раствор фтористого водорода — фтористоводородная кислота — является, сравнительно с другими галоидоводородными, слабой кислотой. Степень ее диссоциации на ионы в 0,1 норм. растворе = 15%, в то время как для остальных галоидоводородных кислот в таком же разведении она 98%.

Фтористоводородная кислота в не очень разбавленных растворах является двусосновой кислотой H_2F_2 (см. выше) и дает поэтому два ряда солей: кислые, например, KHF_2 , и средние, например, Na_2F_2 , CaF_2 .

Очень интересным является отношение фтористого водорода и фтористоводородной кислоты или ионов фтора к соединениям кремния, например, к стеклу, представляющему собой смесь натриевой и кальциевой солей кремневой кислоты Na_2SiO_3 и CaSiO_3 .

Сродство фтора к кремнию так велико, что при соприкосновении стекла с фтористым водородом или ионами фтора кремний последнего моментально соединяется с ионами фтора, образуя газообразный, улетучивающийся фтористый кремний:



Таким образом, стекло в местах соприкосновения с фтористым водородом или ионами фтора разрушается, его кремний улетучивается, его кислород уходит в виде воды. Поэтому в местах соприкосновения получают углубления. Этим пользуются для травления на стекле. Поверхность стекла покрывают парафином; затем удаляют каким-нибудь острым инструментом парафин с тех мест, которые должны подвергнуться травлению. Травят обыкновенно парами фтористоводородной кислоты. Они разъедают непокрытые парафином части стекла. Эти части становятся шероховатыми, матовыми.

Физические свойства хлористого водорода

Критическая его температура	+52°
Точка кипения (жидкого)	—83,7°
Точка плавления (твердого)	—110°

Он легко растворим в воде: при 0° в одном объеме воды растворяется 503 объема хлористого водорода. Раствор его в воде обладает свойствами кислоты (соляная кислота).

Раствор хлористого водорода в воде обладает небольшой упругостью пара. Благодаря этому, а также своей большой растворимости в воде, он поглощает легко из воздуха пары воды, а потому дымит на воздухе, образуя туман, состоящий из капелек раствора HCl в воде.

При нагревании разбавленного раствора HCl улетучивается сначала главным образом вода. Раствор становится все более и более концентрированным. От этого его точка кипения все повышается. Когда раствор станет 20,2%, содержащим 23,2 г HCl в 100 вес. частях и отвечающим формуле $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, то начнут улетучиваться вместе HCl и вода. 20,2% раствор HCl будет перегоняться целиком, не разделяясь на HCl и воду. Точка его кипения 110°.

При нагревании растворов более концентрированных, чем 20,2%, сначала улетучивается главным образом HCl . Раствор становится все менее и менее концентрированным. Когда он станет 20,2%, то будет кипеть при 110°, не разделяясь на воду и HCl .

Казалось бы, это явление говорит в пользу того, что 20,2% хлористый водород представляет собой определенное химическое соединение с водой, так как обладает постоянной точкой кипения и перегоняется не разлагаясь.

Если бы это было определенное химическое соединение, то оно не изменяло бы своего состава при изменении давления, но лишь свою точку кипения. Между тем соляная кислота с постоянной точкой кипения (110° при атмосферном давлении) меняет свой состав при изменении давления. Так, например, при 152 мм давления кислота с постоянной точкой кипения (84°) представляет собой $19,1\%$ раствор.

Такой $20,2\%$ при обычном атмосферном давлении и $19,1\%$ при 152 мм раствор нельзя никоим образом разделить на его составные части: воду и HCl. Это происходит оттого, что упругость паров обоих компонентов (HCl и воды) и различных их смесей больше, чем упругость пара их смеси, содержащей $20,2\%$ HCl. Эта смесь с наименьшей упругостью пара будет обладать наивысшей точкой кипения, — высшей, чем точка кипения обоих компонентов и других их смесей. Какую бы смесь мы ни взяли (кроме обладающей наименьшей упругостью пара), при нагревании, в конце концов, останется смесь с наименьшей упругостью пара и наивысшей точкой кипения.

Но бывают и другого рода смеси. Бывает и так, что одна из составных частей смеси обладает более низкой упругостью пара, чем другая составная часть и чем все их смеси. Понятно, что в этом случае при нагревании смеси останется последней эта составная часть с наименьшей упругостью пара и наивысшей точкой кипения. Составные части таких смесей можно отделить друг от друга.

Физические свойства бромистого водорода

Точка кипения — $67,9^\circ$ Точка плавления — $88,5^\circ$

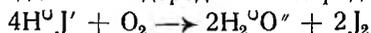
В остальном как по своим физическим, так и химическим свойствам напоминает $\text{H}^{\text{C}}\text{I}$, как и иодистый водород.

Особенности см. в таблице.

Химические свойства иодистого водорода

В разделе о получении галоидов указывался способ получения хлора по Декону, причем окислителем являлся кислород воздуха в присутствии катализатора.

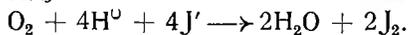
Газообразный иодистый водород с кислородом:



легко дает иод и воду (с воспламенением).

Эта легкость реакции объясняется и здесь меньшей величиной отрыва электрона у иона иода, чем у иона хлора. У хлор-иона 88 кал, у J' -иона — 75 кал.

Как мы видели, хлористоводородная, бромистоводородная и иодистоводородная кислоты окисляются различными окислителями в хлор, бром и иод. При этом происходит (одновременно с образованием воды из ионов водорода и кислорода окислителя) переход ионов хлора, брома и иода в их атомы, т. е. окисление этих ионов в атомы. Такого рода окисление иодистоводородной кислоты производится уже кислородом воздуха:



При этом ионы иода, теряя свои электроны, переходят в его атомы.

Выделяющийся иод растворяется с образованием: $\text{J}' + \text{J}_2 \rightarrow \text{J}_3'$ иона (см. выше при иоде). Поэтому раствор иодистоводородной кислоты при стоянии окрашивается в коричневый цвет. При долгом стоянии в соприкосновении с воздухом (когда в растворе останется мало ионов J') иод начинает выделяться из такого раствора в виде кристалликов.

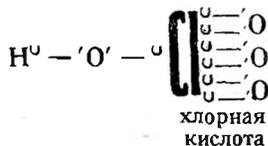
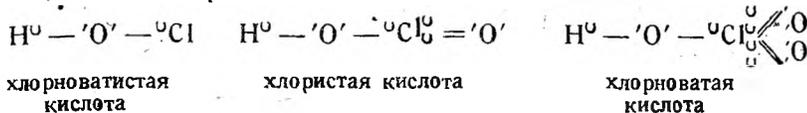
Эта легкая окисляемость ионов иода в его атомы опять таки указывает на меньшее их стремление к соединению с электронами, чем у атомов брома и хлора.

Кислородные соединения галоидов

В таблице разобрано отношение галоидов к кислороду.

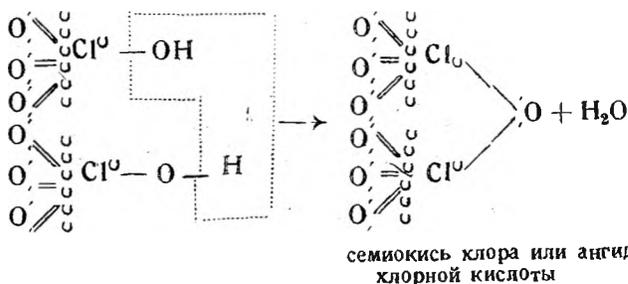
Непосредственно галоиды с кислородом не соединяются, только вод окисляется озоном. Косвенно же они дают соединения все.

Дают они и гидраты кислородных соединений той или иной валентности, т. е. кислородные кислоты:

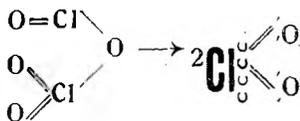


В первой из них хлор является одновалентным, во второй — трехвалентным, в третьей — пятивалентным и в четвертой — семивалентным.

Исходя из этих кислот, мы получим следующие формулы строения для их ангидридов:



В этом последнем соединении в одной и той же молекуле находятся трех- и пятивалентный атомы хлора. Это соединение обычно существует в виде более простых молекул:



двуокись хлора

где хлор четырехвалентен.

Из приведенных кислот наиболее слабая хлорноватистая, наиболее сильная хлорная, которая приближается в этом отношении к соляной.

Указанные отношения имеют место также для брома и иода.

Разнятся эти кислоты между собой и по прочности. Расчеты см. в таблице. Наиболее прочные у иода.

При рассмотрении кислот от хлорноватистой к хлорной необходимо отметить два фактора, определяющие окислительную способность этих соединений и их силу, как кислот.

В указанном порядке отношение числа положительных зарядов иона хлора к одному иону кислорода растет; это определяет все более сильное притяжение O^{\ominus} к иону галоида и вместе с тем все более сильное отталкивание ионом галоида иона водорода.

Это определяет силу кислот.

Она увеличивается от слабых: хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой к сильным: бромноватой, хлорной и иодной.

Это сказывается, например, в том, что соли хлорноватистой (также для брома и иода) гидролизуются, хлорноватой же и хлорной (то же и для брома и иода) нет.

Окислительная способность, очень развитая в этих соединениях, идет в обратном порядке. Одной из причин этого, несомненно, является затрудненность проникновения электрона к иону галоида, который у хлорноватистой связан только с одним ионом кислорода, а у хлорной окутан отрицательными ионами кислорода.

Общие способы получения кислородных кислот галоидов и их ангидридов

Для получения солей кислородных кислот галоидов, самих кислот и ангидридов их удобно воспользоваться реакцией действия галоидов на раствор едкой щелочи.

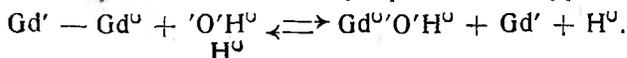
Исходя из этой реакции, можно легко перейти ко всем кислородным соединениям галоидов и их производным.

При действии галоидов на воду получают: соответствующая галоидоводородная кислота и кислородная (хлорноватистая, бромноватистая и иодноватистая).

Молекулу галоида $\text{Gd}:\text{Gd}$ можно рассматривать как обладающую переменной полярностью (см. выше):



Процесс действия галоида на воду протекает по уравнению:



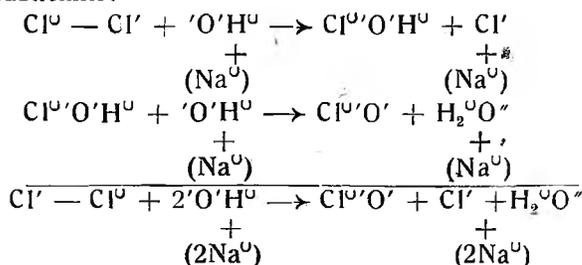
Положительный ион молекулы галоида и гидроксильный ион воды, притягивая друг друга, образуют молекулу GdOH . Отрицательный же ион галоида с водородным ионом воды дает галоидоводородную кислоту (остающуюся в растворе в виде ионов).

Процесс обратим и слева направо (\rightarrow) идет в очень незначительной степени.

Такие растворы хлора, брома и иода в воде, содержащие растворенные молекулы галоида и незначительные количества его водородистой и кислородной кислот, называются хлорной, бромной, иодной водой.

При взаимодействии галоидов с растворами едких щелочей образующийся ион водорода сейчас же нейтрализуется, — уходит из круга взаимодействия, поэтому процесс идет до конца слева направо.

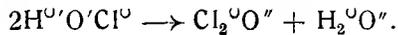
Этому очень помогает и то обстоятельство, что в растворе едкой щелочи много свободных гидроксильных ионов. Поэтому много легче происходит образование молекул GdOH путем притяжения между Gd^{u} и 'O'H^{u} -ионами; процесс здесь протекает, например, в случае хлора, по уравнению:



Получаются соли соляной и хлорноватистой кислоты.

Полученный раствор называется *жавелевой водой*.

Из полученной калиевой или натриевой соли хлорноватистой кислоты можно действием, например, азотной кислоты получить соль азотной и *хлорноватистую кислоту*. При нагревании раствора хлорноватистой кислоты она разлагается частью с выделением Cl_2O :



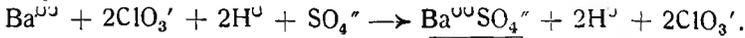
Хотя таким образом можно получить лишь немного Cl_2O .

Если хлор пропускать в теплый концентрированный раствор гидроокиси калия, то получающаяся по приведенному уравнению KOCl переходит в калиевую соль хлорноватой кислоты $\text{K}^{\text{u}}\text{ClO}_3'$, выпадающую из раствора в мелких кристаллах.

Таким образом, можно получить $\text{K}^{\text{u}}\text{ClO}_3'$ — бертолетову соль.

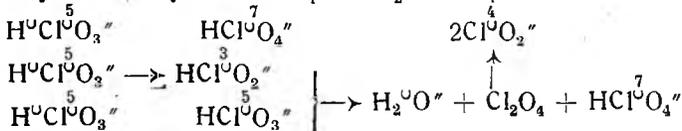
Если к раствору соли хлорноватой кислоты прибавить серной кислоты, то получим хлорноватую кислоту (в растворе). Для этого

лучше всего брать раствор бариевой соли $Ba(ClO_3)_2$ и действовать на него серной кислотой:



Тогда получим осадок нерастворимой бариевой соли, серной кислоты и раствор хлорноватой кислоты. Когда осадок осядет, раствор можно слить с него. Полученную по предыдущим реакциям $KClO_3$ переводят (как, об этом не будем говорить) в бариевую соль $Ba(ClO_3)_2$ и действуют на раствор последней серной кислотой.

При нагревании концентрированного раствора хлорноватой кислоты получается двуокись хлора ClO_2 и хлорная кислота $HClO_4$:



Здесь следует отметить образование из двух разных кислот смешанного ангидрида Cl_2O_4 .

Из хлорной кислоты может быть получен ее ангидрид Cl_2O_7 , если действовать на нее веществами, легко соединяющимися с водой, например, ангидридом фосфорной кислоты.

Последний отнимает воду от хлорной кислоты, и она переходит в свой ангидрид:

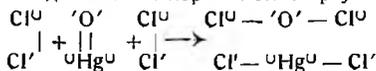


Соли хлорной кислоты можно получить, нейтрализуя ее основаниями или просто нагреванием солей хлорноватой кислоты:

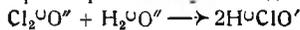


Таким образом, исходя из галоидов и гидроокиси натрия или калия, можно получить все кислородные соединения, кислородные кислоты и соли.

Можно также за исходное вещество принять ангидрид хлорноватистой кислоты, который легко получается действием хлора на окись ртути:



От него сравнительно простыми реакциями можно перейти к другим оксидам и через $HOCl$, получаемую растворением Cl_2O в воде:



к ее солям, солям остальных кислот и самым кислотам указанными выше реакциями. Но обычно соли кислородных кислот хлора получают, исходя из действия хлора на гидроокиси металлов.

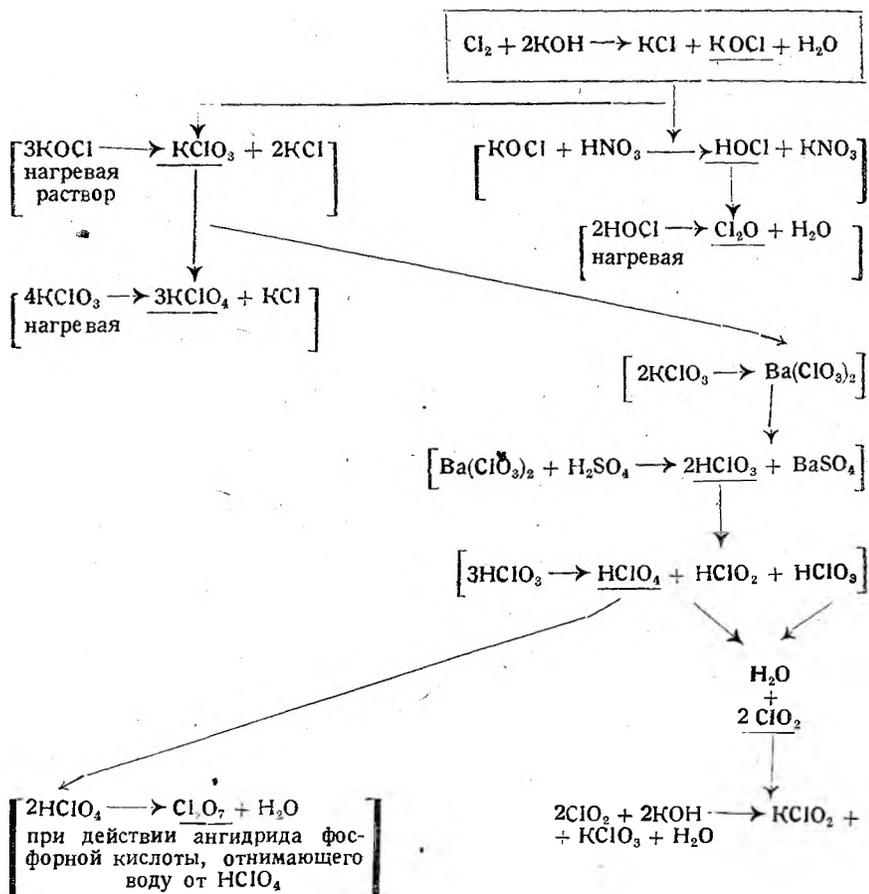
Так получают имеющие большое практическое значение: бертолетову соль $KClO_3$, соль хлорной кислоты $KClO_4$ и белильную известь (смешанную кальциевую соль хлорноватистой и соляной кислот).

В настоящее время как соли хлорноватистой кислоты, так и хлорноватой получают электролизом водных растворов их солей.

В главе о получении галоидов указаны были процессы на аноде и катоде. Здесь необходимо только прибавить, что для осуществления процесса взаимодействия галоидов и щелочи прибор должен

быть без перегордки (см. также в общей части о получении простых веществ и их соединений путем электролиза).

Ниже приводим общую сводку только что сказанного в схематическом виде.

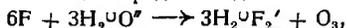


Обособленное положение занимает фтор. У него если и есть кислородные соединения, то они очень непрочны. ⁽¹⁾

На воду он действует особо энергично; только для него процесс вытеснения кислорода идет с выделением энергии, для остальных с затратой (см. таблицу).

Иод, конечно, наименее энергично действует на воду.

Фтор энергично вытесняет кислород из воды:



причем кислород выделяется в виде озона, который образуется за счет выделяющегося при этом процессе большого количества энергии.

⁽¹⁾ В 1932 г. получены в кислом и щелочном растворах анионы FO' и FO₂'. В последнем фтор является пятивалентным, что противоречит выводу об одновалентности фтора (см. о неполярной валентности и в конце раздела «периодическая система и теория квант»).

Иод не дает $\text{H}^{\text{I}}\text{JO}_4$, но $\text{H}_5^{\text{I}}\text{JO}_6$.

Кроме указанных кислородных соединений, существуют еще: четырехокись хлора ClO_4 , четырехокись иода JO_4 и кислота HClO_5 .

Здесь хлор как будто восьми- и девятивалентен и иод — восьмивалентен. Положение хлора и иода в седьмой группе, существование у них семи валентных электронов и отсутствие недостроенных (см. при восьмой группе) промежуточных групп электронов, все это говорит в пользу того, что атомы хлора и иода не могут быть больше, чем семивалентными. Возможное строение этих соединений с семивалентными хлором и иодом дано дальше при надсерной кислоте.

Ангидрид хлорноватистой кислоты, или окись хлора Cl_2O

Это вещество может быть получено, как указано выше, действием хлора на окись ртути. При обыкновенной температуре это желто-бурый газ. Легко сгущается в жидкость (кипящую при $+5^\circ$). Газообразная окись хлора при нагревании легко разлагается со взрывом на свои составные части. В жидком состоянии такое разложение происходит при простом соприкосновении с бумагой или пылью. Окись хлора легко растворяется в воде с образованием раствора хлорноватистой кислоты.

Свойства $\text{H}^{\text{Cl}}\text{GdO}$ и ее солей

Способы их получения были даны выше.

Наибольшее практическое значение имеет хлорноватистая кислота и ее соли.

Концентрированный раствор хлорноватистой кислоты оранжево-желтого цвета и обладает неприятным запахом.

Хлорноватистая кислота — соединение нестойкое, легко разлагающееся.

Она может быть получена и может продолжительное время сохраняться только в разбавленном растворе.

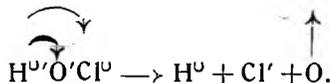
Концентрированные ее растворы разлагаются (медленно в темноте, быстрее на рассеянном свете и очень быстро при действии прямого солнечного света) с образованием хлорноватой и соляной кислот:



Здесь, как и раньше, необходимо подчеркнуть стремление к образованию устойчивой группировки отрицательного иона.

Нагревание увеличивает скорость этого разложения.

Далее, при нагревании, особенно на солнечном свете, из раствора хлорноватистой кислоты энергично выделяется кислород:



По такому же типу идет разложение солей HOCl .

Очевидно, свет возбуждает движение электронов ионов кислорода, а положительный ион хлора и здесь по вышеприведенным соображениям жадно их подхватывает.

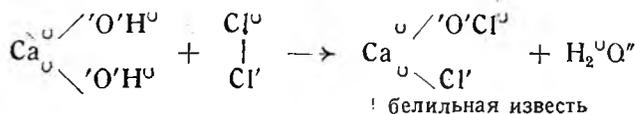
Выделяющийся атомный кислород особенно энергично действует как окислитель.

Будучи окислителем, хлорноватистая кислота может быть употреблена для *белиния*.

Встречающиеся в природе окрашенные органические углеродистые соединения и искусственные краски обесцвечиваются хлорноватистой кислотой, присоединяя к себе ее кислород и переходя при этом в более богатые кислородом и в то же время бесцветные соединения. Такова, например, синяя краска индиго, которая окисляется хлорноватистой кислотой в изатин (вещество, окрашенное в светло-желтый цвет). Точно так же окисляется и обесцвечивается хлорноватистой кислотой хлорофил, зеленое красящее вещество растений.

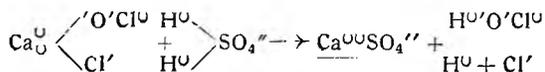
Хлорноватистая кислота является более сильным окислителем, чем свободный кислород.

Для белиния употребляют обыкновенно раствор натриевой соли хлорноватистой кислоты NaOCl (жавелевая вода) и хлорную или белильную известь, которую получают, пропуская хлор через камеры, в которых тонким слоем насыпана гашеная известь (гидроокись кальция). Процесс здесь тот же, что и при действии хлора на NaOH (см. выше). Но только здесь, в гашеной извести, два гидроксила в одной и той же молекуле; поэтому получается кальциевая соль, содержащая два различных кислотных аниона в одной и той же молекуле:

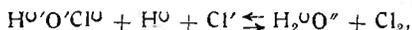


Белильная известь — смешанная кальциевая соль соляной и хлорноватистой кислот.

Она очень удобна для перевозки. Обычно при белинии на нее действуют серной кислотой:



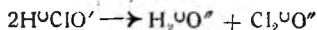
Образовавшаяся смесь этих кислот большей частью превращается в хлор и воду:



так как эти четыре вещества находятся в равновесии друг с другом обыкновенно так, что концентрации хлорноватистой и соляной кислот очень невелики по сравнению с концентрацией хлора.

При белинии этой смесью расходуется HOCl — ее концентрация все время уменьшается; поэтому процесс протекает в конечном счете до конца справа налево, до израсходования всего хлора.

При нагревании раствора хлорноватистой кислоты, кроме двух указанных выше типов ее разложения, происходит, хотя и в незначительной степени, еще разложение:



на ангидрид ее и воду.

Можно применять белильную известь и не действуя на нее серной кислотой; так как хлорноватистая кислота слабее угольной, то и вытесняется последней при белинии на воздухе.

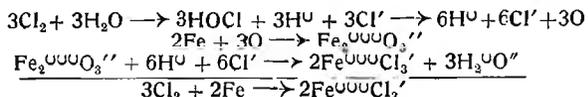
При белинии плотных и хлопчатобумажных тканей их предварительно кипятят в разбавленном едком натре, промывают водой и затем пропитывают слабым раствором белильной (хлорной) извести.

Очень большое количество ее идет на белиние бумажной массы и для дезинфекции.

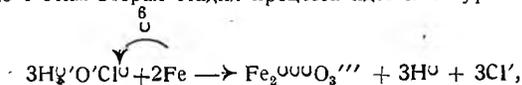
Из всего сказанного видно, что белиние и вообще окисление при помощи $ОСl'$ производится кислородом в момент выделения при разложении хлорноватистой кислоты, а также и ионом Cl^O , отнимающим электроны от окисляемых веществ.

Процессы окисления бромноватистой и иодноватистой кислотой сводятся к тому же. Они идут менее интенсивно, особенно окисление иодноватистой кислотой (см. таблицу).

Понятно теперь, почему влажный хлор разъедает железо, сухой же совершенно не действует на последнее:



Одновременно с этим вторая стадия процесса идет и по уравнению:



т. е. путем отнятия электронов от атомов железа непосредственно ионами Cl^O .

Двуокись хлора ClO_2

Двуокись хлора получается взаимодействием бертолетовой соли с концентрированной серной кислотой. При этом выделяется хлорноватая кислота, которая сейчас же в этих условиях разлагается по приведенному выше уравнению (см. при общем обзоре переходов кислородных соединений и кислот хлора друг в друга) на хлорную кислоту, воду и двуокись хлора. Это желтый газ, легко сгущающийся в жидкость (температура кипения +10°).

Как в жидком, так и в газообразном состоянии двуокись хлора легко со взрывом разлагается на свои составные части, выделяя при этом большие количества тепла. Обратное, следовательно, образование ее из хлора и кислорода сопровождается поглощением больших количеств тепла. Поэтому она является очень нестойким соединением и легко разлагается со взрывом от нагревания, сотрясения, соприкосновения с органическими веществами.

Двуокись хлора растворяется в воде, образуя хлористую и хлорноватую кислоты, в растворах же гидратов окисей металлов — с образованием солей указанных кислот. Это ее свойство заставляет считать ее смешанным ангидридом этих обеих кислот (см. выше).

В газообразном виде на ряду с молекулами ClO_2 существует *очень незначительное* количество и молекул Cl_2O_4 :



При растворении в воде последние вступают с ней во взаимодействие, образуя хлористую и хлорноватую кислоты. Таким образом, концентрация их все время уменьшается и пополняется процессом слева направо. В конце концов, вся двуокись хлора, переходя сначала в двойные молекулы, превратится в указанные кислоты.

Свойства H^OGdO_3' и ее солей

Способы получения указаны выше. Степень диссоциации кислоты почти такая, как у соляной. Теплота нейтрализации 13 760 кал, характерная для сильных кислот. Соли не гидролизуются, например, бертолетова соль, что говорит о том же.

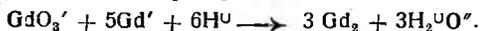
Раствор хлорноватой кислоты можно сгустить приблизительно до 40% содержания в нем кислоты. Такой раствор представляет собой густую бесцветную жидкость. Выше 40° кислота разлагается на хлорную и двуокись хлора (уравнение см. выше в общем очерке). Она является сильным окислителем. Бумага загорается в соприкосновении с ее концентрированным раствором.

Натриевая и калиевая соли иодноватой кислоты находятся в чилийской селитре. Их можно получить теми же способами, что и соответствующие соединения хлора и брома. Например, при прибавлении к водному раствору гидроокиси калия порошка иода последний растворяется, и получается вначале желтый раствор с характерным, напоминающим шафран, запахом, обладающий белящими свойствами, — это раствор KJO , калиевой соли иодноватистой кислоты, которая затем довольно быстро переходит в KJO_3 (отношения и уравнения см. при кислородных кислотах хлора).

При растворении иода в горячем растворе едкой щелочи переход этот происходит моментально (см. также при кислородных кислотах хлора).

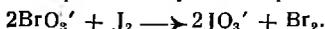
Иодноватая кислота — твердая белая кристаллическая масса, разлагающаяся при 170° на свой ангидрид и воду, при обыкновенной же температуре представляет собой вполне прочное вещество.

Анионы всех этих кислот обладают окислительной способностью. Это можно иллюстрировать на следующем примере:



Конечно, окислительная способность этих анионов падает от хлора к иоду см. таблицу).

Это же вытекает из рассмотрения следующего процесса:



Положительные ионы брома отнимают электроны у атомов иода. Это значит, что иод обладает большим сродством к кислороду (см. таблицу).

Подтверждение этого находим в процессе:



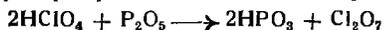
Аналогичным же образом получается и бромоватая кислота.

Сопоставление только что приведенных фактов указывает на то, что при обыкновенной температуре из этих трех галоидов наибольшим сродством к кислороду обладает иод, наименьшим — хлор.

Собразно с этим наиболее сильным окислителем должна быть хлорноватая кислота, наименее сильным — иодноватая.

Ангидрид хлорной кислоты или семиокись хлора Cl_2O_7

Это соединение получается при действии водуотнимающих веществ на хлорную кислоту. Так, например, при действии пятиокиси фосфора:



получается одна из фосфорных кислот и ангидрид хлорной кислоты.

Сосуд, в котором протекает эта реакция, нужно поместить в охлаждающую смесь, так как при этом выделяется большое количество тепла, которое разрушило бы нестойкую семиокись хлора. Слабым осторожным нагреванием Cl_2O_7 отгоняют от HPO_3 . Семиокись хлора бесцветная жидкость (т. кип. + 82°), разлагающаяся со взрывом при сотрясении или нагревании.

Хлорная кислота

Способ получения указан выше. Выделяется она из реакционной смеси под уменьшенным давлением, например, при 56 мм. Хлорная кислота, которая под таким давлением кипит при 39°, будет превращаться в пары, не разлагаясь, и собираться в приемнике в виде бесцветной жидкости. Она разлагается со взрывом при нагревании до 92°. При стоянии она медленно разлагается и при обыкновен-

ной температуре. Соединяясь с водой, она образует гидраты, например, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кристаллы, плавящиеся при 50°). 72% водный раствор HClO_4 представляет собой густую маслянистую жидкость, похожую на серную кислоту. Этот раствор ее гораздо прочнее безводной кислоты.

Безводная хлорная кислота является сильным окислителем: при соприкосновении ее с углем, бумагой и другими органическими веществами происходит энергичное их окисление, сопровождающееся взрывом и вспышкой.

Хлорная кислота является, как и хлорноватая, сильной кислотой.

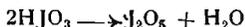
Окислы иода

Иод при действии озона (озонированного кислорода) дает ряд кислородных соединений: J_2O_3 , J_2O_4 , J_2O_5 и, повидимому, также J_2O_7 , хотя существование последнего соединения не установлено.

Первые три окисла представляют собой при обыкновенной температуре твердые вещества: первое — порошок светложелтого цвета, второе — аморфный порошок желтого цвета и третье — белый аморфный порошок, который можно получить и в виде мелких кристаллов.

Последний из них представляет собой наиболее прочное соединение: он разлагается на иод и кислород только при 300° , тогда как J_2O_4 при 170° и J_2O_3 уже при 125° . Последний является ангидридом иодистой кислоты (HJO), неизвестной в свободном состоянии. J_2O_4 подобно Cl_2O_4 , очевидно, представляет смешанный ангидрид иодистой и иодноватой (HJO_2 и HJO_3).

J_2O_5 — ангидрид иодноватой кислоты. Обычно его получают нагреванием этой последней (представляющей собой более твердое кристаллическое вещество) при температуре между 170 и 300° , причем уходит вода и остается ангидрид, J_2O_5 :



О высших кислородных кислотах иода было сказано в общей характеристике.

ГЛАВА XII

МЕТАЛЛЫ

Металлы — вещества, обладающие так называемым металлическим блеском, серебристо-белым цветом (за исключением меди, окрашенной в красный цвет, и золота — желтого цвета) и хорошо проводящие электричество и теплоту. Порошки большинства металлов — черного цвета.

При медленном охлаждении расплавленных металлов все они могут быть получены в виде кристаллов, которые почти у всех металлов принадлежат к правильной системе. Металлы, стоящие близко к металлоидам, кристаллизуются в формах других систем.

Большинство металлов *ковки*, т. е. их можно выковать в тонкие пластинки; самый ковкий металл — золото, затем серебро и медь.

Металлы, удельный вес которых меньше 6 (как, например, калий, натрий и кальций), называются легкими металлами, остальные — тяжелыми.

При обыкновенной температуре только один металл — ртуть — существует в жидком состоянии. Металлы калий, натрий, рубидий и цезий плавятся ниже точки кипения воды. Цезий при $28,5^\circ$. Нанывшей точкой плавления обладает вольфрам ($3370^\circ \pm 50^\circ$).

У металлоидов нет металлического блеска, они плохо проводят тепло и электричество. Резкой границы между металлоидами и

металлами нельзя провести; существуют металлоиды с некоторыми признаками металлов, и наоборот.

Кристаллы металлоидов состоят из атомов, связь здесь неполярная. Кристаллы металлов состоят внутри из кристаллической решетки ионов и «свободных электронов». В поверхностных слоях металла существуют атомы, ионы и электроны в состоянии подвижного равновесия. (1) Этой разницей в строении кристаллов металлов и металлоидов, несомненно, и обуславливается разница в их физических и химических свойствах. Электропроводность металлов зависит от существования у них свободных электронов.

При соприкосновении куска металла с катодом и анодом в последний легко уходят свободные электроны, убыль их пополняется электронами, входящими в металл из катода. Таким образом, легко осуществляется прохождение тока через металл в виде потока электронов, текущего от катода к аноду. Теплопроводность металлов также может быть объяснена существованием свободных электронов. Повидимому, с этим явлением связана хотя бы отчасти и ковкость металлов.

В общей части были объяснены химические свойства типичных металлов. Они зависят прежде всего от способности атомов металлов терять электроны. Причем там уже было указано, что способность терять их падает от одновалентных к трехвалентным.

Так, работа отрыва одного электрона от одновалентного атома натрия — 117,5 кал, от двухвалентного атома магния в среднем — 259 кал и от трехвалентного атома алюминия в среднем — 409 кал.

Несомненно работа отрыва особенно велика не для первого электрона многовалентного атома, а для второго, третьего и т. д. После ухода первого следующий притягивается сильнее и оторвать его труднее.

Так, например, работа отрыва первого электрона у Mg 174 кал, а второго вдвое больше — 344 кал.

Можно рассчитать (в условных единицах, см. общую часть, стр. 126) работу отрыва одного гидроксильного иона от молекул гидроокисей элементов различной валентности. Также и работу отрыва иона водорода.

Следующая таблица дает эти величины для одно- — семивалентных элементов:

Работа отрыва	$R^1(OH)^1$	$R^2(OH)^2$	$R^3(OH)^3$	$R^4(OH)^4$	$R^5(OH)^5$	$R^6(OH)^6$	$R^7(OH)^7$
Одного OH^1	0,67	0,97	1,07	1,16	1,55	1,91	2,25
Одного H^1	1,67	1,56	1,53	1,52	1,39	1,26	1,13

(1) См. общую часть, «Металлы и металлоиды».

Как видно, работа отрыва OH' растет; соответственно работа отрыва H^0 — падает. Для пятивалентного иона работа отрыва водородного иона меньше (для OH' -иона — 1,55, для H^0 -иона — 1,39)

Для трехвалентного величина работ для OH' -иона — 1,07, для H^0 -иона — 1,53. Четырехвалентные занимают промежуточное положение.

Эти работы отрыва вычислены, принимая радиусы ионов элементов (образующих гидроокиси) одинаковыми. Между тем, переходя от одновалентных к семивалентным ионам, мы наблюдаем все время уменьшение радиусов, как видно из следующей примерной таблицы:

	Na^0	Mg^{++}	Al^{+++}	Si^4	P^5	S^6
Радиусы ионов (по Паулингу)	0,95	0,60	0,50	0,41	0,34	0,29

Уменьшение радиуса иона элемента, образующего гидроокись, ведет к более сильному притяжению им ионов кислорода и отталкиванию ионов водорода.

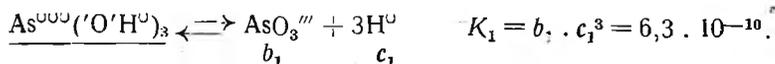
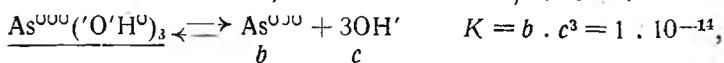
В приведенной же выше таблице работ отрыва не учтено уменьшение радиуса, но принято во внимание лишь увеличение заряда иона, которое, с своей стороны, также ведет к усилению притяжения ионов кислорода и отталкивания ионов водорода.

Если учитывать также и влияние уменьшения радиуса, то уже у некоторых трехзарядных ионов (R^3) с малым радиусом работа отрыва иона водорода должна быть меньше работы отрыва гидроксил-иона.

Сила кислоты и основания определяется концентрацией свободных водородных и гидроксильных ионов. Чем работа отрыва ионов меньше, тем легче отщепляются они в растворе, тем диссоциация больше, и обратно.

Следовательно, наиболее сильные основания у одновалентных металлов и наиболее слабые у трех- и четырехвалентных.

У трехвалентных наблюдаются уже смешанные свойства. Так, у гидроокиси трехвалентного мышьяка константа диссоциации его как основания $1 \cdot 10^{-14}$, а как кислоты $6,3 \cdot 10^{-10}$.



Свойства кислоты выражены сильнее, но и те и другие, как показывают приведенные цифры, чрезвычайно слабы. Для гидроокиси алюминия можно привести константу диссоциации ее как кислоты — $6 \cdot 10^{-13}$. Для гидроокиси алюминия, как основания, данных нет,

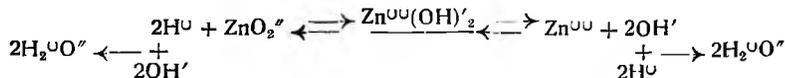
но по некоторым соображениям можно считать, что как основание она сильнее.

Получаются в смысле основных и кислотных свойств отношения (приблизительно) обратные таковым же $As^{III}(OH)_3$. У $Pb^{II}(OH)_2$ те же отношения, что и у алюминия, но и как кислота и как основание $Pb(OH)_2$ значительно слабее, чем $As(OH)_3$. У пятивалентных, как показывают работы отрыва, уже ясно выражены кислотные свойства.

Сущность изменения основных свойств в кислотные можно представить себе так, как это разобрано подробно в общей части (стр. 133).

Изложенные факты находятся в кажущемся противоречии с тем, например, что константа диссоциации гидроокиси серебра, одновалентного металла, выражается такой малой величиной как $1,1 \cdot 10^{-4}$, а гидроокись цинка, двухвалентного металла, проявляет уже смешанные свойства.

Так, при осторожном прибавлении к раствору цинковой соли какого-либо сильного основания выпадает сначала осадок гидроокиси цинка, в котором, очевидно, существует одновременно диссоциация как кислоты и как основания; при прибавлении кислоты или избытка основания к этому осадку:



идет процесс растворения, в результате которого образуется путем нейтрализации соль соответствующей прибавленной кислоты, где цинк играет роль катиона, типичного металла, и (во втором случае) соль цинковой кислоты, где цинк входит в состав аниона, кислоту образующего.

Аналогичный процесс наблюдается и у трехвалентного алюминия.

Очевидно, объяснение с точки зрения только притяжения гидроксильного иона (или другого отрицательного иона) тем или иным числом положительных зарядов иона металла недостаточно.

Разъяснение указанного противоречия можно найти при рассмотрении величин энергии кристаллической решетки U некоторых галоидных солей, в частности хлористых.

Напомним, что эта энергия есть работа разрыва кристаллической решетки на газообразные ионы.

	Na^+Cl^-	K^+Cl^-	Cu^+Cl^-	Ag^+Cl^-	$Ba^{II}Cl_2^-$	$Zn^{II}Cl_2^-$	$Al^{III}Cl_3^-$
U	181	165	232	205	452	676	1275

Из таблицы видно, что одной величиной заряда объяснить различные величины U нельзя.

«Энергия решетки этих соединений есть функция заряда, размера и строения ионов» (К. Фаянс).

При одном и том же заряде, несомненно, чем ближе расположены ионы в молекуле, чем меньше радиус иона, тем сильнее притяжение и труднее разрыв.

Сам факт различной работы разрыва при одном и том же заряде приводит к вышеуказанному соображению.

Что же касается последнего положения — зависимости от строения иона, — то «надо принимать во внимание строение внешних электронных оболочек и те силы отталкивания, которые действуют между отрицательно заряженными оболочками. При этом оказывается, что эти отталкивательные силы, против каковых

должны совершать работу силы притяжения, зависят от строения оболочек» (Грим).

Так, действительно, у ионов серебра, меди, цинка, железа и ряда других, у которых наблюдаются указанные особенности, нет строения благородного газа, восьмизлектронной оболочки.

Очевидно, тремя приведенными выше положениями можно объяснить как указанные уже, так и ряд других свойств металлов.

Например, явление гидролиза. Оно не наблюдается для NaNO_3 и имеет место у AgNO_3 , оно едва намечается у BaCl_2 ($0,02^0/0$), а у ZnCl_2 в $4^1/2$ раза больше ($0,09^0/0$).

У многовалентных гидролиз определяется уже самой величиной заряда, даже

если не учитывать все остальное. AlCl_3 гидролизуется на $4,5^0/0$, а $\text{Pb}^{IV}\text{Cl}_4$, четырехвалентный, уже при 40° гидролизуется вполне.

Больший или меньший заряд в большей или меньшей степени притягивает гидроксил воды и, в случае большего заряда, удерживает его, давая гидроокис, а ионы водорода воды с анионом соли дают ионы кислоты. При одном и том же заряде приходится еще учитывать два остальных фактора.

Этим объясняется, почему одни из указанных солей, а также ряд аналогичных, не гидролизуются, и почему в иных случаях гидролиз имеет место.

Образование нерастворимых солей связано с тем же явлением.

При образовании основных солей по вышеуказанным причинам удерживаются не только гидроксилы, но и анионы кислот. Это относится к тому же типу металлов, которые гидролизуются, например, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и другим подобным. По той же причине эти же металлы дают кристаллогидраты ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т. д.), где удерживаются в кристаллах целые молекулы воды, двойные соли и комплексные ионы, причем ион металла в комплексных солях может входить как в состав сложного катиона, так и аниона $[\text{Zn}^{II}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, $[\text{Zn}^{II}\text{CN}'_4]^{--}$, $[\text{Ag}^I(\text{NH}_3)_2]^+$ и т. д.

Все вышеуказанное указывает на то, что даже между типичными металлами, одновалентными и некоторыми двувалентными, существуют переходные к металлоидам. К этой группе переходных следует отнести такие, как серебро, обладающие пониженными основными свойствами, слабыми, нерастворимыми основаниями, гидролизующимися солями и т. п. и приближающиеся к металлоидам тем, что в них появляются и слабокислотные свойства на ряду со слабоосновными (цинкаты, гидролиз при обычной температуре). Для всей этой группы характерно образование нерастворимых основных солей, а также двойных солей и комплексных ионов.

Из характеристики типичных металлов следует, что главным свойством настоящего металлического элемента является способность существовать в растворе в виде свободного катиона, составной части оснований и солей.

Следует еще указать на одно свойство, отличающее типичные металлы от остальных.

Типичные металлы дают перекиси, где они являются катионами, замещающими ион водорода перекиси водорода, как кислоты: Na_2O_2 , NaHO_2 , BaO_2 и т. д.

Металлоиды же дают надкислоты (см. дальше при серной кислоте). Металлы, в которых уже замечается и металлоидная природа, также дают надкислоты.

В заключение можно привести еще один очень интересный пример того, какое решающее значение имеет величина заряда, радиус иона и строение его электронной оболочки и для физических свойств.

Эти величины не только влияют на те свойства, о которых мы уже говорили, но и определяют способность данного вещества кристаллизоваться в той или другой форме.

Из кристаллографии известно явление изоморфизма, заключающееся в том, что соли, близкие по своему химическому составу, кристаллизуются в одинаковых или близких формах одной и той же системы.

Сравним между собой углекислую соль марганца и железа. Оба металла в этих двух соединениях двувалентны. Расстояния между ионами в молекулах $MnCO_3$ и $FeCO_3$ обладают следующими величинами.

Расстояние между марганцем и углеродом . . .	2,83	ангстрема
» » » » кислородом . . .	1,96	»
» » углеродом » » . . .	1,22	»

Точно такие же расстояния существуют и для $Fe^{II}CO_3$. И та и другая соль кристаллизуются в одной и той же системе.

Железо и марганец — различные металлы.

Почти одинаковые радиусы их двувалентных ионов, одинаковые их заряды и аналогичное строение их электронных оболочек приводят к тому, что их соли с одним и тем же анионом образуют одну и ту же кристаллическую решетку.

Переход ионов металла в раствор. Понятие об осмотической теории возникновения тока в гальваническом элементе. Разность потенциалов металл — раствор его ионов и вытеснение металлами друг друга из растворов их солей

В любом куске металла часть его атомов разложена на ионы и электроны. Это обратимый процесс:



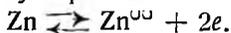
ведущий к состоянию равновесия между атомами металла, его ионами и электронами. ⁽¹⁾

Чем более резко выражена металлическая природа металла, тем большая часть его атомов должна диссоциировать в указанном смысле, тем большая должна быть в нем концентрация свободных электронов.

Что должно быть, исходя из явления равновесия между атомами, ионами и электронами, в куске металла, если мы опустим этот последний в какой-либо растворитель, например, воду?

Металл, как, например, цинк, в воде не растворяется в обычном смысле этого слова, как, скажем, растворяется в ней сахар. Но он может существовать в воде в виде ионов, и эти его ионы переходят в воду.

В куске цинка существует равновесие

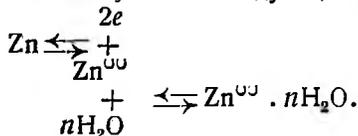


Здесь, следовательно, существуют уже, благодаря явлению диссоциации атомов цинка, свободные ионы цинка Zn^{II} .

Молекулы воды притягивают находящиеся в палочке цинка его свободные ионы. Последние, соединяясь с молекулами воды, переходят в раствор в виде гидратов ионов $Zn^{II} \cdot nH_2O$.

Вследствие этого концентрация ионов цинка в его палочке уменьшается, что вызывает дальнейшую диссоциацию его атомов.

В результате должно получиться следующее состояние равновесия:



¹⁾ См. в общей части, «Металлы и металлоиды».

В этом состоянии равновесия в палочке цинка останется избыток свободных электронов (так как часть ионов цинка ушла в раствор), т. е. цинк получит отрицательный заряд. Раствор же получит положительный заряд (положительные заряды Zn^{++} , nH_2O -ионов).

Ионы эти будут притягиваться электронами палочки цинка и обратно.

Вследствие этого в местах соприкосновения палочки цинка с раствором образуется так называемый двойной электрический слой (рис. 36).

Получается разность потенциалов между металлом и раствором. Электростатическое притяжение между ионами Zn^{++} , nH_2O и электронами цинка этого двойного слоя противодействует переходу ионов Zn^{++} в раствор (путем соединения их с nH_2O). Электростатическое же притяжение между этими ионами и отрицательными полюсами молекул воды заставляет их соединяться с последними и переходить в раствор. Равновесие, очевидно, наступит, когда величины этих обоих притяжений уравниваются — станут равными.

Для этого в раствор должно перейти определенное количество ионов цинка.

Очевидно, что получаемая в растворе для каждого металла концентрация его сольватов ионов $M^+ \cdot nH_2O$ зависит от способности атомов металла к диссоциации на ионы и электроны и от величины притяжения между его ионами и молекулами растворителя.

Чем больше степень диссоциации атомов металла на ионы и электроны и чем больше притяжение между его ионами и молекулами растворителя, тем большее число ионов перейдет в раствор, тем больше будет их концентрация в растворе.

Тем более в то же время будет отрицательный заряд куска металла и положительный — раствора, т. е. тем больше будет разность потенциалов между металлом и раствором.

Выходит, что у различных металлов должно наблюдаться различное стремление переходить в раствор в виде ионов.

Это стремление было названо уже давно «электролитической упругостью раствора» (В. Нернст).

Металлы могут переходить в раствор только в виде положительных ионов.

Им была приписана В. Нернстом определенная «упругость растворения», как и всякому веществу, т. е. стремление переходить в растворенное состояние. Так как они могут переходить в раствор

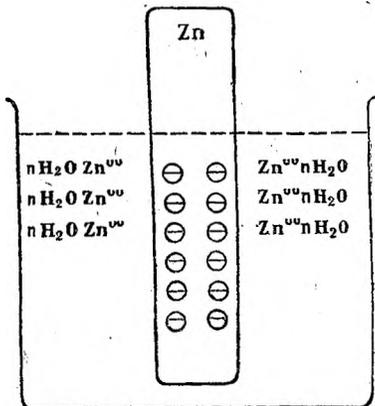


Рис. 36.

только в виде положительных ионов, т. е. в виде обладающих электрическим зарядом индивидуумов, то эта их упругость растворения была названа В. Нернстом «электролитической упругостью растворения».

Это понятие легло в основу нернстовской осмотической теории возникновения гальванического тока. Эта теория стала одним из оснований современной электрохимии.

Когда В. Нернст выступил со своей теорией, было совершенно непонятно, почему при соприкосновении куска металла с водой (или другим растворителем) вдруг в растворе появляются его ионы, т. е. атомы, обладающие положительным зарядом. Откуда они берут этот заряд? На это не было ответа. Основное положение чрезвычайно плодотворной осмотической теории оставалось совершенно необъяснимым.

С точки зрения электронно-ионной теории электролитическая упругость растворения должна сводиться к двум факторам: диссоциации в куске металла его атомов на ионы и электроны и электростатическому притяжению между ионами металла и молекулами растворителя. (1)

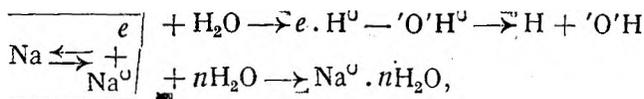
Ионы металла не образуются в момент их появления в растворе. Они были уже в готовом состоянии в куске металла. Они выходят в раствор под влиянием притяжения молекул воды, образуя с последними сольваты.

Но тогда можно поставить вопрос, не должны ли также свободные электроны металла переходить в раствор под влиянием притяжения тех же молекул воды, образуя сольваты электронов: $e \cdot nH_2O$.

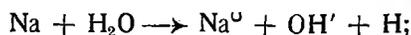
Металлы при соприкосновении с водой получают отрицательный заряд, вода же — положительный.

Отсюда вывод: если электроны металла и переходят в раствор, то в значительно меньшем количестве, чем его ионы.

Но прежде всего нельзя представить себе возможность существования гидратов (сольватов) электронов $e \cdot H^+ - 'O'H^+$. Несомненно, электрон с ионом водорода дадут его атом и гидрат электрона превратится в $e \cdot H^+ - 'O'H^+ \rightarrow H + 'O'H^+$, т. е. в растворе получится гидроксид металла и газообразный водород. Это и происходит при соприкосновении с водой таких металлов, как натрий:



или



натрий взаимодействует с водой, образуя NaOH и выделяя водород.

(1) Степень диссоциации атомов металла должна находиться в зависимости от строения его кристаллической решетки и от строения его атомов, взаимодействие же его ионов с молекулами растворителя зависит от заряда, радиуса и устройства поверхности первых и от степени поляриности и способности к поляризации последних

Цинк не выделяет при обыкновенной температуре водорода из воды. Следовательно, при соприкосновении цинка с водой его электроны переходят в воду. Правильнее будет сказать, что они и здесь вначале переходят и дают с водой водород и OH' -ионы. Но сейчас же Zn^{++} и OH' -ионы образуют кристаллическую решетку гидроокиси цинка, так как она нерастворима в воде. Эта гидроокись покрывает тонким слоем поверхность цинка, образуя кристаллическую решетку $\text{Zn}^{++}(\text{OH}')_2$, в которой вокруг каждого Zn^{++} должны находиться по 4 OH' . Эти последние мешают электронам цинка переходить в воду, отталкивая их. Действие здесь защитного слоя гидроокиси $\text{Zn}(\text{OH})_2$ вполне аналогично действию защитного слоя окиси при фотоэлектрическом эффекте.

Мы знаем, что под действием ультрафиолетового излучения из металла, находящегося в газообразной среде, выделяются электроны. Это явление называют фотоэлектрическим эффектом.

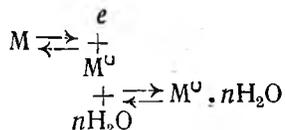
Некоторые металлы, как, например, Na и другие щелочные металлы, а также Zn и Al, испускают электроны и под влиянием обыкновенного «видимого» света. Если при этом на поверхности металла образуется слой окиси, то испускание электронов становится все меньше и мало-по-малу исчезает.

Образование защитного слоя гидроокиси цинка при опускании последнего в воду идет очень быстро; достаточен для защиты чрезвычайно тонкий слой. Количество выделенного при этом водорода ничтожно мало и не может быть замечено и уловлено.

Представим себе теперь опять некоторый металл, опущенный в чистую воду (конечно, такой металл, который не вступает при этих условиях в химическое взаимодействие с водой).

Часть его ионов соединилась с молекулами воды, ушла в раствор. В металле остался избыток электронов; притяжение между ними и сольватами ионов металла образует двойной электрический слой (см. выше), противодействующий дальнейшему переходу ионов металла в раствор, и т. д.

Установилось состояние равновесия, характеризуемое уравнением:



(для простоты в этом случае взят одновалентный металл). Притяжение молекул воды втягивает ионы металла в раствор. Притяжение электронов металла тянет их обратно. Введем в воду некоторое количество соли металла. Концентрация $\text{M}^{\text{u}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ увеличится. Равновесие нарушится. В результате нарушения часть ионов из раствора войдет в металл, и отрицательный заряд металла уменьшится. Определенной концентрации ионов отвечает определенное осмотическое их давление. Следовательно, исходя из равновесия между электронами металла, находящимися в нем ионами, ионами металла, находящимися

в растворе, и молекулами воды, мы приходим к заключению, что осмотическое давление ионов металла действует в направлении, противоположном силе, влекущей его ионы в раствор.

Вначале, до прибавления нами ионов $M^{\cup} \cdot nH_2O$ (т. е. соли металла M) к раствору, в последнем были только положительно заряженные ионы $M^{\cup} \cdot nH_2O$, а в металле — соответственный избыток электронов.

Металл обладал поэтому отрицательным зарядом, раствор — положительным. Положим, мы так увеличили концентрацию $M^{\cup} \cdot nH_2O$ ионов (прибавлением соли металла, например, MSI), что все бывшие раньше в растворе ионы $M^{\cup} \cdot nH_2O$ разложились на воду и M^{\cup} , которые ушли в палочку металла.

Теперь в палочке металла столько M^{\cup} , сколько электронов. Она, следовательно, не обладает ни отрицательным, ни положительным зарядом. В растворе остались тоже только ионы прибавленной соли ($M^{\cup} \cdot nH_2O$ и $SI' \cdot mH_2O$), — одинаковое число отрицательных и положительных ионов. Раствор окажется также электрически нейтральным.

Если мы с самого начала опустим палочку металла не в чистую воду, но в раствор его соли с такой концентрацией ионов $M^{\cup} \cdot nH_2O$, которая может вогнать в палочку все вышедшие из нее в воду ионы M^{\cup} , то, очевидно, ионы M^{\cup} вовсе не выйдут из металла и не войдут в раствор в виде ионов $M^{\cup} \cdot nH_2O$.

Палочка металла останется незаряженной; также и раствор.

Определенной концентрации ионов отвечает определенное осмотическое давление. Следовательно, в нашем случае палочка металла останется незаряженной, не вышлет ионов в раствор при некотором определенном осмотическом давлении.

Если осмотическое давление ионов металла будет меньше этой величины, то и концентрация их будет меньше, и, очевидно, некоторое количество ионов M^{\cup} из металла перейдет в раствор. Но, конечно, меньше, чем в чистую воду. Все же получится отрицательный заряд металла и положительный — раствора.

Разность потенциалов металл — раствор будет меньше, чем при чистой воде.

Наконец, если осмотическое давление будет больше того, при котором металл не высылает ионов в раствор, то тогда некоторое число ионов M^{\cup} втянется в палочку металла. Теперь там получится больше M^{\cup} , чем электронов, и палочка зарядится положительно, раствор — отрицательно (в растворе, по уходе части катионов M^{\cup} в палочку металла, останется избыток анионов).

Мы видим, как эти положения осмотической теории с необходимостью вытекают из рассмотрения указанного равновесия между атомами, ионами и электронами металла (опущенного в раствор его соли), с одной стороны, и его ионами, молекулами воды и сольватами ионов, с другой.

Чем более резко выражена металлическая природа данного металла, чем легче его атомы способны терять свои валентные электроны

тем больше, следовательно, степень диссоциации его атомов на ионы и электроны, тем больше будет в куске такого металла концентрация отделившихся от его атомов электронов. Когда металл опущен в какой-либо растворитель или в раствор своей соли в этом растворителе, то на сцену выступает еще электрическое притяжение между ионами металла и молекулами растворителя, ведущее к образованию солятов, т. е. к переходу ионов металла в раствор.

Большая степень диссоциации данного металла помогает этому притяжению, а, следовательно, и переходу ионов в раствор.

Если возьмем два металла с одинаковой степенью диссоциации атомов на ионы и электроны, то в раствор перейдет больше ионов у того металла, у которого притяжение их к молекулам растворителя больше (при одном и том же растворителе).

Если у двух данных металлов притяжение к молекулам растворителя одно и то же, то и в раствор перейдет больше ионов того металла, степень диссоциации атомов которого больше.

Переход ионов металла в раствор определяется: 1) степенью диссоциации его атомов на ионы и электроны; 2) притяжением между ионами его и молекулами растворителя и 3) природой растворителя.

Последнее доказано на опыте. Показано, что величина электролитической упругости растворения в различных растворителях различна. А отсюда вытекает, что величина ее должна, несомненно, зависеть от того или иного притяжения между молекулами растворителя и ионами металла.

Для одного и того же растворителя концентрация перешедших в раствор ионов металла должна быть пропорциональна степени диссоциации его атомов и степени притяжения между его ионами и молекулами растворителя.

Чем больше обе эти величины, тем больше ионов перейдет в раствор и тем больше накопится электронов (принадлежащих ушедшим ионам) в палочке металла, тем больше будет отрицательный заряд металла и положительный раствора, тем больше будет разность потенциалов между металлом и раствором.

Эта разность потенциалов металл — раствор, служащая мерой стремления металла посылать свои ионы в раствор, мерой его «электролитической упругости растворения», должна быть пропорциональна степени диссоциации атомов металла и «электросродству» его ионов к молекулам растворителя.

При сравнении в этом отношении металлов надо, конечно, измерять разность потенциалов металл — раствор для эквивалентных растворов их солей.

Из предыдущего ведь ясно, что даже один и тот же металл при различных концентрациях своей соли пошлет различные количества ионов в раствор и даст различные разности потенциалов металл — раствор.

Условились измерять эту разность потенциалов в нормальных растворах солей.

Цинк, помещенный в нормальный раствор цинкового купороса, даст разность потенциалов 0,76 вольт. Металл кадмий, помещенный в нормальный раствор кадмиевого купороса, даст 0,4 вольт. Значит, цинк посылает больше ионов в раствор, чем кадмий. В цинке образуется поэтому большая концентрация электронов и большее их напряжение, чем в кадмии.

Теперь цинк при этом получает отрицательный заряд, раствор — положительный и разность потенциалов между ними равна 0,76 вольт.

Медь, помещенная в нормальный раствор медного купороса, не посылает ионов в раствор, — ее электролитическая упругость растворения мала.

Наоборот, ионы Cu^{++} . $n\text{H}_2\text{O}$ переходят в ионы Cu и втягиваются в палочку меди. Она получает положительный заряд, раствор — отрицательный. Разность потенциалов здесь равна 0,34 вольт.

Здесь получается разность потенциалов, близкая к таковой у кадмия, а между тем из того, что медь заряжается положительно, а кадмий отрицательно, видно, что электролитическая упругость растворения, стремление посылать ионы в раствор значительно меньше у меди, чем у кадмия.

Если мы при величинах разностей потенциалов будем ставить знаки плюс (+) и минус (—), то тогда мы сможем выразить и эту сторону явления.

Условимся у числа, выражающего в вольтах величину разности потенциалов металл — раствор, ставить, положим, знак заряда металла; тогда получим для наших трех металлов:

Zn	— 0,76 вольт
Cd	— 0,40 »
Cu	+ 0,34 »

Если теперь нам скажут, что у некоторого металла эта разность потенциалов равна — 0,55 вольт, то этим вполне определится способность этого металла посылать ионы в раствор.

Очевидно (по знаку минус), что это металл, посылающий при этих условиях ионы в раствор и заряжающийся поэтому отрицательно.

Очевидно также (по величине разности потенциалов), что его электролитическая упругость растворения — напряжение его электронов меньше, чем у цинка, и больше, чем у кадмия.

Если, далее, у какого-либо другого металла разность потенциалов металл — раствор равна + 0,25 вольт, то ясно, то этот металл в нормальном растворе своей соли не посылает ионов в раствор, а, наоборот, получает ионы из раствора и с ними положительный заряд.

Причем, очевидно, здесь меньше ионов переходит из раствора в металл, чем у меди, ибо абсолютная величина разности потенциалов меньше.

Представим себе теперь прибор, изображенный на рис. 37. Сосуд разделен пористой перегородкой *a* на две части. В одной части

налит раствор цинковой соли, в другой — кадмиевой. В первом растворе помещена палочка цинка, во втором — кадмия.

Выходящие из растворов концы цинковой и кадмиевой палочек соединены между собой платиновой проволокой.

Под влиянием напряжения электронов в палочке цинка отсюда будет стремиться пойти по проволоке поток электронов в палочку кадмия. Точно также у кадмия будет стремление посылать свои электроны по проволоке в палочку цинка.

У цинка напряжение электронов больше; поэтому в конечном счете по проволоке пойдет поток электронов от цинка к кадмию.

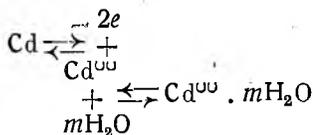
Очевидно, под влиянием разности напряжений электронов цинка и кадмия, опущенных в нормальный раствор своих ионов.

Мерой этих напряжений являются потенциалы цинка и кадмия (разности потенциалов металл — раствор). Следовательно, разности напряжений электронов цинка и кадмия, опущенных в раствор своих ионов, будет отвечать разность этих потенциалов, т. е. $0,76 - 0,40 = 0,36$ вольт.

Электровозбудительная сила изображенного на рис. 37 гальванического элемента будет равна 0,36 вольт.

Теперь электроны здесь будут идти по проволоке из палочки цинка в палочку кадмия.

Равновесие:



будет при этом нарушаться следующим образом.

В палочке кадмия будет увеличиваться концентрация электронов. Это повлечет за собой процесс соединения их с ионами Cd^{++} с образованием атомов кадмия.

Происходящее же от этого уменьшение концентрации Cd^{++} -ионов заставит ионы $\text{Cd}^{++} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ разлагаться по уравнению справа налево на молекулы воды и ионы Cd^{++} ; последние будут при входе в палочку кадмия встречаться и соединяться с электронами, и на палочке кадмия будет отлагаться новый его слой.

Будет идти процесс выделения кадмия из раствора.

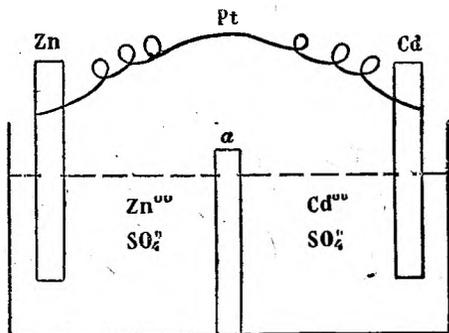
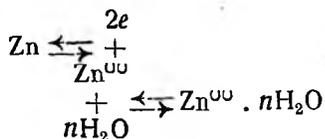


Рис. 37.

По мере того, как из цинковой палочки будут уходить (в палочку кадмия) электроны, равновесие:



будет также нарушаться.

Уменьшение концентрации электронов в палочке цинка повлечет за собой процесс разложения атомов цинка на ионы и электроны. Происходящее же от этого увеличение концентрации Zn^{++} -ионов поведет к увеличению в растворе $\text{Zn}^{++} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ионов путем соединения первых (Zn^{++}) с молекулами воды.

В раствор будут переходить ионы цинка. Будет идти процесс растворения цинка.

Кадмий будет выделяться из раствора, цинк будет растворяться, т. е. в гальваническом элементе будет идти процесс превращения ионов кадмия в его атомы и атомов цинка в его ионы:



Это будет процесс перехода электронов от атомов цинка к ионам кадмия.

Когда мы просто опускаем палочку цинка в раствор ионов кадмия (в раствор его соли) или в раствор смеси его ионов и ионов цинка (раствор смеси их солей), то электроны от атомов цинка бегут во все стороны к ионам кадмия, превращая их в атомы кадмия, которые и осаждаются в виде слоя металлического кадмия на палочке цинка.

Если же мы не будем опускать палочку цинка непосредственно в раствор ионов кадмия, но отделим ее от этого раствора (как в нашем гальваническом элементе) пористой перегородкой и раствором ионов цинка и соединим ее платиновой проволокой с палочкой кадмия (погруженной в раствор своих ионов), то электроны цинка все вместе, от всех вместе взятых атомов цинка, побегут по проволоке к ионам кадмия.

Такое расположение процесса дает нам возможность пользоваться для той или иной цели потоком электронов (электрическим током), состоящим из массы малых потоков электронов, без такого расположения пробегающих в жидкости от палочки цинка к ионам кадмия по всевозможным направлениям. В гальваническом элементе мы суммируем эти потоки и получаем один общий достаточно мощный для наших целей поток электронов (см. Общую часть, стр. 85).

Для того, чтобы использовать энергию электронов данной реакции, мы располагаем в гальваническом элементе процесс наш так, чтобы получилось химическое действие на расстоянии: цинк, не погруженный непосредственно в раствор кадмиевых ионов — на расстоянии выделяет кадмий из раствора.

Этот процесс в гальваническом элементе становится понятным во всех своих деталях только с точки зрения электронно-ионной теории.

В процессе нашего гальванического элемента цинк вытесняет из раствора кадмий. Потенциал цинка ($-0,76$) больше потенциала кадмия ($-0,40$).

Напряжение электронов цинка, следовательно, больше напряжения электронов кадмия. Поэтому электроны атомов цинка переходят к ионам кадмия, как при непосредственном погружении первого в раствор вторых, так и в гальваническом элементе.

Очевидно, что мерой разности «сил сродства» процесса «вытеснения» кадмия цинком, или процесса перехода электронов от атомов цинка к ионам кадмия, будет служить разность потенциалов цинка и кадмия ($0,76 - 0,40 = 0,36$) в вольтах.

Кроме того, ясно, что тот металл будет вытеснять другой из раствора соли последнего, потенциал которого (металл — раствор) больше, и соответственно больше напряжение его электронов (при погружении его в раствор его соли).

Напряжение электронов металла (выраженное в вольтах или других единицах) служит мерой его химической активности как металла.

Если мы опустим медную палочку в нормальный раствор медных ионов, то, как выше было указано, медь не пошлет свои ионы в раствор, наоборот, ионы меди из раствора перейдут в металл.

Если мы теперь устроим гальванический элемент:



Подобный цинк-кадмиевому, то по проволоке, соединяющей палочку цинка с палочкой меди, пойдет поток электронов от первой ко второй.

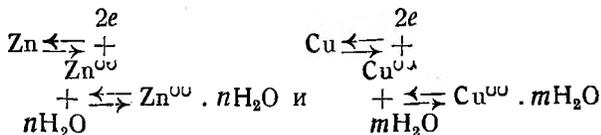
Напряжение электронов цинка, посылающее их по проволоке в медную палочку, пропорционально величине его потенциала $0,76$ вольт.

Всасывающая электроны сила положительно заряженной медной палочки пропорциональна величине ее потенциала $0,34$ вольт.

Поток электронов по соединительной проволоке идет под совокупным действием этих двух сил: $0,76 + 0,34 = 1,1$ вольт.

Электровозбудительная сила этого элемента (элемента Даниэля) равна $1,1$ вольт.

Когда в этом элементе по соединительной проволоке идет поток электронов от цинковой палочки в медную, то равновесия:



нарушаются так же, как в цинк-кадмиевом элементе. И здесь идет в элементе на расстоянии вытеснение цинком меди из раствора ее соли. Электроны от атомов цинка идут к ионам меди, превращая их в атомы последней, атомы же цинка переходят в его ионы. На

медном электроде медь выделяется из раствора, на цинковом — цинк переходит в раствор. Идет процесс:



И здесь (как в реакции вытеснения кадмия цинком) металл с меньшим потенциалом (медь) вытесняется металлом с большим потенциалом (цинком).

Металл с меньшим напряжением электронов вытесняется металлом с большим их напряжением.

И здесь мерой разности сил сродства процесса вытеснения меди цинком (или процесса перехода электронов атомов цинка к ионам меди) служит электровозбудительная сила элемента, составленного из этого процесса.

Очевидно, что вообще металл с большим напряжением электронов (с большим потенциалом металл — раствор) будет отдавать свои электроны ионам металла с меньшим напряжением электронов (будет вытеснять металл с меньшим потенциалом).

Напряжение электронов металла, опущенного в раствор своих ионов (потенциал металл — раствор), служит мерой его химической активности.

Если мы расположим металлы в ряд по уменьшающейся величине напряжения их электронов (по уменьшающейся величине их потенциалов металл — раствор), то каждый из металлов этого ряда будет отдавать свои электроны ионам следующих за ним металлов, и его ионы будут воспринимать электроны от атомов, предшествующих ему в этом ряду металлов (каждый из металлов будет вытесняться из раствора своей соли предшествующими ему в этом ряду металлами и сам будет вытеснять следующие за ним).

Ряд напряжений металлов

Li — Li ⁺ — 3,02	Fe — Fe ²⁺ — 0,43
K — K ⁺ — 2,92	Cd — Cd ²⁺ — 0,40
Ba — Ba ²⁺ — 2,80	Te — Te ⁺ — 0,33
Na — Na ⁺ — 2,71	Co — Co ²⁺ — 0,29
Sr — Sr ²⁺ — 2,70	Ni — Ni ²⁺ — 0,22
Ca — Ca ²⁺ — 2,50	Pb — Pb ²⁺ — 0,12
Mg — Mg ²⁺ — 1,55	Sn — Sn ²⁺ — 0,10
Mn — Mn ²⁺ — 1,04	Fe — Fe ³⁺ — 0,04
Zn — Zn ²⁺ — 0,76	H — H ⁺ + 0,00
Cr — Cr ³⁺ — 0,56	Sb — Sb ³⁺ + 0,25
Cr — Cr ⁶⁺ — 0,51	Bi — Bi ³⁺ + 0,28

As — As ³	+ 0,30	Ag — Ag ⁰	+ 0,80
Cu — Cu ⁰	+ 0,34	Hg ₂ — Hg ₂ ²	+ 0,80
Co — Co ²	+ 0,40	Hg — Hg ²	+ 0,86
Cu — Cu ¹	+ 0,51	Au — Au ⁰	+ 51,0

Разность потенциалов водород — раствор его ионов принята здесь равной нулю.

Потенциалы металлов, разлагающих воду при обыкновенной температуре, не могут быть определены непосредственно. Их можно вычислить, зная теплоту ионизации металла, т. е. теплоту перехода его атомов в состояние сольватов ионов.

Ряд напряжений является в то же время и рядом вытеснений.

Потенциалы металлоидов

Не только металлы, но и металлоиды, опущенные в раствор своих ионов должны обладать определенным потенциалом «по отношению к этому раствору ионов», характеризующим их способность переходить в состояние ионов.

Что касается металлов, то ясно из предыдущего, что способность переходить в состояние ионов больше у цинка, чем у кадмия, и у них обоих больше, чем у меди.

Раз потенциал цинка по отношению к раствору его ионов больше, чем потенциал кадмия, то значит и напряжение его электронов больше. Большее напряжение электронов означает большую диссоциацию атомов на ионы и электроны, а, следовательно, и большую способность посылать ионы в раствор. Она также измеряется величиной потенциала металл — раствор.

По обычной осмотической теории тока потенциалы металлоидов по существу то же, что и потенциалы металлов.

Представим себе платиновую пластинку, погруженную отчасти в насыщенный раствор хлора в нормальном растворе его ионов (например, K⁰Cl¹), отчасти в находившийся над раствором газообразный хлор.

При этом раствор получает отрицательный заряд, платина — положительный. На прежнем языке осмотической теории тока говорили: хлор здесь переходит в состояние ионов, ионы его заряжены отрицательно, поэтому получается отрицательный заряд раствора и положительный платины.

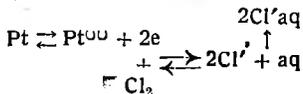
Хлор здесь, подобно металлу, обладающему положительной электролитической упругостью растворения, посылает свои ионы в раствор.

Но только ионы его обладают отрицательными зарядами, поэтому и раствор получает отрицательный заряд.

Было и здесь, как при металлах, совершенно непонятно, откуда атомы хлора получают заряд, чтобы перейти в ионы.

С электронно-ионной точки зрения все это понятно.

Атомы хлора, очевидно, соединяются с электронами платины:



За счет этого процесса и получаются ионы хлора, переходящие в раствор.

Платина же, естественно, заряжается положительно, так как из нее уходят электроны.

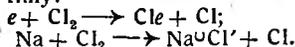
Пусть простого энергетического подсчета можно доказать, что под влиянием притяжения свободных электронов платины молекулы хлора должны распаться на атомы, и последние должны соединиться с электронами, образуя отрицательные ионы хлора.

Такие экзотермические⁽¹⁾ реакции, как:

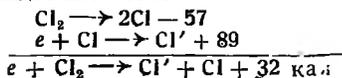


Не требуют активации; взаимодействие в таких случаях идет само по себе при каждом столкновении реагирующих частичек.

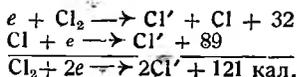
Реакция между молекулами хлора и свободными электронами платины принадлежит как раз к такому типу:



Она должна идти с выделением тепла:



Далее, еще легче пойдет соединение с электроном образовавшегося при этом процессе атома хлора (с выделением 89 кал); складывая два последних процесса, получим:

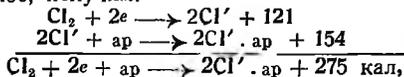


Подсчет этот показывает, что сродство электрона к атому хлора достаточно велико, чтобы преодолеть силу притяжения атомов последнего в его молекуле.

Далее, при гидратации ионов хлора выделяется значительное количество энергии:



Поэтому, образовавшиеся ионы хлора легко перейдут в раствор. Отсюда, сопоставляя все сказанное, получим:

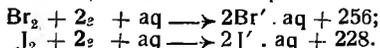


т. е. процесс взаимодействия молекул хлора со свободными электронами платины и молекулами воды, — процесс перехода молекул хлора в раствор в виде гидратов его отрицательных ионов, — должен идти легко.

Надо думать, что платина также пошлет свои ионы в раствор, так как в последнем нет соли платины (т. е. ее ионов).

Ясно, что ионов платины перейдет в раствор меньше, чем ионов хлора, так как раствор получает отрицательный заряд.

Подобно указанным выше, подсчеты для брома и иода дают:



Эти числа (275, 256 и 228) показывают, что стремление переходить в раствор в виде гидратов отрицательных ионов уменьшается при переходе от хлора через бром к иоду.

Если мы будем сравнивать в этом отношении хлор, бром и иод по их потенциалам $\left(\frac{Gd_2}{2} - Gd'\right)$, то разность потенциалов между пластинкой платины и раствором их ионов дает также сравнительную меру стремления их переходить в раствор в виде отрицательных ионов.

Измеренные таким путем потенциалы хлора, брома и иода по отношению к нормальному раствору их ионов имеют следующие величины:

Хлор газ — Cl'	+1,35
Бром жидкий — Br'	+1,08
Иод твердый — J'	+0,54

⁽¹⁾ Экзотермическими называются реакции, идущие с выделением тепла, эндотермическими — с поглощением.

Потенциал хлора больше; следовательно, стремление хлора переходить в раствор в виде ионов больше, чем у брома и иода, у брома меньше, чем у хлора, и больше, чем у иода. Значит, атомы хлора должны отнимать в растворе электроны у ионов брома и иода, атомы же брома должны отнимать их у ионов иода: хлор вытесняет бром и иод из растворов их соединений с металлами и водородом, бром вытесняется хлором и сам вытесняет иод.

Способы получения металлов и их соединений

Минералы, из которых добываются металлы, называются рудами. Металлы встречаются в природе в самородном состоянии и в виде своих соединений.

Учение о добычании металлов из их руд называется металлургией. Когда металлы встречаются в самородном состоянии, то добычание просто, так как металлы легко можно освободить от примеси горной породы выплавкой.

Оксиды «восстанавливают» тем или иным восстановителем.

Углекислые соли и сернистые металлы превращаются при нагревании в оксиды металлов, например:

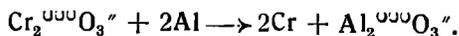


Последний процесс называют обжиганием.

Задача в дальнейшем сводится к восстановлению катиона металла оксида. Восстановителем может быть металл, легче при данных условиях отдающий свои электроны, чем металл восстанавливаемый. Таким восстановителем служит алюминий. Метод называется алюминотермией. Введен он Гольдшмидтом.

Так получают марганец, хром и некоторые другие металлы.

Процесс идет по уравнению, например, для хрома:

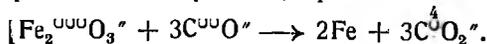


Оксид алюминия, как легкая, всплывает наверх, а расплавленный металл находится внизу.

Металл и оксид алюминия находятся в расплавленном состоянии, так как процесс идет так энергично, что температура повышается до 3 000°.

В большинстве случаев для восстановления оксидов применяют углерод и оксид его CO, которые могут при высоких температурах играть роль восстановителей.

Например, при доменном процессе, при выплавке чугуна:



Медь, свинец и другие получаются из их оксидов действием угля при высоких температурах.

Восстановление водородом в подобных случаях было бы невыгодным.

Восстановление может быть произведено и электролитическим путем, так называемым катодным восстановлением.

Здесь необходимо отметить два случая получения металлов. Один, когда полученный металл на воду действует, второй — нет.

К первому относится получение главным образом щелочных и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов.

В первом случае применяют электролиз расплавленных солей или других соединений ($\text{Na}^{\text{O}}\text{OH}'$), во втором — электролиз водных растворов солей.

Но иногда и в случае получения металлов, на воду не действующих, например, алюминия, оказывается более удобным применять электролиз расплавленных солей. В большинстве случаев для понижения точки плавления прибавляют еще другую соль.

Например, алюминий получают электролизом Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

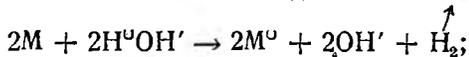
Металл, полученный тем или иным способом (для тех, которые на воду не действуют), очищается — рафинируется путем электролиза (см. при меди).

Во всех указанных случаях восстановления металлом, углем или окисью углерода или действием катода процесс сводится к одному и тому же: к приобретению ионами металла электронов.

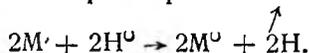
От металлов легко перейти к некоторым соединениям: окисям, гидроокисям и солям.

Окиси могут быть получены прямым сжиганием металлов на воздухе или в атмосфере кислорода.

Гидроокиси типичных металлов — действием металла на воду:

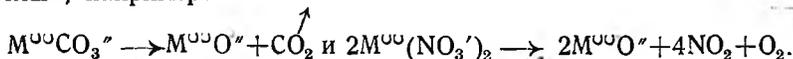


соли — действием металла на раствор кислот:



Все эти соединения можно получить и другими способами.

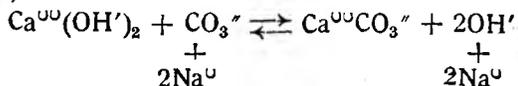
Окиси — прокаливанием непрочных солей: углекислых, азотно-кислых; например:



Так получают очень важную в технике негашеную известь $\text{Ca}^{\text{OO}}\text{O}''$ прокаливанием известняков $\text{Ca}^{\text{OO}}\text{CO}_3''$, $\text{Zn}^{\text{OO}}\text{O}''$ из ZnCO_3 и ряд других.

Гидроокиси металлов, на воду действующие, например, K, Na и другие, можно получить на катоде при электролизе их солей (см. общую часть и «Галоиды»), а также действием на соль, гидроокись металла которой хотим получить, другой гидроокисью.

Например,

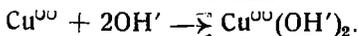


или простым растворением окиси в воде.

Например,



Или же в случае нерастворимой гидроокиси прямым соединением катиона соли с гидроокислами основания:



Образование солей сводится к соединению катиона металла с анионом соответствующей кислоты или соли.

Только в случае образования нерастворимых солей в результате подобного соединения сразу выпадает из раствора соль, а в случае растворимых — катионы и анионы, и молекулы соли, остаются в растворе и только после выпаривания соль выделяется в твердом виде.

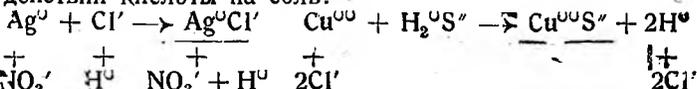
Это будет происходить при:

1) процессе нейтрализации:



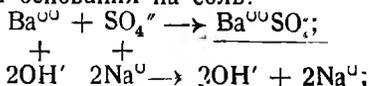
$\text{Na}^{\text{U}}\text{OH}$, $\text{H}^{\text{U}}\text{Cl}'$ и ряде других;

2) при действии кислоты на соль:

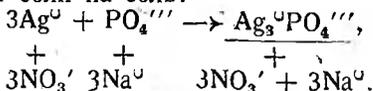


$\text{H}^{\text{U}}\text{SO}_4''$ на $\text{Na}^{\text{U}}\text{Cl}'$ и т. п.;

3) при действии основания на соль:



4) при действии соли на соль:

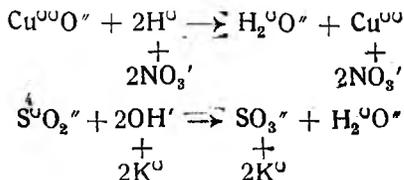


В случае выпадения соли в виде осадка задача получения ее очень проста. Достаточно слить раствор или отделить соль фильтрованием.

Выделение же соли, находящейся в растворе вместе с другой, может быть произведено, принимая во внимание их различную растворимость.

Например, смешаны растворы солей $\text{A}^{\text{U}}\text{B}'$ и $\text{C}^{\text{U}}\text{D}'$. В растворе находятся ионы: A^{U} , C^{U} , B' и D' . Из раствора при смешении (или при выпаривании) выпадает та комбинация катиона и аниона, которая наименее растворима, положим $\text{C}^{\text{U}}\text{B}'$;

5) при действии основного окисла на кислоту и кислотного на гидроокись:

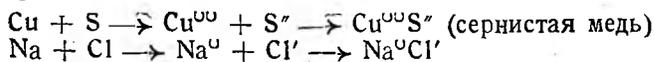


и здесь, как и в предыдущих случаях, катион соединяется с анионом (после того как ионы водорода кислоты дают с ионами кислорода окисла воду в первом случае или ионы кислорода гидроксолов с кислотными окислами дают анионы соли и воду — во втором).

Таковы в общем методы получения солей из растворов.

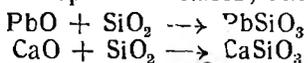
Нужно прибавить еще два случая, когда образование солей происходит не в растворе.

Первый — непосредственное соединение металла с металлоидом. Например:



И здесь, как показывает уравнение, процесс образования солей сводится, в конечном счете, к соединению катиона и аниона.

Второй — сплавление кислотного и основного окислов. Например, при получении некоторых силикатов, солей кремневой кислоты:



Металлические растворы и металлические сплавы

Смеси расплавленных металлов или жидкие металлические смеси сходны со смесями неметаллических жидкостей. Так, например, свинец и олово смешиваются в расплавленном состоянии во всех отношениях, как вода со спиртом; расплавленные же свинец и цинк ведут себя как две несмешивающиеся жидкости, например: эфир и вода. Точно так же, как последние, расплавленные свинец и цинк лишь очень немного растворимы один в другом и, будучи смешаны, разделяются на два слоя.

При постепенном затвердевании жидкой металлической смеси выделяется в твердом виде сначала один из компонентов.

Например, если взять смесь небольшого количества расплавленного свинца с большим расплавленным оловом, положим 10 вес. ч. Pb и 90 вес. ч. Sn, т. е. разбавленный раствор свинца в олове, то при охлаждении выделяются сначала кристаллы олова, подобно тому как при охлаждении разбавленного раствора какой-нибудь соли в воде выпадают кристаллы льда.

Если мы будем постепенно охлаждать насыщенный раствор соли, то будут выпадать сначала кристаллы соли.

Точно также если мы будем постепенно охлаждать концентрированный раствор свинца в расплавленном олове (например, смесь из 60 ч. Pb и 40 ч. Sn), то сначала будут выделяться кристаллы свинца.

Определив понижение точки замерзания воды для разбавленного водного раствора, например, сахара, мы можем вычислить молекулярный вес растворенного вещества.

Точно так же, как точка замерзания воды при растворении в последней сахара, понижается точка затвердевания расплавленного олова при растворении в нем свинца.

Определив понижение точки затвердевания олова для разбавленного оловянного раствора свинца, мы можем вычислить молекулярный вес последнего по тому же правилу, что и для разбавленных водных растворов (см. главу об осмотическом давлении, понижении точки замерзания и т. д.).

Оказалось между прочим, что растворенный в расплавленном олове свинец находится там в виде отдельных атомов.

Вообще, как показали подобные определения молекулярного веса, металлы в разбавленных металлических растворах большей частью существуют в виде отдельных атомов.

Затвердевший металлический плав называют сплавом. Сплавы представляют собой иногда механические смеси кристаллов металлов или механические смеси кристаллов соединений этих металлов друг с другом, либо механические смеси кристаллов металлов с кристаллами их соединений, либо же образуют смешанные кристаллы — твердые растворы, или различные комбинации указанных случаев.

Примечание. Изоморфные соли (см. выше) обладают способностью образовывать *смешанные кристаллы*. В каждом из таких кристаллов обе соли могут быть в любых отношениях. Кристалл, образовавшийся в растворе одной соли, продолжает расти, сохраняя свою форму, в растворе соли, изоморфной первой.

Например, кристалл алюминиевых квасцов $KAl^{\text{III}}(SO_4^{\text{II}})_2 \cdot 12H_2O^{\text{II}}$ растет, не меняя формы, в растворе хромовых квасцов $Na^{\text{VI}}Cr^{\text{VI}}(SO_4^{\text{II}})_2 \cdot 12H_2O^{\text{II}}$.

Одинаково зарядные ионы K^{I} и Na^{I} , Al^{III} и Cr^{VI} замещают друг друга в кристаллической решетке, не меняя формы здания кристалла. Из раствора, содержащего обе эти двойные соли, выделяются смешанные кристаллы; в каждом из таких кристаллов находятся одновременно ионы K^{I} , Na^{I} , Al^{III} и Cr^{VI} , причем ионы K^{I} и Na^{I} могут в любых отношениях замещать друг друга в кристалле, также и ионы Al^{III} и Cr^{VI} .

Существуют металлы, которые смешиваются друг с другом во всех отношениях и в жидком, и в твердом состоянии. При затвердевании такого металлического раствора получаются изоморфные кристаллы, кристаллическая решетка которых состоит из сидящих попеременно друг возле друга ионов обоих металлов (если сплав из двух металлов). Такой сплав называют твердым раствором металлов.

Определить природу сплава можно путем микроскопического изучения шлифов или протравленных плоскостей, рентгеновских снимков, а также путем изучения кривых плавкости: кривые охлаждения металлических растворов с различными отношениями составляющих их металлов дают возможность точно определить температуру начала кристаллизации и следить количественно за всеми изменениями при остывании и затвердевании этих растворов. Этот способ называют *термическим анализом*. Изучены таким путем главным образом сплавы, состоящие из двух металлов.

Для определения кривой плавкости двух веществ: двух металлов, двух солей или, например, такой пары веществ как вода и перекись водорода и т. п., берут сначала одно из них и определяют его точку плавления (или, что то же, точку затвердевания; например, 0° точка плавления или точка замерзания воды). Затем прибавляют к нему все увеличивающиеся количества второго вещества и для каждой смеси определяют точку плавления.

Полученные точки наносят на систему прямоугольных координат, откладывая по оси абсцисс состав, по оси ординат — температуру веществ.

Температура плавления каждого из взятых веществ понижается от прибавления к нему другого вещества, как от прибавления сахара понижается точка

плавления льда (или точка замерзания воды,—см. главу об осмотическом давлении).

Соединив нанесенные точки, получим кривую, по которой можно судить, будет ли сплав представлять собой механическую смесь, твердый раствор, химические соединения или смесь всех их.

Чтобы иметь некоторое понятие о такого рода анализе сплавов, разберем несколько примеров.

Сначала необходимо вкратце остановиться на отношениях, наблюдаемых при охлаждении растворов солей в воде.

Точка замерзания воды 0° . На диаграмме, показанной на рис. 38, это точка *A*. Точка замерзания 5% раствора хлористого аммония NH_4Cl будет ниже 0° , приблизительно около -2° . На нашей диаграмме она обозначена точкой *B*. На кривой

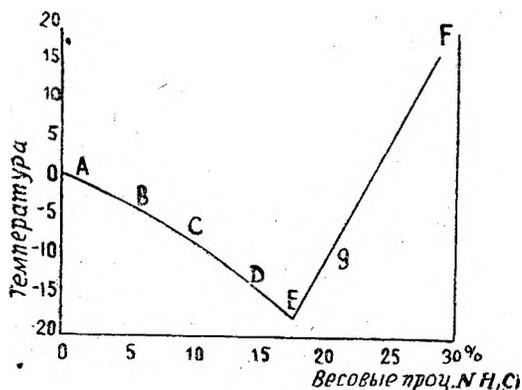


Рис. 38.

AB, в промежутке между *A* и *B* лежит ряд точек, отвечающих точкам замерзания растворов с меньшим 5% содержанием хлористого аммония. При охлаждении воды до 0° выделяются кристаллы льда. При 0° существуют друг возле друга лед и вода. При охлаждении 5% раствора NH_4Cl из него при -2° начинают выделяться кристаллы тоже льда. 10% раствор выделяет лед лишь при -6° , 14% раствор при -10° . Т. е. при увеличении концентрации NH_4Cl точка замерзания все понижается. Однако, если мы возьмем 20% раствор, то выделение кристаллов будет

наблюдаться тоже при -10° , как и 14% раствора, только здесь из 20% раствора будет при -10° выделяться не лед, но кристаллы хлористого аммония. $22,5\%$ раствор NH_4Cl будет выделять кристаллы при 0° и опять также не лед, но кристаллы NH_4Cl . Соединив ряд точек от *A* до *D*, отвечающих температурам выделения льда различными растворами NH_4Cl кривой *AD*. Соединим также ряд точек между *G* и *F*, отвечающих температурам выделения NH_4Cl из его насыщенных растворов. Продолжим кривые до пересечения их в точке *E*. Эта точка отвечает $18,5\%$ раствору.

Из такого раствора кристаллы начинают выделяться при -15° ; здесь это будет механическая смесь кристаллов льда и кристаллов хлористого аммония. Выходит, следовательно, так, что не всегда дальнейшее прибавление соли вызывает дальнейшее понижение точки замерзания. За известным пределом начинается повышение ее. Пока наблюдается понижение — из раствора выделяется лед, когда начинается повышение — начинают выделяться только кристаллы растворенного вещества. Из раствора с наинизшей точкой замерзания выделяются одновременно кристаллы льда и растворенного вещества в тех же количественных отношениях, в каких они были в растворе.

Такие отношения наблюдаются и такая кривая получается, если данная пара — растворитель и растворенное вещество — не образуют между собой определенных соединений, например, кристаллогидратов солей.

Если мы будем все время понижать температуру разбавленного водного раствора NH_4Cl , то все время будет выделяться лед, раствор будет становиться концентрированнее, точка замерзания будет понижаться, при дальнейшем охлаждении лед будет выделяться дальше, раствор становится концентрированнее и т. д. Наконец, при некоторой температуре должен получиться насыщенный раствор NH_4Cl : при дальнейшем охлаждении, на ряду со льдом, должны выделяться и кристаллы хлористого аммония. Все точки кривой *AE* (влево

от E) отвечают температурам, при которых находятся друг возле друга, в равновесии друг с другом: лед, раствор и насыщенный пар раствора (в точке A : лед, вода и ее пар). В точке E , где выпадают одновременно и лед, и NH_4Cl , находятся друг возле друга в равновесии: раствор, лед, NH_4Cl — кристаллы и насыщенный пар раствора. Эту точку E , при которой жидкая часть системы из двух компонентов находится в равновесии с кристаллами обоих и температура которой ниже точки плавления обоих компонентов, называют *эвтектической точкой*.

Выкристаллизовывающуюся в этой точке смесь называют *эвтектической смесью* или *эвтектикой*.

Если мы заранее приготовим раствор состава, отвечающего эвтектической точке, то он будет целиком замерзать при температуре этой точки, будет вести себя в этом отношении как химическое соединение, хотя и представляет собой в твердом виде механическую смесь кристаллов обоих компонентов.

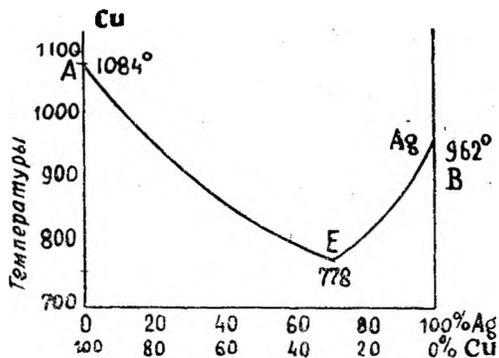


Рис. 39.

Кривая FGE выражает зависимость растворимости NH_4Cl от температуры. Если мы возьмем насыщенный при $+20^\circ$ раствор его (точка F диаграммы) и начнем охлаждать, то начнут выпадать кристаллы NH_4Cl . При дальнейшем охлаждении это выделение будет продолжаться. Кривая FGE соединяет ряд температурных точек, при которых находятся в равновесии кристаллы NH_4Cl с насыщенными при этих температурах его растворами.

Охлаждение растворов приводит, в конце концов, и здесь, как в случае равновесий: лед — ненасыщенный раствор NH_4Cl , в точку E , где одновременно с кристаллами хлористого аммония выделяются кристаллы льда.

Совершенно те же отношения, что у раствора хлористого аммония (или другой соли, не дающей кристаллогидратов), наблюдаются у сплавов меди с серебром, — металлов, которые в расплавленном состоянии хорошо смешиваются и не образуют между собой определенных соединений и смешанных кристаллов (твердых растворов).

Медь плавится при 1084° . Сплав меди с 10% серебра плавится при 1020° (см. рис. 39). Сплав с 20% Ag — при 970° и т. д.; по мере прибавления серебра точка плавления меди все более и более понижается.

Соединяя нанесенные на систему координат точки плавления этих сплавов, мы получим кривую AE . При затвердевании таких сплавов сначала начинает выделяться медь (растворитель). Каждая точка кривой AE отвечает температуре плавления сплава определенного состава, при которой находятся в равновесии металлический раствор серебра в меди с кристаллами растворителя — меди.

Серебро плавится при 962° . Прибавляя к нему медь, мы понижаем его точку плавления, получаем ряд сплавов, плавящихся при температурах ниже 962° , лежащих между 962° и 778° на кривой BE . Точки ее — это температуры. при

которых находятся в равновесии металлические растворы меди в серебре с кристаллами растворителя — серебра.

Сплав, отвечающий точке *E*, плавится при наименьшей точке 778°.

Охлаждая тот или иной металлический раствор (серебра в меди), отвечающий точкам кривой *AE*, мы получаем выпадение кристаллов меди, концентрирование раствора, дальнейшее выпадение меди и т. п., пока не получим насыщенного раствора серебра в меди, из которого будут выделяться наряду с кристаллами растворителя — меди и кристаллы растворенного — серебра. То же самое получится при охлаждении растворов (меди в серебре), отвечающих точкам кривой *BE*.

E — здесь тоже эвтектическая точка. Это точка, в которой оба, и серебро и медь, являются и растворителем и растворенным.

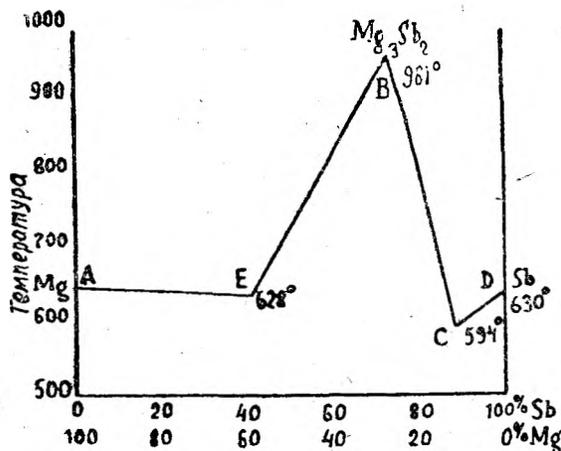


Рис. 40.

Перелом кривой *AEB* в точке *E* отвечает перемене ролей меди и серебра. Слева от точки *E* медь — растворитель, справа — серебро.

При переходе через точку *E* меняются местами растворитель и растворенное. Если мы, следовательно, будем постепенно прибавлять к меди все большие и большие количества серебра, то получим сначала ряд точек, лежащих все ниже и ниже точки плавления меди, а затем ряд точек, лежащих все выше и выше, пока при 100% Ag не получим точки плавления чистого серебра.

Получится кривая, изображенная на рис. 39, с одной эвтектической точкой, отвечающей сплаву с наименьшей точкой плавления. Эта кривая скажет нам, что медь и серебро не дают определенных соединений друг с другом или смешанных кристаллов, что сплавы серебра и меди представляют собой механические смеси кристаллов обоих компонентов.

Иного рода кривые получают для сплавов двух металлов, образующих друг с другом хотя бы одно определенное соединение, например, для сплавов магния и сурьмы (рис. 40).

Магний и сурьма образуют определенное химическое соединение Mg_3Sb_2 ; магний, сурьма и это соединение в расплавленном состоянии растворяются друг в друге. Определяя точки плавления металлических растворов Mg_3Sb_2 в магнии, мы получим кривую *AE*. Из сплавов, отвечающих этой кривой, при затвердении будут сначала выделяться кристаллы растворителя — магния. Определим теперь точку плавления Mg_3Sb_2 .

Она равна 961°. На нашей диаграмме это точка *B*. Мы ее получим, восстановив перпендикуляр к оси абсцисс в той ее точке, которая отвечает составу Mg_3Sb_2 (23% Mg и 77% Sb), и отложив на нем температуру 961°.

Будем прибавлять затем к расплавленному соединению Mg_3Sb_2 магний. Получим растворы последнего в Mg_3Sb_2 .

При их затвердевании сначала выделяются кристаллы растворителя — Mg_3Sb_2 . Точки плавления этих растворов будут лежать на линии BE .

Точке пересечения AE и EB — точке E — отвечает сплав с наименьшей точкой плавления из ряда сплавов Mg с Mg_3Sb_2 . При его затвердевании выделяются одновременно кристаллы магния и кристаллы Mg_3Sb_2 — их механическая смесь

в тех же количественных отношениях, в каких эти вещества находятся в жидком сплаве — металлическом растворе. Точка E — эвтектическая точка для пары: магний — Mg_3Sb_2 .

Если мы будем прибавлять к расплавленному Mg_3Sb_2 сурьму, то получим ряд растворов последней в первом. При их затвердевании сначала также будут выделяться кристаллы растворителя — Mg_3Sb_2 .

Точки плавления этих растворов лежат на линии BC .

Прибавление к расплавленной сурьме соединения Mg_3Sb_2 даст также ряд сплавов, точки плавления которых находятся на линии CD . Растворителем здесь является сурьма. Точка C — эвтектическая точка для пары: Mg_3Sb_2 — сурьма. При затвердевании сплава, отвечающего по составу этой точке, выделяются одновременно кристаллы Mg_3Sb_2 и кристаллы сурьмы, их механическая смесь — их эвтектика.

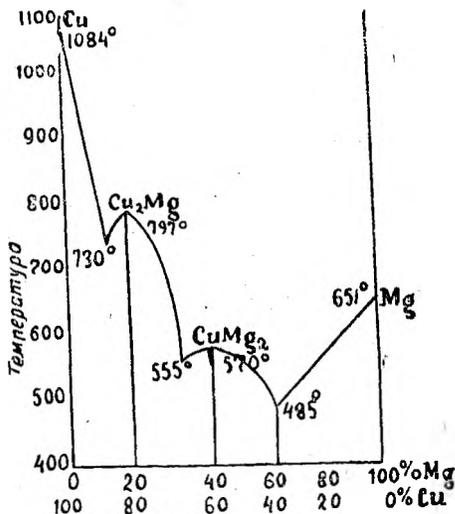


Рис. 41.

Поведем опыт иначе. Будем к расплавленному магнию прибавлять все увеличивающиеся количества сурьмы и определять точки плавления полученных сплавов. Прибавленная сурьма будет соединяться с магнием, образуя Mg_3Sb_2 , и этот последний — растворяться в расплавленном магнии и понижать его точку плавления. Получится прежний ряд сплавов, с точками плавления на AE , сплав — эвтектика (точка E), ряд сплавов с точками плавления на EB , а затем сплавы кривой BCD .

Полученная кривая $AEB\bar{C}D$ укажет нам на существование определенного химического соединения Mg_3Sb_2 , отвечающего максимуму этой кривой. Состав его мы прочтем на оси абсцисс в точке e , куда упрется перпендикуляр, опущенный на нее из максимума.

Кривая $AEB\bar{C}D$ скажет нам, что только один из сплавов магния и сурьмы представляет собой определенное химическое соединение (состав Mg_3Sb_2).

Все остальные — механические смеси кристаллов магния с кристаллами этого соединения и кристаллов последнего с кристаллами сурьмы.

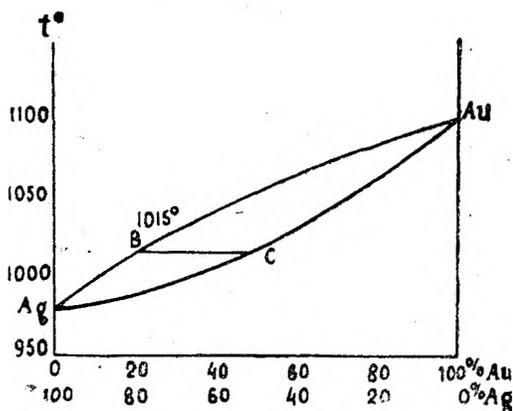
В случае, если два металла образуют несколько соединений друг с другом, на кривой плавкости будет столько же максимумов.

Например, медь и магний образуют два соединения друг с другом: Cu_2Mg с точкой плавления 797° и $CuMg_2$ с точкой плавления 570°.

На рис. 41 этим сплавам-соединениям отвечают два максимума. Кроме этих двух сплавов, являющихся определенными соединениями, все остальные — механические смеси: кристаллов меди с кристаллами Cu_2Mg , кристаллов этого соединения с кристаллами $CuMg_2$, и кристаллов последнего с кристаллами магния. Бывает, что два металла, как, например, серебро и золото, смешиваются друг с другом во всех отношениях и в жидком и в твердом состоянии, другими словами

образуют смешанные кристаллы, — твердые растворы (см. выше). При этом получается диаграмма, показанная на рис. 42. Здесь нет ни максимумов, ни эвтектических точек.

Верхняя кривая называется кривой начала кристаллизации, нижняя — кривой конца выделения смешанных кристаллов.



4.

Подробно останавливаться на подобных диаграммах в нашем курсе мы не можем. Приведенных примеров достаточно, чтобы дать понятие об анализе сплавов при помощи изучения кривых плавкости.

Металлы растворяются в ртути. При этом получают металлические растворы и сплавы металлов со ртутью (см. при щелочных металлах).

ГЛАВА XIII

АТОМНЫЕ ОБЪЕМЫ И ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ ИОНОВ И АТОМОВ

Предположим, что d граммов некоторого простого вещества в твердом состоянии занимают объем, равный 1 см^3 .

Тогда 1 г его будет занимать объем, равный $1/d \text{ см}^3$.

Количество же граммов A , равное его атомному весу в граммах, будет занимать объем $A/d \text{ см}^3$.

Это будет объем грамм-атома в кубических сантиметрах (для жидкого или твердого состояния), — грамм-атомный объем. Его называют просто *атомным объемом*.

Он равен атомному весу, деленному на удельный вес в твердом или жидком состоянии.

Обозначим атомный объем через v . Разделим его на число атомов, содержащихся в грамм-атомном весе: $6,06 \times 10^{23}$. Тогда мы получим объем, приходящийся в кристалле на один атом.

Извлекая из него кубический корень, мы получаем величину, которая приблизительно соответствует расстоянию между центрами

двух соседних атомов в кристалле:

$$\sqrt[3]{6,06 \times 10^{23}}$$

Рентгенографический анализ кристаллов дает возможность вычислить величину расстояния между центрами соседних ионов или атомов и величины их радиусов.

Представим себе два иона одинакового диаметра.

Допустим, что они в кристалле соприкасаются друг с другом своими отрицательными оболочками. Тогда радиус каждого из них равен половине расстояния между их центрами.

В действительности «истинный» радиус каждого из этих ионов, определяемый геометрическими размерами электронных орбит в наружной группе отрицательной оболочки иона, меньше половины расстояния между их центрами, — их «кажущегося» (эффективного) радиуса.

Радиусы ионов F' и O' были еще в 1923 г. определены из оптических данных. Пользуясь их величинами, можно следующим образом вычислять эффективные радиусы ионов в кристаллах. Измерим рентгенографически расстояние между центрами ионов Na^+ и F' в кристалле фтористого натрия Na^+F' . Оно равно 2,31 ангстрема. Вычитая отсюда величину радиуса F' , мы получим величину радиуса иона натрия: $2,31 - 1,33 = 0,98$. Измерив теперь расстояние между центрами ионов в кристалле хлористого натрия и вычитая из него радиус иона натрия, получим величину радиуса иона хлора: $2,79 - 0,98 = 1,81$ и т. д.

Эффективный радиус атома натрия в твердом состоянии равен, конечно, половине расстояния между центрами атомов (или ионов) его кристалла. То же и для других простых веществ (металлов и металлоидов). Эффективный радиус атома натрия в твердом состоянии, вычисленный таким путем из рентгенографических измерений, равен 1,86. Он в 1,9 раза больше радиуса иона натрия в твердом состоянии.

Величины эффективных радиусов, полученные путем рентгенографического исследования кристаллов, в большинстве случаев очень близки к величинам половин расстояний между центрами двух соседних атомов или ионов, вычисленным из «атомных объемов». В следующей таблице сопоставлены те и другие.

	Na	K	Mg	Ca	C	Pb	S	
Эффективный радиус ⁽¹⁾	1,86	2,23	1,62	2,21	0,77	1,75	1,04	1,07
Половина расстояния между центрами двух соседних атомов, вычисленных из атомных объемов	1,70	2,10	1,43	1,75	0,90 алмаз 1,00 графит	1,58	1,49	1,63

(1) Величины эффективных радиусов взяты из работы Гольдшмидта, см. выше. Для вычисления по атомным объемам, величины последних взяты из «Chemiker Kalender» 1930 г.

Еще об определении атомных весов. Закон Дюлонга и Пти

Умножая величину атомного веса элемента на теплоемкость его в твердом состоянии, мы получаем приблизительно одну и ту же величину, как это видно из следующей таблицы:

Элемент	Атомный вес A	Теплоемкость C	Произведение атомн. веса на теплоемкость (кал.)
Натрий	23	0,29	6,7
Магний	24,32	0,248	6,0
Кальций	40,07	0,149	6,0
Железо	55,84	0,111	6,1
Фосфор (красный)	31,02	0,21	6,5
Цинк	65,38	0,093	6,1
Бром (твердый)	79,92	0,0705	5,6
Золото	197,2	0,0312	6,2
Ртуть	200,61	0,0329	6,6

Отсюда можно сделать вывод, что произведение из атомного веса A на теплоемкость (в твердом состоянии) C есть величина постоянная. В среднем это произведение равно 6,4 кал:

$$A \cdot C = 6,4.$$

Закон этот открыт учеными Дюлонгом и Пти (в 1819 г.).

Пользуясь этим законом, можно вычислить величину атомного веса элемента, если определена его теплоемкость.

Анализируя различные соединения, например, цинка, мы находим его эквивалентный вес, т. е. то его весовое количество, которым он соединяется или замещает одну весовую часть водорода.

Так, анализируя хлористый цинк, мы узнаем, что на 35,46 вес. ч. хлора (его атомный вес) приходится 32,69 вес. ч. цинка. Чтобы узнать, будет ли эта величина атомным весом цинка, мы должны определить плотность пара различных летучих его соединений и вычислить их молекулярные веса и весовые количества цинка, входящие в эти молекулярные веса.

Наименьшее из весовых количеств цинка, входящее в молекулярные веса его соединений, и будет его атомным весом.

Но, если цинк не дает соединений, превращающихся в парообразное состояние, то мы не можем сделать такое вычисление и не будем знать, равен ли атомный вес цинка 32,69 или же $32,69 \times 2 = 65,38$ или вообще какому-нибудь кратному 32,69.

Тут нам приходит на помощь закон Дюлонга и Пти:

$$A \cdot C = 6,4.$$

Теплоемкость цинка $C = 0,0093$. Отсюда:

$$A \times 0,0093 = 6,4$$

и

$$A = \frac{6,4}{0,0093} = 68,8,$$

т. е. атомный вес цинка должен быть величиной около 68,8; к этой величине ближе всего подходит $32,69 \times 2 = 65,38$; значит, эта последняя величина и есть атомный вес цинка, а так как при соединении с хлором одному атомному весу последнего эквивалентны $\frac{65,38}{2}$ вес. ч.

цинка, т. е. половина атомного его веса, то цинк — двувалентный элемент.

Закон Дюлонга и Пти можно выразить в такой форме.

При нагревании 1 г железа на 1° нужно затратить 0,11 кал. тепла; при нагревании же на 1° 55,84 его граммов, т. е. его атомного веса в граммах или его грамм-атомного веса, нужно в 56 раз больше тепла!

$$55,84 \times 0,11 = 6,1.$$

$$A \cdot C = 6,13$$

То же и для других элементов. Все эти произведения приблизительно равны. Значит, количество тепла, необходимое для нагревания на 1° грамм-атомного количества какого-нибудь элемента, есть одна и та же величина для всех элементов. Это будет теплоемкость атома.

Следовательно, *теплоемкость атома* (или количество тепла, необходимое для нагревания атомного веса какого-нибудь элемента на 1°) для *всех элементов одна* и та же, или, как говорят, *теплоемкость атома есть величина постоянная*.

Следует отметить, что для многих элементов отклонения от закона Дюлонга и Пти доходят до 10%.

Очень большие отклонения наблюдаются у некоторых элементов, обладающих небольшими величинами атомных весов. Например, атомная теплоемкость углерода равна всего 1,9, бора — 2,8, бериллия — 3,7, кремния — 4,6.

Но теплоемкость зависит от температуры. С повышением последней она растет. Для указанных четырех элементов теплоемкость постепенно с повышением температуры приближается к нормальной величине. Так, для алмаза при температуре 985° атомная теплоемкость равна уже 5,5, для графита при этой же температуре равна 5,6, для бора при 400° равна 6,4, для кремния при 232° она равна 5,74.

Эйнштейн дал теоретический вывод закона Дюлонга и Пти, основанный на теории квант Планка.

По этой теории источниками лучистой энергии служат осцилляторы, т. е. колеблющиеся электроны или ионы. Они не поглощают и не испускают лучистой энергии непрерывной струей; испускание и поглощение энергии происходит скачками, отдельными порциями, «квантами». Тело может и излучать, и поглощать энергию лишь в количествах, целых кратных величине $E = h\nu$ (кванту энергии),

где ν — число колебаний осциллятора, а h — некоторая универсальная постоянная (см. дальше).

Она размера той величины, которая в механике называется «действием» и которая выражается как произведение энергии (или работы) на время. Поэтому Планк назвал постоянную h «квантом действия», h равна $6,54 \cdot 10^{-27}$ эрг-сек.

Кладя в основу теории квант Планка, Эйнштейн дал формулу, выражающую зависимость атомной теплоемкости от температуры и «собственных» колебаний (ν) данного вещества, — колебаний его тепловых вибраторов:

$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}$$

В этой формуле R — постоянная газового закона; $\beta = \frac{Nh}{K}$, где N — число Авогадро, т. е. число молекул в граммолекуле $6,06 \cdot 10^{23}$. Постоянная $K = R \cdot N$, т. е. представляет собой как бы газовую постоянную, отнесенную к одной отдельной молекуле или к одному отдельному атому (в случае одноатомных газов).

Из формулы видно, что C (атомная теплоемкость) оказывается вполне определенной функцией температуры.

При высокой температуре T величина C_v стремится к пределу $3R = 5,95$ м. кал, т. е. к числу закона Дюлонга и Пти. При очень низких температурах она стремится к нулю.

Формула Эйнштейна в приведенном выше виде подходит для металлов. О формулах для других веществ, равно как и о более согласующихся количественно с опытом формулах Нернста и Линдемана и Дебая, мы здесь не будем упоминать. Формулы Эйнштейна достаточны для представления о теоретическом выводе закона Дюлонга и Пти.

В заключение приводим для Al, Са и С (алмаза) изменения их теплоемкостей с температурой, как подтверждающие выводы из упомянутых формул.

Элементы	Атомный вес	Температура	Удельная теплоемкость	Атомная теплоемкость
Алюминий	26,97	—254°	0,0024	0,065
		—136°	0,1465	3,95
		0°	0,2096	5,65
		+100°	0,2227	6,01
		+283°	0,2391	6,45
Кальций	40,07	—252°	0,0127	0,509
		—110°	0,146	5,85
		0—+100°	0,149	5,97
Алмаз	12	до —230°	0,00	0,00
		— 41°	0,072	0,86
		+206°	0,273	3,28
		+607°	0,441	5,29

Понятие об определении атомных весов при помощи спектров масс

В настоящее время существует весьма точный метод определения атомных весов; этот метод основан на совместном действии электрического и магнитного полей на поток положительных ионов. Как показал Дж. Томсон, под их действием

поток этот определенным образом отклоняется от своего пути. Зная это отклонение, можно вычислить отношение массы иона к его заряду и отношение между массами различных положительных ионов.

На этом принципе основано определение атомных весов по методу спектроскопии масс Астона. «Исследуемый элемент в газообразном виде подвергается в эвакуированной разрядной трубке действию высокого напряжения, благодаря чему образуются его ионы, — положительно заряженные атомы и молекулы. Последние притягиваются катодом и, пройдя сквозь проделанные в последнем каналы, образуют в закатодном пространстве так называемые каналовые лучи».

Лучи эти подвергают отклонению сначала в электрическом, затем в магнитном поле, расположенном так, чтобы направление отклонения было противоположно направлению силы электрического поля. После этого лучи падают на фотографическую пластинку.

В приборе Астона—«массовом спектрографе» все частички, обладающие одной и той же величиной отношения заряда к массе $e:m$, попадают на одно и то же место фотографической пластинки. Частички той же массы m , но с двойным зарядом $2e$, попадают на другое место. На это же место попадут частички с зарядом e и массой $m/2$.

Таким путем получают на фотографической пластинке отпечатки «спектров масс». Каждому значению $e:m$ соответствует определенная линия этого спектра. Это устанавливается путем сравнения с соседними линиями атомов и молекул, массы которых известны, например, С, СО, СО₂, О₂ и т. д. Точность метода достигает сотых долей процента (Г. Гевеши и Ф. Панэт, стр. 128).

Щелочные металлы

Сравнительная таблица свойств щелочных металлов

	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий															
Химические знаки	Li	Na	K	Rb	Cs															
Атомный вес	6,94	23	39,1	85,5	132,8															
Удельный вес	0,53	0,97	0,86	1,5	1,87															
Температура плавления	180°	97,7°	63,5°	38,5°	28,5°															
Температура кипения	> 1400°	880°	762°	—	670°															
Схемы строения атомов	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>ядро</td><td>2</td><td>1</td></tr></table>	ядро	2	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>ядро</td><td>10</td><td>1</td></tr></table>	ядро	10	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>ядро</td><td>18</td><td>1</td></tr></table>	ядро	18	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>ядро</td><td>36</td><td>1</td></tr></table>	ядро	36	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>ядро</td><td>54</td><td>1</td></tr></table>	ядро	54	1
ядро	2	1																		
ядро	10	1																		
ядро	18	1																		
ядро	36	1																		
ядро	54	1																		
Валентность	Одновалентные атомы теряют по одному валентному электрону, переходя в состояние ионов																			
Атомный объем $\frac{A}{d}$	13	24	45	57	71															

	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
Радиусы атомов, вычисл. из атомных объемов	1,4 Å	1,7	1,9	2,3	2,5
Радиусы атомов (по Гольдшмидту)	1,56	1,86	2,23	2,36	2,55
Радиусы ионов (по Гольдшмидту)	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Работа отрыва валентного электрона от атома	123	117,5	99	95,5	89

Увеличение числа промежуточных электронов и увеличение радиуса атома, т. е. расстояния валентного электрона от центра, вызывают уменьшение работы отрыва валентного электрона по мере увеличения атомного веса, т. е. увеличение химической активности, увеличение металлической природы, увеличение способности переходить в состоянии положительных ионов — катионов.

Эта способность находит себе выражение в величинах потенциалов: металл — нормальный раствор его ионов:

Потенциалы металл-раствор его ионов	3,02	2,71	2,92	Больше, чем у калия	Еще больше, чем у рубидия
-------------------------------------	------	------	------	---------------------	---------------------------

От натрия к цезию потенциалы увеличиваются, что определенно указывает на все возрастающую способность быть в растворе катионом.

Потенциал лития больше, чем у натрия и даже у калия. Это отклонение, несомненно, происходит от сильно выраженной у иона лития способности к гидратации, зависящей от малого его радиуса.

Напомним, что стремление к переходу в раствор у ионов металла зависит от его степени диссоциации на ионы и электроны и от стремления его ионов к соединению в сольваты с молекулами растворителя (см. «Осмотическая теория возникновения гальванического тока»).

Диссоциация на ионы и электроны кристаллов этих металлов должна быть очень велика. Весьма вероятно, что у цезия все электроны свободны.

Вероятно также, что и у лития степень диссоциации недалеко от 100%.

В согласии с вышеуказанными выводами металлы эти

Отношение к воде	действуют на роду на холоду с выделением водорода и образованием едкой щелочи: $2M + 2H^{\circ}OH' \longrightarrow 2M^{\circ} + 2OH' + H_2,$ т. е. уже на холоду атомы этих металлов легко отдают свои валентные электроны когдм постога с образованием своих ионов, гидроксильных ионов и атомов водорода.				
	Теплоты взаимодействия $M + H_2O$	49 кал	43,5	48	48
Находятся в полном согласии с величинами потенциалов					
	Li	Na	K	Rb	Cs
$M_2^{\circ}O'' + H_2^{\circ}O'' \longrightarrow 2M^{\circ} + 2^{\circ}OH^{\circ}$	—	,64 кал	67	70	72

Это увеличение теплот взаимодействия окислов с водой говорит о большей, все возрастающей способности (от Na к Cs) переходить в раствор в виде катионов и о большем, все возрастающем стремлении к образованию основания.

В общем очерке металлов было указано (и подтверждено энергетическими подсчетами), что основания типа $M^{\circ}OH'$ должны легче всех остальных распадаться на ионы в растворе. Величины радиусов щелочных металлов указывают на то, что это распадение должно увеличиваться здесь с увеличением атомного веса (от Li к Cs). Для $M^{\circ}OH'$ этих металлов не определены работы разрыва на ионы.

Однако совершенно ясно, что для соединения типа $M^{\circ}A'$ с любыми анионами должны наблюдаться одни и те же отношения.

Приведем для примера отношения между галогидными соединениями щелочных металлов:

Работа разрыва кристаллической решетки на газообразные ионы $M^{\circ}X'$	254 кал	220	196	188	180
$U_{M^{\circ}Cl'_a}$	205	181	165	160	154
$U_{M^{\circ}Br}$	191	169	154	150	145
$U_{M^{\circ}I}$	176	156	143	139	135

По мере увеличения радиусов M^O и Gd' уменьшается величина работы разрыва на ионы. При одном и том же галоиде она уменьшается с увеличением атомного веса металла. То же должно наблюдаться и для M^OON' , что подтверждается подсчетами по Косселю в условных единицах (см. общий очерк металлов) работ разрыва, принимая во внимание радиусы ионов:

Работа разрыва молекул M^OON' на ионы в условных единицах	0,6	0,51	0,43	0,40	0,38
---	-----	------	------	------	------

Следовательно, степень диссоциации на ионы M^OON' в растворе должна увеличиваться по мере увеличения атомного веса от Na к Cs.

Она, вообще говоря, должна быть наибольшей, большей, чем у гидроксидов металлов более высокой положительной валентности.

Опыт показывает, что в 0,1 норм. водном растворе M^OON' более чем 90% диссоциированы на ионы, т. е. представляют собой очень сильные основания; наиболее сильные из всех.

Cs^OON' — самое сильное основание.

Большая величина силы этих оснований вполне подтверждается величинами теплот нейтрализации их сильными кислотами:

Теплота нейтрализации $M^OON' + H^OCl'$	13,9 кал	13,8	13,8	—	13,8
---	----------	------	------	---	------

Теплоты нейтрализации выражаются почти точно одинаковыми числами. В среднем теплота нейтрализации равна 13,8. Это теплота образования воды из водородного и гидроксильного ионов: гидроксиды этих металлов — сильные основания (см. теорию электролитической диссоциации. Общая часть, стр. 131).

Хлористые соединения щелочных металлов, как соли сильной соляной кислоты и сильных оснований, не должны подвергаться гидролизу.

Соединения с водородом M^ON' Белые, кристаллические вещества	<p>Эти соединения отличаются от водородистых соединений галоидов H^OGd' тем, что содержат отрицательный ион водорода, а потому совершенно не обладают свойствами кислот, обусловленными присутствием в молекуле положительного иона водорода, отщепляющегося в водном растворе:</p> $H^OGd' \rightleftharpoons H^O + Gd'$ <p>При растворении в воде M^ON' происходит взаимодействие:</p> $M^O \cdot [H' + H^O] + 'O^ON' \longrightarrow H : H + M^O + 'O^ON'$
--	---

У металлов этой группы резко выражены металлические свойства, в общем увеличивающиеся с увеличением атомного веса.

Калий, рубидий и цезий составляют в группе щелочных металлов подгруппу чрезвычайно близких между собой металлических элементов, подобно тому как хлор, бром и иод составляют в группе галоидов подгруппу очень сходных между собой металлоидов.

Как там, так и здесь физические и химические константы элемента с зарядом ядра и числом промежуточных электронов, равными среднему арифметическому из таковых же величин двух остальных, являются также средними арифметическими из констант двух последних.

Сравнительная таблица свойств щелочных металлов указывает на принадлежность их к типичным металлам в такой же мере, как принадлежность группы галоидов к типичным металлоидам.

Первые дают непосредственно соединения почти с всеми металлоидами: галоидами, кислородом, серой, азотом и другими.

Вторые — с металлами и частью металлоидов.

Как те, так и другие в природе в свободном виде не встречаются; часто в соединении друг с другом, в виде солей (см. галоиды).

При взаимодействии металлов этой группы, их водородистых соединений и окислов с водой получаются растворы их гидроокисей — сильные щелочи.

Галоиды при аналогичных процессах дают кислоты.

Как в группе щелочных металлов литий, первый элемент группы несколько отличается от остальных, давая, например, менее растворимую и диссоциирующую гидроокись, очень мало растворимые углекислые и фосфорнокислые соли, так и фтор, первый элемент группы галоидов, отличается от остальных, например, своей более слабой кислотой, неспособностью соединяться с кислородом, легкой растворимостью AgF (тогда как $AgCl$, $AgBr$ и AgI очень мало растворимы).

В группе щелочных металлов металлические свойства повышаются от Li к Cs .

В группе галоидов, этих типичных металлоидов, у иода можно уже найти наметки на металлические свойства (ср. таблицу галоидов и щелочных металлов).

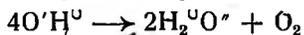
Принципы получения металлов были выяснены в главе о способах получения металлов и их соединений, причем там же указывалось, что в случае металлов, на воду действующих, можно применить катодное восстановление расплавленных солей или других соединений.

Так, металлический литий получают электролизом расплавленного хлористого лития (с прибавлением KCl для понижения точки плавления). Металлический же натрий выгоднее получать из его расплавленной гидроокиси, так как соли его плавятся при высоких температурах, $NaOH$ — всего при 322° .

Таким образом впервые натрий и калий были получены Г. Дэви (1807 г.).

При электролизе расплавленного едкого натра на аноде гидроксильные ионы отдают свои электроны и образующиеся нейтральные

группы $O'H^O$ дают здесь вторичный процесс:



в результате которого образуются вода и кислород. Кислород и вода, действуя на выделяющийся близко на катоде натрий, будут превращать его вновь в гидроокись.

Во избежание этого в настоящее время применяются специальные станочки, при которых удастся избежать указанных неудобств.

Разобшение анода и катода достигается перегородкой из самого Na^OHO . Прибор изображен на рис. 43.

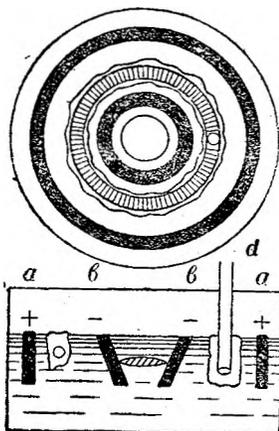


Рис. 43.

Кольцеобразные анод *a* и катод *b* лежат на расплавленном едком натре. Между ними кольцеобразная же трубка *d*, в которой течет холодная вода, вокруг нее $NaOH$ затвердевает, образуя перегородку между анодом и катодом.

Из воронкообразного катода вычерпывается металлический натрий. Вода с анода при 350° быстро испаряется, не доходя до катода.

Выход до 85% теоретического.

Натрий применяют для получения перекиси натрия, цианистого натрия и многих других соединений. Калий в больших количествах не получают.

Калии и натрий, растворяясь в ртути, дают амальгамы. Изучение кривых плавкости указывает на существование определенных химических соединений.

Так, для калия: KHg , KHg_2 и другие.

Выше всех плавится KHg_2 — при 270° . Имеется ряд химических соединений и для натрия.

При нагревании калиевых амальгам до 440° образуется кристаллическое соединение K_2Hg , которое самовозгорается на воздухе. Аналогичные явления наблюдаются и для амальгам натрия.

При действии амальгам на воду на холоду они медленно реагируют с ней, выделяя водород и образуя основание.

Соединение с кислородом у металлов этой группы, сообразно строению их атомов, идет очень легко, причем эта способность повышается от Li к Cs . Окисление идет, вероятно, только во влажном кислороде.

При стоянии на воздухе они в большей или меньшей степени окисляются, поэтому их сохраняют или в атмосфере недеятельного газа, или же под бензином, керосином или парафиновым маслом.

Едкий натр $NaOH$ (каустическая сода) и едкое кали KOH получают при электролизе водных растворов $NaCl$ и KCl . Они образуются на катоде благодаря вторичному процессу. Выделяющийся на аноде хлор может дать с ними хлорноватистые соли (общая часть, стр. 97 и галоиды). Во избежание этого и здесь приходится прибегать к диафрагме (перегородке).

Аппарат для электролиза по способу Биллигера изображен на рис. 44.

Он состоит из железного ящика (3×4 м), который служит катодом. В него налит насыщенный раствор хлористого натрия, притекающий по трубке *L*. В ниж-

ней части положен переплет из железных прутьев *a*, соединенный со стенками и покрытый асбестовой тканью, на которой лежит смесь асбеста с тяжелым шпатом (перегородка). Аноды *w* графитовые. Более тяжелый раствор NaOH стекает вниз и выпускается через трубку *N*. Водород уходит через *H₂*, хлор через *Cl₂*.

Полученный щелок концентрируют в вакуум-аппарате, а затем в горшках (чугунных котлах). Выход до 95% теоретического. Едкий натр получают еще электролизом расплавленного хлористого натрия по способу Анкера (завод на Ниагарском водопаде). Электролит — расплавленный NaCl. Вращающийся катод — из свинца; он образует сплав с выделяющимся натрием. Катод приводится в движение вдувающимся водяным паром, превращающим натрий сплава в едкий натр, который в расплавленном состоянии стекает с поверхности свинца. Последний течет обратно в сосуд для электролиза.

Значительным распространением и до настоящего времени пользуется известковый способ получения из извести и соды или поташа, о котором говорилось выше.

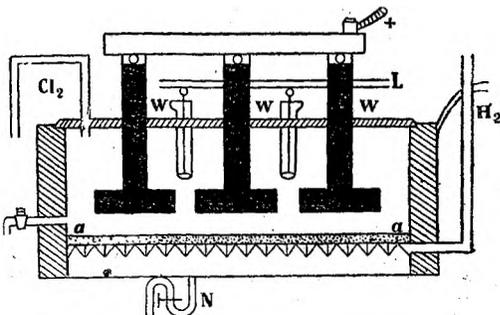


Рис. 44.

от процесс обратим, поэтому полностью сода и поташ не могут быть использованы. Наилучший выход в случае 10 — 12% раствора соды.

К горячему раствору соды прибавляется негашеная известь, CaO, которая тут же гасится, давая Ca(OH)₂, гашеную известь.

Значение обратимости процесса легко видно из того, что при применении BaO или SrO вместо CaO выход щелочи гораздо полнее, так как полученные BaCO₃ и SrCO₃ менее растворимы, чем CaCO₃, что сдвигает процесс в нужную сторону. Так, при получении KOH из углекислого калия посредством Ca(OH)₂ выход 80% теоретического, а в случае Sr(OH)₂ — 99%.

Из соды же сильным нагреванием ее до 1000—1200° с окисью железа Fe₂O₃ и последующей обработкой водой также получают едкий натр по способу Левига.

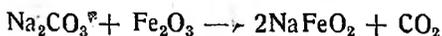
Первая стадия процесса сопровождается образованием феррита натрия, NaFeO₂.

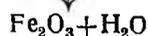
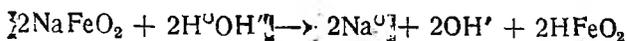
Это соединение аналогично алюминатам (см. общую часть, стр. 133). Трехвалентное железо, как и алюминий, дает Fe(OH)₃. При потере

одной молекулы воды образуется $\text{Fe} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— OH} \end{matrix}$, который встречается в природе в виде руды, гетита (пишут обычно Fe₂O₃ · H₂O). Эта гидроксидная группа играет роль кислоты при сплавлении с сильно основными окислами или с их углекислыми солями, давая соли — ферриты.

Феррит натрия гидролизуеться как соль очень слабой кислоты и сильного основания, давая (в данном случае) натронную щелочь. Образующаяся кислота сейчас же разлагается на свой ангидрид Fe₂O₃ и воду.

Процесс идет по следующим уравнениям:

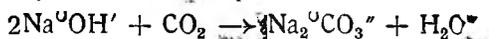




Образующийся по второму уравнению Fe_2O_3 снова идет в производство.

Едкий натр и едкое кали поступают в продажу в кусках или отлитыми в палочки.

Калийный и натронный щелок жадно притягивает из воздуха влагу и углекислый газ, в результате чего незащищенная поверхность покрывается углекислым натрием или калием:



Здесь подробно были разобраны основные способы получения щелочей в виду их громадного значения в промышленности.

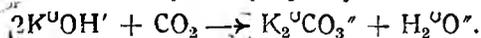
Наибольшее применение имеет едкий натр, едкое же кали получают в гораздо меньшем количестве. Последнее применяется для получения жидких мыл, имеющих значение в ряде промышленности, для поглощения CO_2 и других. Едкий же натр имеет громадное применение в прядильной, ткацкой, писчебумажной, фармацевтической, мыловаренной, красильной и ряде других отраслей промышленности.

В СССР особенно широко развит электролитический способ получения едкого натра. Из других применяется известковый способ и способ Левига.

Продукция едкого натра в СССР за 1926/27 г. — 51 454 т, в 1929/30 г. — 63 546 т, в первой половине 1931 г. — 39 916 т.

Едкий натр по масштабу применения соединений щелочных металлов занимает третье место, второе — углекислый натрий, кальцинированная сода или просто сода, четвертое — занимает поташ K_2^+CO_3 .

Соду и поташ можно получить при электролизе хлористых солей, пропуская углекислый газ через образующуюся щелочь:



Кроме того, можно получать соду двумя способами: по Леблану и Сольвею. Но первый способ в настоящее время применяется почти исключительно для производства поташа. Получение же соды по этому способу упало до 1% всей выработки ее.

Аммиачный способ получения соды, т. е. способ Сольвея, состоит в следующем: раствор NaCl насыщают аммиаком, а затем углекислым газом. Из раствора выпадает мало растворимая NaHCO_3 , кислый углекислый натрий, — бикарбонат натрия.

процесс ведут при 90° .

Без предварительного насыщения раствора NaCl аммиаком при пропускании в него CO_2 рядом оказались бы Na^+ , Cl^- , H^+ и HCO_3^- -ионы. Если бы здесь и выпала из раствора соль NaHCO_3 , то она сейчас же растворилась бы в оставшейся в растворе H^+Cl^- — слабая угольная кислота была бы вытеснена сильной соляной.

При пропускании же аммиака в раствор, его гидроксильные ионы будут связывать ионы водорода кислоты в малодиссоциированную молекулу воды и указанное препятствие для образования соды отпадает. Очевидно, в виду этого, для предварительного создания щелочной среды сначала пропускают в рассол аммиак, а затем уже CO_2 .

В растворе получают ионы Na^+ , NH_4^+ , Cl^- и HCO_3^- . Из раствора выпадает наименее растворимая комбинация их: $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NaHCO}_3$ (при 30° в 1 л воды растворяются: $\text{NaCl} - 359$ г, $\text{NH}_4\text{Cl} - 355$ г, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - 186$ г и $\text{NaHCO}_3 - 88$ г).

Необходимое для этого производства сырье: соль, известняк для получения CO_2 и аммиак указывают на выгодность этого способа для СССР, где во многих местах все эти соединения сосредоточены в одном месте.

Теперь, три завода, работающие теперь по этому способу, расположены у соляных источников. Эти заводы находятся в Славянске, Березниках и Карфагене (Донбасс).

Последний находится в 30 км от залежей соли. Рассол доставляется по трубам. В 3 км — каменноугольные копи, имеющие значение как источники топлива, так и аммиака (получают при сухой перегонке угля), и недалеко находится мел, при обжиге которого получают CO_2 .

Производство соды на Украине (Донецком и Славянском заводах): в 1928/29 гг. 175 тыс. т и в 1932/33 гг. — 440 тыс. т. Всего в 1933 г. на трех заводах — 700 тыс. т.

При производстве по способу Сольвея полученный хлористый аммоний может быть взаимодействием с известью снова регенерирован в аммиак. Разработанный французским обществом метод дает возможность путем введения сильвинита вместо поваренной соли в производство соды, по Сольвею, получать смешанное удобрение «потазот» с содержанием K_2O от 14 до 20%. Это смесь хлористого аммония и хлористого калия. Этим кладется основа для содово-туковых комбинатов у нас на базе Соликамских месторождений.

Природным источником соды являются содовые озера Сибири (Доронинское и др.).

Полученный бикарбонат не имеет особенно большого применения, только при изготовлении шипучих минеральных вод, в медицине и т. п. Поэтому его переводят в карбонат, соду прокаливанием:

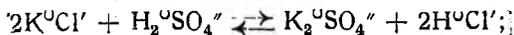


У нас до 30% соды идет на фабрикации NaOH (см. выше), остальное на стекольное, мыловаренное, текстильное, писчебумажное производство и ряд других. За границей она имеет еще более широкое применение.

Получать поташ по Сольвею нельзя, в виду большой растворимости KHCO_3 .

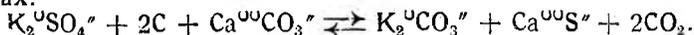
Получают его по способу Леблана из природных соединений, главным образом в Германии. Здесь его получают из минерала карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или шенита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в первом случае растворением выделяют KCl , во втором — K_2SO_4 , которые и являются исходными веществами для получения поташа.

В случае хлористого калия первая стадия состоит в получении K_2SO_4 :



процесс обратим, поэтому берут твердую соль и концентрированную кислоту, тогда при повышении температуры HCl уводится из круга действия, помогая сдвигу процессов в правую сторону.

Полученный сульфат калия прокалывают с углем и известняком в печах:

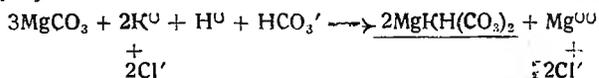


Сплав обрабатывают водой (выщелачивают) и затем раствор K_2CO_3 концентрируют. Из $Ca^{++}S^{--}$ извлекают серу.

Таким способом мы получили раньше соду, только исходным веществом был $NaCl$. В виду громоздкости таких фабрик он был вытеснен описанным выше способом. Его применяют только там, где есть больше залежей Na_2SO_4 (см. ниже).

По этому способу в Германии ежегодно получают до 120 тыс. т поташа.

В настоящее время приобретает значение способ Энгеля. По этому способу на холоду обрабатывают раствор KCl и углекислый магний пропусканием CO_2 . При этом образуется двойная соль:



которая выпадает из раствора. Дальнейшим прокаливанием ее получают K_2CO_3 и снова $MgCO_3$, который входит опять в круг реакции.

У нас поташ получают главным образом из золы стеблей подсолнечников, небольшое количество из овечьего пота-жира и паточного угля.

В настоящее время источником для получения поташа могут служить калиевые соединения Соликамских месторождений.

Поташ служит предметом экспорта. В 1927/28 г. экспорт равнялся 1 031 т.

Он применяется как удобрение, в производстве хорошего стекла, в красильном деле и некоторых других.

Из насыщенных растворов соды при выпаривании получается моногидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

Зетем производят кальцинирование (прокаливание для удаления воды), в результате которого получается кальцинированная сода — безводная.

При выкристаллизовывании выделяется при обычной температуре декагидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, — кристаллическая сода. Она в противоположность $K_2CO_3 \cdot 3H_2O$, который расплывается на воздухе, теряет часть кристаллизационной воды, а при 100° — всю.

Оба карбоната, как соли слабой кислоты, гидролизуются значительно, почему их и называют углекислыми щелочами.

Соединения щелочных металлов находятся в природе в виде солей. Часть в морях и озерах, часть в виде минералов.

Величайшим месторождением сернокислого натрия, глауберовой соли является Карабугазский залив. Глауберова соль кристаллизуется из раствора при понижении его температуры до $5,5^\circ$ или 6° в продолжение осенних и зимних месяцев и снова растворяется в течение весны и лета. Общее количество соли, осаждающейся в заливе, составляет около 600 млн. т.

Сульфат натрия имеет перспективы для применения не только в стекольной промышленности, но и как исходный материал для производства соды (по Леблану) и серной кислоты.

Калиевые и натриевые соли азотной кислоты, селитры, находятся в Америке.

Соединения цезия и рубидия встречаются в незначительных количествах. Они находятся в некоторых редких минералах, например, поллуксе, и могут быть отделены от солей Na и K благодаря меньшей растворимости их квасцов $MAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Они были открыты Бунзеном и Кирхгофом при исследовании минеральных вод Германии и лепидолита из Саксонии (Cs) методом спектрального анализа (см. ниже).

В лепидолите, литиевой слюде, содержится литий.

Вообще он распространен во многих минералах, а также в минеральных водах и в золе многих растений.

Самый тяжелый из щелочных металлов, — экацезий (см. при периодической системе) был открыт в 1931 г. Ф. Аллисоном и Э. Мерфи в минералах лепидолите и поллуците $(\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4(\text{SiO}_3)_9)$.

В 1932 г. Ф. Аллисон нашел экацезий в монаците, каините и самарските, в которых он составлял 10^{-10} часть.

Аллисон назвал этот элемент виргинием (Va).

Понятие о спектральном анализе

Путем спектрального анализа почти одновременно (в 60 гг. XIX в.) были открыты Кирхгофом и Бунзеном цезий и рубидий, Круксом — таллий, Локиэром и Франкландом — гелий.

При сравнении спектров солнца и звезд со спектрами земных элементов было установлено присутствие этих элементов на солнце и звездах.

Путем спектрального анализа было открыто много редких элементов.

Вещества, при известных условиях, испускают, как говорят, световые лучи, правильнее — электромагнитные волны. При помощи призм излучение это можно разложить. При этом получается система синусоидальных колебаний определенных длин волн, т. е. спектр лучеиспускания. Между величинами длины волны и частоты колебаний существует соотношение:

$$\lambda \nu = C,$$

где ν — частота колебаний, λ — длина волны и C — скорость света в пустоте.

Те электромагнитные волны, которые дают видимый нашими глазами свет, заключаются между длинами от 8 000 ангстрем до 4 000 ангстрем. Волны длиннее 8 000 ангстрем не видны нашему глазу. Это «инфракрасные» лучи. Их можно исследовать болометром. Волны короче 4 000 ангстрем, например, ультрафиолетовые и рентгеновские излучения, тоже невидимы. Но их присутствие можно узнать по ряду производимых ими действий, например по действию на фотографическую пластинку.

Если мы пропустим луч белого света через узкую щель на грань призмы, преломляющее ребро которой параллельно продольному направлению щели, то (как известно из физики), пройдя через призму, белый свет разложится на свои составные цвета, и на другом экране получится полоса, окрашенная в цвета красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий и фиолетовый. Так будет, если источник света — раскаленное твердое тело.

Накаленные газы и пары не дают (при пропускании через щель и призму их света) непрерывной цветной полосы, но отдельные цветные линии (или полосы). При этом каждому элементу свойственны особые, ему принадлежащие линии (или полосы).

Так, например, пары натрия и его летучих соединений дают спектр, состоящий из желтой линии; для калия характерна фиолетовая; для лития — красная и т. д.

Спектры некоторых элементов состоят из ряда линий. Цвета и положение этих линий — такое же свойство каждого элемента, как и другие, его характеризующие и отличающие его от других элементов.

В смеси паров элементов легко распознать тот или иной из них по характерным для него спектральным линиям.

Такой спектральный анализ очень удобен, так как требует лишь очень незначительного количества веществ.

Так, при помощи его можно обнаружить наличие 0.0001 мг лития, 0,0000003 мг натрия и т. д.

Понятие о теории квант. Модель атома по Н. Бору

Прерывистому строению материи отвечает прерывистость процесса выделения и поглощения энергии. Материя не сплошь наполняет пространство, — она состоит из частичек, отделенных друг от друга промежутками. Энергия выделяется и поглощается не непрерывным потоком. Она выделяется и поглощается отдельными порциями, «квантами» или «фотонами».

Испускание лучистой энергии черным телом не зависит от материала тела.

Поэтому законы лучеиспускания черного тела и распределения энергии в его спектре не должны находиться в зависимости от строения, от устройства его лучеиспускающих молекул или атомов. Они должны подчиняться общим законам беспорядочных явлений, — законам теории вероятности.

Максвелл в 1860 г. применил эту теорию для установления закона распределения скоростей между беспорядочно движущимися молекулами газов.

Попытки применить этот закон Максвелла к распределению энергии в спектре черного тела привели к расхождению между теорией и опытом. Тогда Планк предположил, что «хотя распределение энергии лучеиспускающими молекулами или атомами черного тела и подчинено общим законам теории вероятности, однако на долю каждой молекулы или атома приходится при этом не любое количество энергии, как это имеет место в случае движущихся молекул газа, но целое число квантов энергии».

Представим себе пока явление лучеиспускания так. В молекулах и атомах происходят колебательные движения. Что-то в них колеблется, — осциллирует. Причем такой осциллятор с частотой колебаний ν (ν колебаний в секунду) не может выделять или поглощать любые количества энергии, но только такие кванты энергии (отдельные порции энергии) ϵ , которые равны: $\epsilon = h\nu$, где h — некоторый коэффициент пропорциональности. Каждый такой осциллятор выделяет при лучеиспускании целое число таких квант; $n\epsilon = nh\nu$, где n — целое число.

Величина кванта энергии пропорциональна частоте лучеиспускания: $\epsilon = h\nu$. Значит, для различных длин волн кванты энергии будут различной величины, так как: $\lambda\nu = C$ и $\lambda = \frac{C}{\nu}$. Чем больше длина волны, тем меньше ν и квант ϵ .

Величина h для всех веществ и всех температур одна и та же. Она равна: $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$ эрг-сек.

Положив в основание своих рассуждений эти предположения и применяя те же рассуждения, которые привели к закону Максвелла, Планк получил для распре-

деления энергии в спектре черного излучения следующее выражение:

$$E_{\lambda T} = \frac{C}{\lambda_4} \cdot \frac{h\nu}{\frac{KT}{e} - 1}$$

где $K = \frac{R}{N}$. Это константа Больцмана, или газовая константа атома, так как R — это газовая константа, константа газового закона, а N — число Авогадро, т. е. число молекул в граммолекуле или число атомов в грамм-атоме.

Это выражение вполне согласуется с опытными данными, если положить $h = 6,5 \cdot 10^{-27}$ эрг-сек.

Дальнейшее развитие теории квант Планка показало, что его закон: $pe = nh\nu$ в сущности есть частный случай более общего квантового закона.

Из выражения $\epsilon = h\nu$ следует, что $h = \epsilon \cdot \frac{1}{\nu}$. Обозначим через τ время одного колебания. Тогда

$$\tau = \frac{1}{\nu} \text{ и } h = \epsilon\tau,$$

т. е. h это произведение энергии на время.

h мы выражаем в эрг-сек. Но эрг-сек = (дин. см) сек. = (дин. \times сек) см. Заключенное в скобки произведение из силы на время называют импульсом силы. Произведение же импульса силы на пройденный путь называют *действием* этого импульса. Действие аналогично работе. Если в выражение работы подставить вместо силы импульс, то получится выражение действия. Следовательно, h есть некоторое количество действия.

Когда протекает какой-либо процесс: механический, электромагнитный или химический, он производит определенное количество действия. Если, положим, грамм-атом какого-нибудь вещества во время химического процесса производит некоторое количество действия A , то один атом производит количество действия $\frac{A}{N_a}$ (где N_a — количество атомов в грамм-атоме).

Работа одного атома называется элементом работы или элементарной работой; количество действия, даваемое одним атомом, — элементарным количеством действия и процесс, в котором участвует один атом, — элементарным процессом.

Наименьшее количество действия, которое вообще может быть наблюдаемо при подобных элементарных процессах, и есть *квант действия* h (quantum по латыни — количество). Квант действия — всегда одна и та же величина, независимо от природы процесса и индивидуальных свойств вещества: $h = 6,54 \times 10^{-27}$ эрг-сек.

Это элементарное количество действия, — наименьшее количество действия, квант действия h — такая же универсальная постоянная, как C — скорость света, K — постоянная Больцмана, как ньютонская гравитационная постоянная.

Всякое другое количество действия есть целое кратное кванта действия h .

Подобно тому как любой электрический заряд есть целое кратное элементарного заряда — заряда электрона, так и любое количество действия, производимое тем или иным процессом, есть целое кратное элементарного количества действия — кванта действия h . И когда мы пишем: $\varepsilon = h\nu$, то это будет означать, что квант действия h , повторенный столько раз, сколько колебаний ν производит в секунду данный осциллятор, дает то количество энергии, — тот квант энергии, — который выделяется данным осциллятором или поглощается им.

Дальше мы увидим, что тот аппарат, который испускает энергию или ее поглощает, не производит внутри себя при этом никаких колебаний. При этом происходит совсем другое: перескок электронов с одной орбиты на другую.

Величина h была определена очень точно Милликоном в его классических опытах, предпринятых им для проверки фотоэлектрического закона Эйнштейна.

При действии излучений на металлы из последних вылетают электроны. Эйнштейн установил для этих фотоэлектрических явлений следующую закон

$$\varepsilon = h\nu = \frac{mv^2}{2} + P,$$

т. е. квант энергии падающего на металл излучения затрачивается: на сообщение электрону кинетической энергии $\frac{mv^2}{2}$ (где m — масса электрона и v — его скорость) и на работу отделения электрона от поверхности металла P .

Для проверки этого закона Милликен поставил ряд точных опытов, подтвердивших закон, и получил для кванта действия величину $h = 6,58 \times 10^{-27}$ эрг-сек.

В 1913 г. Нильс Бор применил теорию квант к модели атома Резерфорда. Спектры атомов послужили для него материалом при количественном решении вопроса о строении электронных оболочек атомов элементов в связи с периодической системой.

По Резерфорду в центре атома находится положительно заряженное тело — ядро атома, вокруг которого вращаются электроны. Предполагалось, что вращения электронов, значит их круговые колебания, дают излучение с частотой, равной частоте этих круговых колебаний. Если бы это было так, то тогда атомы давали бы сплошные спектры, так как возможны самые разнообразные числа таких колебаний. А между тем атомы дают линейчатые спектры. Каждая линия отвечает вполне определенной длине волны — определенной частоте колебаний. Значит, атом не дает всех возможных колебаний, всех возможных длин волн и частот, а только некоторые, вполне определенные, характерные для данного атома. Далее, по классической электромагнитной теории, если заряженная частица совершает

колебания, положим, круговые, то она все время отдает в окружающую среду энергию.

Следовательно, вращающийся вокруг ядра электрон все время теряет энергию. Его центробежная сила уменьшается. Он поэтому все время будет приближаться к центру — к ядру, его притягивающему. В конце концов, он упадет на ядро, и тогда атом прекратит свое существование. Между тем мы знаем, что атом — очень устойчивая система.

Бор в 1913 г. примирил эти противоречия, сделав ряд смелых предположений, — ряд, как их называют, постулатов.

Распределение энергии в спектре черного излучения и его зависимость от температуры были даны теорией квант.

Считая, что все вообще процессы излучения должны быть рассматриваемы с одной общей точки зрения, Бор произвел так называемое «квантование» атома. Другими словами, он дал квантовую теорию строения атома.

По первому постулату Бора электроны могут вращаться вокруг ядра не по всем механически возможным орбитам, но лишь по некоторым, определяемым «квантовыми условиями».

Разъясним то на модели простейшего атома — атома водорода. Этот атом состоит из ядра (протона) и вращающегося вокруг него электрона. Предположим, что электрон вращается по круговой орбите.

Центробежная сила электрона — e , вращающегося по круговой орбите со скоростью v вокруг ядра $+e$, выражается формулой:

$$K_1 = \frac{mv^2}{r},$$

где m — масса электрона и r — радиус его орбиты.

Электрон не удаляется от ядра. Следовательно, центробежная сила его равна силе притяжения между ним и ядром. По закону Кулона эта сила здесь равна $\frac{e^2}{r^2}$ и значит:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (1)$$

Обозначим через τ время одного обращения электрона по его орбите. Тогда скорость электрона v равна пройденному за это время τ пути, т. е. длине окружности орбиты $2\pi r$, деленному на это время: $v = \frac{2\pi r}{\tau}$.

Подставляя значение v в (1), получаем:

$$\frac{4\pi^2 mr}{\tau^2} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (2)$$

Но по первому постулату (требованию) Бора «дозволены» не любые радиусы. Возможны только те, которые отвечают квантовому условию:

$$E_k = \frac{nhv}{2},$$

где E_k — кинетическая энергия вращающегося электрона и v — число оборотов электрона по его орбите в одну секунду. Теперь $v = \frac{1}{\tau}$.

Отсюда:

$$E_k = \frac{nh}{2\tau}. \quad (3)$$

Но, с другой стороны, кинетическая энергия электрона, движущегося со скоростью v и обладающего массой m , равна:

$$E_k = \frac{mv^2}{2}.$$

Сопоставляя это выражение с (1), получим:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r} \text{ и } E_k = \frac{e^2}{2r}.$$

Отсюда, сопоставляя с (3), получим:

$$\frac{e^2}{r} = \frac{nh}{\tau}. \quad (4)$$

Из (4):

$$\tau^2 = \frac{n^2 h^2 r^2}{e^4}; \quad \text{из (2):} \quad = \frac{4\pi^2 m r^3}{e^4}.$$

Отсюда:

$$\frac{4\pi^2 m r^3}{e^4} = \frac{n^2 h^2 r^2}{e^4} \text{ и } r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Бор, исходя из своего первого постулата, по которому дозволены только орбиты радиусов, отвечающих квантовому условию: $E_k = \frac{nhv}{2}$, вычислил радиусы этих орбит.

Приведенное квантовое условие гласит: кинетическая энергия E_k электрона на такой орбите должна быть равна целому числу n квантов $h\nu$, деленному на два (ν — число оборотов электрона по его орбите в одну секунду).

Вычисление Бора привело к следующему выражению для величин радиусов дозволённых орбит:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Если положим n равным 1, 2, 3, 4..., получим величины радиусов «дозволённых» орбит. Они относятся между собой как 1 : 4 : 9 : 16...

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см} \\ r_2 &= 2,12 \cdot 10^{-8} \text{ см} \\ r_3 &= 4,77 \cdot 10^{-8} \text{ см} \end{aligned} \right\} r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9.$$

Второй постулат Бора гласит: «наименьшая из дозволённых орбит отвечает стабильному (устойчивому) состоянию атома». Ее радиус $0,53 \text{ \AA}$ — это радиус первоначальной формы атома водорода, радиус этого атома в нормальном состоянии. Остальные орбиты — это орбиты атома водорода в «возбужденных» состояниях, получающихся в результате поглощения атомом энергии.

Все эти дозволённые орбиты «стационарны», т. е. на всех этих орбитах электрон движется, не излучая, не теряя своей (кинетической и потенциальной) энергии.

Потенциальная энергия E_{pot} двух зарядов: $+e$ и $-e$, находящихся на расстоянии r , равна:

$$E_{pot} = C - \frac{e^2}{r},$$

где постоянная C зависит от начала счета потенциальной энергии:

Сумма потенциальной и кинетической энергии или полная энергия вращающегося электрона равна:

$$E_n = |E_{pot}| + E_k = C - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = C - \frac{e^2}{1r} = C - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

Величина E_n полной (общей) энергии электрона зависит от величины радиуса орбиты (n -той орбиты) r_n . Общая энергия обладает наименьшей величиной на орбите наименьшего радиуса, равного $0,53 \cdot 10^{-8}$ — на первой квантовой орбите. Она обладает наибольшей величиной на орбите бесконечно большого радиуса.

Выражение «электрон атома водорода вращается по орбите бесконечно большого радиуса» означает, что электрон совсем ушел прочь из атома, отделился, оторвался от атома. От атома водорода остался протон, т. е. ион водорода H^+ . Следовательно, переход электрона на орбиту бесконечно большого радиуса есть процесс ионизации атома водорода (процесс отрыва от него электрона), и общая энергия электрона атома водорода на орбите бесконечно большого радиуса равна по величине работе отрыва электрона от атома водорода — работе ионизации (или энергии ионизации) атома водорода (J).

Третий постулат Бора управляет поглощением и отдачей атомом энергии. Очевидно, когда атом поглощает энергию, электрон переходит (перескакивает) с орбиты меньшего радиуса на орбиту большего радиуса, так как на последней его общая энергия больше, чем на первой. При отдаче атомом энергии электрон перескакивает с орбиты большего радиуса на орбиту меньшего радиуса.

На некоторой p -той орбите общая энергия электрона E_p . На другой орбите меньшего радиуса, n -той орбите, его общая энергия E_n меньше E_p . Когда электрон переходит с p -той орбиты на n -тую орбиту (с орбиты большего радиуса на орбиту меньшего радиуса), то он отдает квант энергии $h\nu$ монохроматического излучения частоты ν . Отдаваемый электронами квант энергии равен разности его общих энергий на этих орбитах: $E_p - E_n = h\nu$.

Как мы уже видели (см. выше выражение для общей энергии электрона на данной орбите), E_p должна быть равна:

$$C - \frac{2\pi^2 m e^4}{p^2 h^2} \quad \text{и} \quad E_n = C - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

Отсюда:

$$h\nu = E_p - E_n = \left[C - \frac{2\pi^2 m e^4}{p^2 h^2} \right] - \left[C - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \right] = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right);$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right).$$

Далее, чтобы поднять электрон с орбиты меньшего радиуса (r_n — радиуса n -той орбиты) на орбиту большего радиуса (r_p — радиуса p -той орбиты), что происходит при поглощении излучения, при поглощении света атомом, надо сообщить электрону квант энергии, равный разности его энергий на этих орбитах:

$$h\nu = E_p - E_n = \left(C - \frac{e^2}{2r_p} \right) - \left(C - \frac{e^2}{2r_n} \right) = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_p} \right).$$

При r_p , равном бесконечности, это выражение примет вид:

$$h\nu = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_n}$$

Но это есть кинетическая энергия электрона на n -той орбите.

В то же время, как мы видели выше, это энергия ионизации или работа ионизации атома водорода, работа отрыва электрона от атома водорода:

$$J_n = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_n}$$

Подставив в это выражение значения заряда электрона и радиуса первой квантовой орбиты его, мы получим:

$$J = \frac{(4,774 \times 10^{-10})^2}{2 \times 0,53 \times 10^{-8}}$$

в эргах работу отрыва электрона от атома водорода. Эта работа рассчитывается на грамм-атом и в больших калориях. Помножив найденную нами величину на число Авогадро и разделив на число эргов, отвечающих одной большой калории, получим:

$$J = \frac{(4,774 \times 10^{-10})^2 \times 6,06 \times 10^{23}}{2 \times 0,53 \times 10^{-8} \times 4,19 \times 10^{10}} = 311 \text{ кал.}$$

Значит: $H \rightarrow H^+ + e - 311$ больших калорий. Если бы атом водорода находился в возбужденном состоянии, например, в таком, что электрон его вращался бы на второй квантовой орбите, радиус которой $2,12 \times 10^{-8}$ см в четыре раза больше радиуса первой, нормальной орбиты, то работа отрыва оказалась бы, как показывает вычисление, меньше. Она равнялась бы всего 78 б. кал, т. е. была бы в четыре раза меньше.

Выведенное Бором из его третьего постулата $E_p - E_n = h\nu$ выражение для частоты колебаний:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

принимает вид:

$$\nu = 3,27 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right),$$

если мы подставим вместо π , m , e и h их значения (m — масса электрона равна $8,98 \cdot 10^{-28}$). Это выражение вполне тождественно с найденным эмпирически в 1885 г. Бальмером выражением для частоты колебаний серии линий водородного спектра:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = 3,2903307 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right).$$

На рис. 45 изображен линейчатый спектр водородного атома. Серия линий начинается с красной H_α линии. За ней следует синезеленая H_β , синяя H_γ , фиолетовая H_δ ... Начиная с линии H_ϵ , линии вправо от нее лежат уже в ультрафиолетовой части спектра и, идя вправо, лежат все ближе и ближе друг к другу и заканчиваются в месте рисунка SG , которое называют «границей серии». При некоторых условиях опыта вправо от границы серии можно получить непрерывный спектр.

Как выше было указано, Бальмер эмпирически вывел выражение (приведенное выше) для частоты колебаний изображенной на рис. 45 серии водородных линий.

Если в это выражение вместо p подставлять числа: 3, 4, 5..., то получаются частоты и длины волн, отвечающих линиям: H_α , H_β , H_γ ... Границу серии получим, приняв $p = \infty$. Теперь, при малых значениях p , выражения в скобках формулы Бальмера больше отличаются друг от друга, чем при больших значениях p . Например, при p , равном 3, выражение в скобках равно: $\frac{1}{4} - \frac{1}{9} = 0,14$. При p , равном 4: $\frac{1}{4} - \frac{1}{16} = 0,19$. Если же сделаем сравнение при величинах p , равных 10 и 11, то получим: $\frac{1}{4} - \frac{1}{100} = 0,24$ и $\frac{1}{4} - \frac{1}{121} = 0,242$. Поэтому при больших p , при разнице в одну единицу, получаются мало различающиеся друг от друга величины частот и соответствующих им

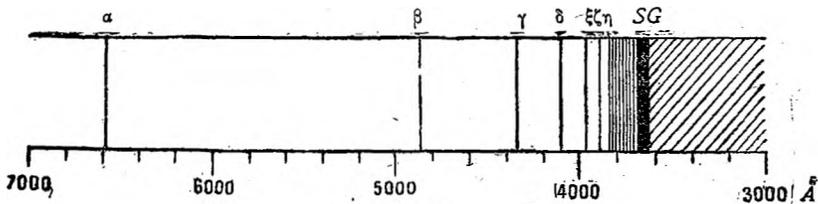


Рис. 45.

длин волн. А значит, отвечающие этим длинам волн спектральные линии будут лежать близко друг от друга, — тем ближе, чем больше значения p и чем, следовательно, дальше вправо лежат линии.

На нижеследующей таблице помещены длины волн для линий серии Бальмера — вычисленные по его формуле и наблюдаемые. Получается полное совпадение.

Линия	p	λ в ангстр. наблюдаемая	λ в ангстр. вычислен. по форм. Бальмера
H_α	3	6563,07	6563,04
H_β	4	4861,52	4861,49
H_γ	5	4340,64	4340,66
H_δ	6	4101,90	4101,90
H_ϵ	7	3970,24	3970,25
H_ζ	8	3889,21	3889,21
H_η	9	3835,54	3835,53
SG	∞	—	3650,69

Если в приведенной выше формуле Бора положить $n = 2$, то получится формула Бальмера. Числовой коэффициент формулы Бальмера: $3,29 \times 10^{15}$, так называемая константа Ридберга, получается в формуле Бора при указанных выше подстановках, т. е. вычисляется из универсальных констант: массы электрона, его заряда и постоянной Планка h .

По теории Бора излучение происходит следующим образом. Вследствие тех или иных внешних воздействий атом водорода приходит в возбужденное состояние, его электрон переходит на одну из возбужденных орбит, например, на третью, четвертую или пятую (см. рис. 46).

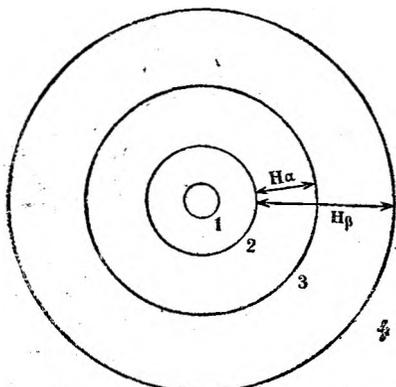


Рис. 46.

Перескакивая с одной из этих орбит на вторую орбиту, он испускает излучения той или иной частоты, той или иной длины волны, и дает, таким образом, в спектре атома водорода линии серии Бальмера. При перескоке с третьей орбиты на вторую он дает линию H_α серии Бальмера, при перескоке с четвертой орбиты на вторую линию H_β и т. д.

Формула Бора предсказывает существование и других серий линий в спектре атома водорода. Так, если положить $n = 1$ и $p = 2, 3, 4, \dots$, то получится серия линий в ультрафиолетовой части, — серия Лимана. Если положить $n = 3$ и $p = 4, 5, 6, \dots$, то получается серия линий в инфракрасной части спектра, — серия Пашена.

Процесс поглощения света, как уже было упомянуто, также происходит квантовым образом. Когда электрон атома водорода перескакивает с третьей на вторую орбиту, — «опускается с третьей на вторую», — то атом водорода испускает линию H_α и квант энергии $\epsilon = h\nu_{H_\alpha}$ с частотой ν_1 , соответствующей этой линии. Если теперь атом водорода получает — поглощает — этот же квант энергии, то это происходит так, что его электрон «поднимается» — перескакивает со второй на третью орбиту, и т. д. При этом наблюдается линейчатый спектр поглощения — ряд темных линий на светлом фоне. Справа от границы серии наблюдается здесь непрерывная темная полоса — непрерывная полоса поглощения.

Мы видели, что по первому постулату Бора дозволены только орбиты радиусов, отвечающие квантовому условию: $E_k = \frac{nh\nu}{2}$. Кинетическая энергия электрона на такой орбите должна быть равна целому числу n квантов $h\nu$, деленному на два. ν — число оборотов электрона по этой его орбите в одну секунду, число круговых коле

балний электрона в секунду. n называют квантовым числом. Чем больше n , тем больше интенсивность этого колебания, тем больше радиус орбиты электрона и тем больше общая энергия электрона, движущегося по данной орбите. Квантовое число n определяет собой радиус орбиты, величину энергии электрона и интенсивность его движения. Это квантовое число может иметь все целые числовые значения от единицы до любого числа, без ограничения. Кроме этого квантового числа, состояния атома определяются еще и другими квантовыми числами. Изменения квантового числа n вызывают собой гораздо большие изменения величин энергии, чем изменения других квантовых чисел, о которых сейчас будет речь. Поэтому, а также и потому, что квантовое число n может без каких-либо ограничений принимать любые целые значения, — его называют *главным квантовым числом*.

Бор при своих выводах принимал, что электрон атома водорода движется по круговым орбитам. Некоторые явления, как показал Зоммерфельд, говорят в пользу того, что орбиты его могут быть и эллиптическими. Эллиптическая орбита более или менее вытянута. Вместо одного радиуса у нее две полуоси. Круг — частный случай эллипса, когда обе полуоси равны.

Выяснилось, что первая орбита атома водорода — круг. Вторая бывает круговой и эллиптической. Третья орбита существует в виде круга и двух эллипсов.

Когда мы имели дело с кругом, у нас было одно квантовое число n . Им определялось все. В случае эллипса главное квантовое число определяет собой величину большой полуоси. Величина же малой полуоси и так называемый импульс вращения орбиты электрона определяются другим квантовым числом k . Эллиптическая орбита, по которой вращается электрон, сама также вращается в своей плоскости. Положение этой вращающейся орбиты в каждый данный момент, импульс этого вращения и эксцентриситет орбиты и определяются вторым квантовым числом k . Величина этого квантового числа зависит от величины главного квантового числа: она должна быть на единицу меньше величины главного квантового числа, но не может быть меньше плюс 1. В виду зависимости величины k от главного квантового числа, k называют *побочным квантовым числом*.

Кроме вращения эллиптической орбиты электрона в своей собственной плоскости вокруг одного из фокусов эллипса, в котором находится ядро, сам электрон еще вращается вокруг своей оси.

От этих двух вращений зависит вращение всего атома в целом, которое определяется третьим квантовым числом j . Наконец, действие внешнего магнитного поля на электрон вызывает особое вращение плоскости его орбиты, которое определяется четвертым квантовым числом — магнитным квантовым числом m .

Теория Бора дает объяснения, по крайней мере качественные, значительному числу фактов из области строения атома.

Возникшие в этой теории противоречия послужили толчком к дальнейшему развитию учения о квантах и его применению к области строения атома и нашли уже частичное разрешение в созданной на их почве волновой механике Шредингера, заменившей в данный отрезок времени обычную квантовую теорию и теорию атома Бора.

В истории развития теории строения атома теория Бора играет большую роль. Знакомство с ней дает наглядное представление о работе научной мысли и о путях ее исканий в этой области, имеющей непосредственную связь с элементарным курсом неорганической химии, излагаемой на основе строения атома.

«Более чем двадцатилетняя борьба волновой и квантовой теории света, — говорит О. Хвольсон (1), — кончилась возникновением двух учений, из которых одно было названо волновой механикой, другое — квантовой механикой, и оба они, в конце концов, оказались математически тождественными».

О. Хвольсон, поэтому, предлагает объединить их одним названием: «микромеханика», т. е. «механика, которой следует пользоваться при решении всякого рода задач из мира атомов и молекул».

Переход к этой новой механике был произведен Шредингером «путем преобразования основных уравнений прежней механики в такую форму, которая по возможности приближалась бы к форме уравнений волновой оптики».

Основная величина в уравнении Шредингера, обозначаемая им греческой буквой ψ (пси), «зависит от положения (координат) точки, к которой она относится, и от времени».

... «разбор уравнения Шредингера может дать вполне определенный ряд значений ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д. для величины ψ , если даны еще *добавочные условия*, которым сама величина ψ должна удовлетворять».

Таковыми условиями являются требования, чтобы величина ψ была для всех точек пространства *конечна* (т. е. не бесконечно велика), *непрерывна* (т. е. чтобы в пространстве нигде не было скачков в ее численной величине) и *однозначна* (т. е. чтобы для одной точки пространства не получилось два или большее число ее значений)».

«Нахождение при этих условиях дискретных значений ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д. величины ψ заменяет собою «квантование» Бора (см. стр. 251).

От величин ψ можно перейти к дискретным значениям «дозволенных» уровней энергии (аналогичных дозволенным орбитам Бора).

Далее, Шредингер выставляет следующий постулат: «величина ψ^2 определяет *каждой точке пространства плотность электрического заряда*».

В применении к электрону атома уравнение Шредингера приводит к следующим выводам.

ψ во всех точках пространства обладает некоторым значением. Выходит, что электрон как бы занимает все пространство, — *размазан* по всему пространству.

Правда, тем пространством, где плотность ψ так мала, что ею можно пренебречь, можно также пренебречь и считать электрон «размазанным» по некоторому малому пространству, но все же оно будет гораздо больше обычно приписываемого электрону объема.

«М. Борн считает, что «величина ψ^2 в данной точке определяет собою вероятность того, что электрон находится в этой точке. Большей вероятности пребывания электрона в данной точке по Борну соответствует большая плотность заряда по Шредингеру в той же точке. То, что по Шредингеру означает присутствие *дробной части электрона* в данной точке, представляет, по Борну, присутствие всего электрона в этой точке в течение данной дробной части времени, а это и сводится к указанной степени вероятности» (Хвольсон, I. с.).

Когда, пользуясь уравнением Шредингера, приступают к решению определенной задачи, например, к задаче о движении одного электрона вокруг ядра атома, то

(1) О. Д. Хвольсон, «Физика наших дней», 1932 г., стр. 305.

вводят (в уравнение Шредингера) для величины потенциальной энергии электрона такое выражение, которое теряет всякий смысл при размазанном электроне, ибо оно предполагает, что электрон находится в одной определенной точке пространства (О. Хвольсон, I. с.).

Это было указано Зоммерфельдом, который говорит: «мы безусловно отказываемся принять зарядную тучу (т. е. размазанный электрон), к которой приводит теория Шредингера в буквальном смысле слова. Мы неуклонно придерживаемся хорошо обоснованного взгляда на электрон, как на нечто точечное или, во всяком случае, имеющие размеры малые сравнительно с размерами атома».

Современная теоретическая физика явно находится на перепутьи. Она не разрешила еще возникших на почве нового учения противоречий, диалектически их не синтезировала.

Это еще резче выступает на фоне выросшего на почве микромеханики начала принципиальной ненаблюдаемости.

Основываясь на этом начале, большинство физиков считает теперь, что при теоретических наших выводах мы не можем иметь дело с такими величинами, как положение и скорость (вместе взятые) электрона в атоме, орбита электрона, время оборота и размеры электрона. Микрофизика может иметь дело с уровнями энергии атома в его возможных состояниях, так как эти уровни энергии можно измерить, затем с частотами, которые можно вычислить и измерить на опыте, с интенсивностью испускаемой лучистой энергии и характером колебаний.

Все это очень отдает энергетикой Оствальда и ее обоснованиями.

Большинство физиков считает сейчас, что нельзя поэтому заниматься построением динамической модели атома, — надо отказаться совсем от модели атома Бора, раз там говорится о возможных орбитах, о перескоках электронов с одной орбиты на другую...

Разрешается вводить в рассуждения ядро, внешние электроны, разделенные на слои и подгруппы, и энергетические их значения...

В то же время ряд ученых в своих исследованиях продолжает пользоваться моделью Бора, вводит в свои рассуждения все указанные запрещенные величины...

«Без определенного философского подхода к исследованию природы физических явлений трудно избежать односторонности», — говорит В. Ф. Миткевич. (1)

Следовало сказать определеннее, без единственно правильного философского подхода, подхода с точки зрения диалектического материализма.

«Следует чрезвычайно строго различать символы и вспомогательные понятия, которыми мы пользуемся в процессе математического анализа физических явлений, с одной стороны, и реальное содержание этих явлений, с другой стороны.

Исследователь, изучающий физические явления, должен последовательно и без всяких отступлений проводить то положение, что предмет его изысканий объективно существует вне нашего сознания и независимо от нашего сознания...» (В. Ф. Миткевич, см. выше).

Полнее будет сказать: исследователь должен твердо стоять на позициях диалектического материализма. Тогда он не будет объективировать непрерывность величины ψ в виде размазанного электрона, не будет говорить о превращении материи в энергию, тогда ему не придет в голову устанавливать предел развитию и углублению наших знаний о строении материи путем признания важной неизблемости, неизменяемости выведенного им на данном этапе развития наших знаний начала принципиальной ненаблюдаемости, служащего ограничением нашего опыта и наших рассуждений лишь на данном этапе.

Когда было введено в математику понятие переменной величины, то вместе с ним, говорил Ф. Энгельс, в математику вошли движение и диалектика, и благодаря этому же стало немедленно необходимым дифференциальное и интегральное исчисление.

Когда еще не было открыто дифференциальное и интегральное исчисление, некоторые проблемы физики не могли быть обработаны математически. И тогда, несомненно, казалось, что они принципиально не поддаются математическому анализу.

(1) Основные воззрения современной физики, речь на торжественном годовом собрании Академии наук СССР 2 февраля 1933 г.

То же происходит теперь с началом принципиальной ненаблюдаемости. Должны быть открыты новые методы наблюдения, будут открыты новые математические методы. Наше познание природы электрона должно идти вперед, углубляться, а не останавливаться на месте и даже идти назад, как это в сущности рекомендуют пророки незбылемости ими уславленного начала принципиальной ненаблюдаемости, запрещаая нам даже в будущем иметь дело с электроном определенных размеров, двигающимся с определенной скоростью по определенной орбите...

Это ведь, в сущности, крик отчаяния буржуазной теоретической физики, запутавшейся в противоречиях, возникших на почве идеалистического мировоззрения, как результат небывалого еще кризиса капиталистического строя.

Это такое же признание бессилия идеалистического миропонимания, какое давно уже сорвалось с уст знаменитого Дюбуа-Раймона, когда он провозгласил: «ignorabimus» (не будем знать).

Из того, что мы в данный момент истории развития физики не можем точно вычислить, скажем, орбиту электрона, отнюдь не следует, что мы о ней не можем говорить и совсем не можем пользоваться этим понятием в наших рассуждениях.

«Почему,—спрашивает В. Миткевич,—выдвигается положение, согласно которому понятие: «траектория движущегося электрона» должно терять свой смысл для области малых квантовых чисел?? Из того, что на опыте в этом случае мы можем определить, допустим, одну единственную точку и то лишь с известной долей вероятности, отнюдь не вытекает отсутствие какого бы то ни было движения электрона в физическом трехмерном пространстве, если только представление об электро-не соответствует некоторой физической реальности. Ведь если нам удастся определить только одно положение какой-либо впервые открытой малой планеты и затем она по той или иной причине делается недоступной для наблюдения, мы никак не можем лишиться себя права рассуждать о вероятной траектории движения этой планеты...»

В истории развития теории строения атома теория Бора сыграла большую роль. Знакомство с ней дает наглядное представление о работе научной мысли и о путях ее исканий в этой области, имеющей непосредственную связь с элементарным курсом неорганической химии, излагаемой на основе строения атома.

В настоящее время нельзя говорить о спектрах атомов, не коснувшись вопроса об их строении и о попытках понять механизм испускания атомом тех или иных линий спектра... Модель атома Бора наиболее доступна пониманию приступающих к изучению химии. Поэтому мы и остановились на ней так подробно, указав выше, что она в целом уже отходит в область истории, хотя еще и до сих пор нередко пользуются ею не только в преподавании, но и при научных исследованиях. Многие из нее изменено на основании новых данных, но многое остается в силе.

Понятие орбит заменяют теперь понятием уровней энергии.

Чем больше высота *уровня* воды, тем большую работу совершает она при своем падении, тем больше запас ее потенциальной энергии. Различные высоты *уровней* воды отвечают различным запасам ее энергии — *различным уровням энергии*.

Когда *уровень* воды опускается с некоторой определенной высоты до более низкого стояния, то она производит работу. Работа эта равна разности энергий этих двух *уровней*, — равна разности этих *уровней энергии* воды. Запас энергии воды при этом уменьшается. Когда *уровень* воды подымается, то какая-то внешняя энергия затрачивается на поднятие ее *уровня*, запас энергии воды, — *уровень* ее энергии увеличивается.

В одноэлектронном атоме (например, атом H) каждой орбите, когда на ней находится электрон, отвечает определенный запас энергии атома, — *определенный уровень энергии* атома.

Чем дальше орбита от ядра, — чем выше ее положение, тем больше этот *уровень* энергии.

Возможным орбитам отвечают возможные уровни энергии. Каждый электрон многоэлектронного атома требует определенного количества энергии для совершенного удаления из атома. Это количество энергии характерно для данного атома и данного электрона. Несколько электронов атома могут быть на одном и том же *уровне* энергии. В более тяжелых, более сложных атомах число *уровней* энергии

больше. Каждой группе электронов отвечают несколько мало отличающихся от друга уровней энергии. При нормальном состоянии атома каждому уровню энергии отвечает один или более, чем один, электрон. Существуют еще возбужденные уровни, большие чем обычные уровни нормального атома. Это уровни возбужденного атома. Электрон подымается на такой уровень, получив извне удар свободного электрона или поглотив квант излучения. Поглощение и состоит в поднятии электрона на больший уровень. С такого уровня электрон быстро возвращается к своему нормальному уровню, испуская квант излучения. Частота кванта определяется тем же правилом, что и при боровском переходе с возбужденной на нормальную орбиту, с высшей на низшую.

Что касается микромеханики, то элементарные ее основы могут и должны излагаться в настоящее время в курсе физической химии.

Уже по одному этому в курсе неорганической химии представление о том, как можно подойти к исследованию строения атома, мы можем дать лишь при помощи теории атома Бора.

ГЛАВА XIV

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Поводом к открытию периодического закона послужило составление «Основ химии».

Ни одна из существующих в то время систем классификации элементов не могла удовлетворить Д. И. Менделеева. Он стал пытаться построить новую систему.

«В этих поисках новой системы, — говорит Л. А. Чугаев, — им руководила предвзятая идея, плодотворность которой не замедлила обнаружиться. Заключалась она в том, что *атомный вес есть коренное и наиболее глубокое свойство* каждого элемента».

«Понятие о химических элементах, — говорит Д. И. Менделеев в своих «Основах», — и о том, что мы считаем атомным их весом, принадлежит к числу таких же основных во всем естествознании, как и понятие о массе или количестве вещества.

«По смыслу всех точных сведений о явлениях природы, масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства, потому что все они определяются подобными же условиями или таковыми же силами, какие действуют определяя вес тела, он же прямо пропорционален массе вещества. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами — с другой».

Кладя в основание своих поисков естественной системы элементов эту идею, Д. И. Менделеев расположил элементы в порядке возрастания их атомных весов, заметил периодическую повторяемость свойств и построил на этой основе свою систему.

Если мы, начиная с лития и кончая фтором, напишем друг возле друга ряд элементов по возрастающей величине их атомного веса, то получим:

Литий	Бериллий	Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор
Li	Be	B	C	N	O	F
7	9	11	12	14	16	19

Здесь, начиная от лития к фтору, постепенно, по мере увеличения атомного веса, наблюдается переход от металла к металлоиду; следующим за фтором элементом по величине атомного веса будет натрий (мы при наших рассуждениях пока не принимаем в расчет элементов группы благородных газов, как аргон, гелий и т. п.); можно было бы думать, что он окажется обладающим металлоидными свойствами в большей степени, чем фтор; однако он оказывается самым настоящим металлом, во всех главнейших свойствах похожим на литий; подпишем его, поэтому, под литием, а следующие по величине атомного веса элементы будем подписывать соответственно под бериллием, бором, углеродом и т. д. до фтора.

Сделав так, получим такие два ряда:

Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19
Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5

Мы видим, что в вертикальных рядах этой таблицы находятся сходные между собой элементы отдельных групп, например, хлор и фтор, кислород и сера, азот и фосфор, углерод и кремний, литий и натрий.

Следующий за хлором по величине атомного веса элемент будет калий (39); его опять нужно подписать под литием, в один вертикальный ряд с последним и натрием и т. д.

Если мы начнем с лития считать элементы по возрастающей величине их атомного веса, то восьмой по счету (Na) окажется сходным с литием; если начнем считать с бериллия, то опять таки восьмой по счету (Mg) будет сходен по свойствам с бериллием; с какого бы из элементов мы ни начали счет, *восьмой* по счету окажется сходным с тем, с какого мы начали считать.

При счете, например, начиная с лития, замечается постепенное изменение металлических свойств в металлоидные, а когда дойдем до восьмого по счету, наблюдается огромный скачок в изменении свойств, *сразу* и при том обратное изменение свойств металлоидных в металлические; идя затем по таблице далее вправо от натрия, опять наблюдаем постепенное изменение металлов в металлоиды, вплоть до хлора; затем при переходе к восьмому (по счету от натрия), именно к калию, сразу и опять обратное изменение свойств.

В изменении свойств по мере увеличения атомного веса наблюдаются, как видим, определенные периоды; при постепенном увеличении атомного веса свойства постепенно изменяются в одном и том же направлении (от металлических к металлоидным), затем, при дальнейшем постепенном увеличении атомного веса, наблюдается сразу возвращение к прежним свойствам, потом вновь постепенное изменение в прежнем направлении, вновь возвращение скачком к прежним свойствам и т. д.

Когда одна величина изменяется в зависимости от изменения другой величины, то первую называют функцией второй. Значит, свойства элементов являются функцией их атомного веса. Когда изменение функции происходит так, как у нас изменение свойств по мере увеличения атомного веса, то ее называют периодической функцией; рассмотрение нашей таблички приводит нас к выводу, что *свойства элементов* являются периодической функцией их атомных весов.

Если мы будем продолжать нашу таблицу далее и поместим в нее все элементы, то увидим, что эта закономерность применима к таблице всех элементов.

Продолжая нашу таблицу далее, мы натолкнулись бы на затруднения, которые встретились Д. И. Менделееву при составлении его таблицы. В то время не были еще открыты многие, теперь уже известные, элементы. Если бы мы писали нашу таблицу в то время, то очень скоро были бы поставлены в затруднение. Вслед за калием идет (по величине атомного веса) кальций; подписав его под магнием, мы получим:

Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19
Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5
K 39	Ca 40	—	—	—	—	—

Пока все идет хорошо; кальций попал в группу сходных с ним элементов; но следующий из известных в то время элементов титан Ti попадает под алюминий, а он совсем не похож ни на алюминий, ни на бор, но во многом похож на кремний и углерод.

Заметив это, Д. И. Менделеев сделал предположение, что должен существовать элемент с атомным весом, средним между атомными весами кальция (40) и титана (48); этот элемент и должен стоять в группе бора под алюминием, а титан нужно поместить в группу сходных между собой элементов под кремнием. Это предположение потом оправдалось. Таким образом, в системе Менделеева оказалось несколько пустых мест. Д. И. Менделеев точно предсказал на основании своей системы свойства многих из элементов, которые должны были стоять на этих пустых местах, и предсказания эти вполне оправдались, когда были открыты соответствующие элементы. Мы увидим далее, насколько просто делать такие предсказания, пользуясь системой Менделеева; однако, как это ни просто кажется теперь, никто в то время, кроме Менделеева, не сумел этого сделать. Лотар Мейер, одновременно открывший периодический закон, также не сумел настолько разобраться в системе элементов, чтобы делать подобные предсказания. Это лишний раз подтверждает ту истину, что всякая гениальная мысль кажется очень простой после того, как она уже высказана.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева по группам и рядам

Ряды	Группы элементов										
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	—	Водород H 1,00778	—	—	—	—	—	—	—		
2	Гелий He 4,00216	Литий Li 6,94	Бериллий Be 9,02	Бор B 10,82	Углерод C 12,0036	Азот N 14,008	Кислород O 16,00	Фтор F 19,0	—		
3	Неон Ne 20,2	Натрий Na 23,05	Магний Mg 24,32	Алюминий Al 26,97	Кремний Si 28,06	Фосфор P 30,983	Сера S 32,07	Хлор Cl 35,46	—		
4	Аргон Ar 39,94	Калий K 39,104	Кальций Ca 40,07	Скандий Sc 45,1	Титан Ti 47,9	Ванадий V 50,95	Хром Cr 52,01	Марганец Mn 54,93	Железо Fe 55,84	Кобальт Co 58,94	Никель Ni(Cu) 58,69
5	—	Медь (Cu) 63,57	Цинк Zn 65,33	Галлий Ga 69,72	Германий Ge 72,6	Мышьяк As 74,96	Селен Se 79,2	Бром Br 79,916	—	—	—
6	Криптон Kr 82,9	Рубидий Rb 85,45	Стронций Sr 87,63	Итрий Y 88,93	Цирконий Zr 91,22	Ниобий Nb 93,5	Молибден Mo 96,0	—	Рутений Ru 101,7	Родий Rh 102,9	Палладий Pd Ag 106,7
7	—	Серебро (Ag) 107,88	Кадмий Cd 112,41	Индий In 114,8	Олово Sn 118,7	Сурьма Sb 121,76	Теллур Te 127,5	Иод J 126,93	—	—	—
8	Ксенон Xe 130,2	Цезий Cs 132,81	Барий Ba 137,36	Лантан La 138,9	Церий Ce 140,13	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттербий Yb 173,5	—	Тантал Ta 181,5	Вольфрам W 184	—	Осмий Os 190,9	Иридий Ir 193,1	Платина Pt(Au) 195,23
11	—	Золото (Au) 197,2	Ртуть Hg 200,61	Таллий Tl 204,39	Свинец Pb 207,21	Висмут Bi 209,0	—	—	—	—	—
12	Em 222	—	Радий Rd 225,97	—	Торий Th 232,19	—	Уран U 238,14	—	—	—	—

Высшие солеобразные окислы									
R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄	—
Высшие газообразные водородные соединения									
—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	—	—

Итак, в основе *периодической* системы лежит *периодический закон* Д. И. Менделеева, по которому все свойства элементов являются *периодической функцией* их атомных весов.

Рассмотрим теперь поближе систему Менделеева.

Система состоит из девяти вертикальных рядов или групп.

Нулевая группа, в которой помещены благородные газы, не обладающие способностью образовывать химические соединения и обладающие, следовательно, *нулевой валентностью*.

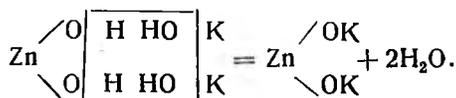
Первая группа, к которой принадлежат *одновалентные* элементы, образующие окислы типа R_2O ; сюда относятся знакомые уже нам металлы: литий, натрий и калий.

Вторая группа, где помещены *двувалентные* элементы, дающие окислы типа RO ; сюда принадлежат металлы: кальций, стронций и барий.

Третья группа — *трехвалентных* элементов и т. д.

Если мы ограничимся частью системы, заключающей в себе семь групп (I—VII), и, не касаясь водорода, будем рассматривать находящиеся здесь элементы в горизонтальном направлении, идя слева направо, то заметим следующее.

В первой группе находятся такие элементы, как калий и натрий, т. е. настоящие металлы; то же самое можно сказать и о второй группе; элементы: кальций, стронций и барий, принадлежащие к этой группе, также — настоящие металлы, близкие по свойствам к металлам первой группы. Однако, уже здесь мы находим элемент цинк, который по всем своим свойствам должен быть отнесен к металлам, но по одному своему свойству напоминает металлоиды; именно его гидрат окиси $[Zn(OH)_2]$ растворяется в сильных основаниях, образуя так называемые цинкаты:



которые по способу образования и по своему строению должны быть отнесены к разряду солей, где цинк играет роль металлоида; в следующей, третьей группе встречается металл алюминий, обладающий такой же, как и цинк, способностью образовывать солеобразные соединения, где он входит в состав аниона соли; кроме того, в этой же группе уже находится и металлоид бор; в следующей, четвертой находим уже два металлоида: углерод и кремний и несколько металлов, обладающих кислотными окислами, и т. д., вплоть до седьмой группы, к которой принадлежат такие настоящие металлоиды, как фтор, хлор, бром и иод, и металл марганец, образующий настоящие кислоты, как, например, марганцевую кислоту.

Другими словами, слева направо (от I до VII группы) происходит по мере увеличения атомного веса изменение металлических свойств в металлоидные — переход от настоящих металлов к настоящим металлоидам.

Если теперь мы будем рассматривать элементы каждой группы, то заметим следующее.

Во-первых, в каждой группе элемент с наименьшим атомным весом несколько отличается по своим свойствам от остальных элементов той же группы и несколько приближается к элементам соседней группы; так, литий отличается от калия и натрия несравнимостью углекислой и фосфорнокислой солей и приближается по этому своему свойству к кальцию, стронцию и барию — элементам соседней группы.

Во-вторых, рассматривая каждую группу без этих элементов с наименьшим атомным весом, мы заметим, что она распадается на две подгруппы наиболее сходных между собой элементов; так, во второй группе существует подгруппа кальция, стронция и бария, — элементов, принадлежащих к *четным* горизонтальным рядам, очень схожих между собой и несколько отличающихся от элементов второй подгруппы (магния, цинка, кадмия и ртути), принадлежащих к *нечетным* рядам.

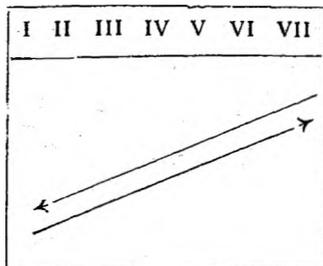
В каждой из этих семи групп (I—VII) системы элементы (исключая первые с наименьшим атомным весом) четных рядов образуют подгруппу, члены которой отличаются от членов второй подгруппы, образованной элементами нечетных рядов, и отличаются тем, что обладают большим в общем металлическим характером.

Например, во второй группе элементы первой подгруппы (Ca, Sr и Ba) — настоящие металлы, не обладающие ни *одним* признаком металлоида, среди же членов второй подгруппы находится цинк, обладающий уже одним свойством (см. выше), служащим обыкновенно отличительным признаком металлоида.

В каждой подгруппе по мере увеличения атомного веса (значит сверху вниз) наблюдается постепенное увеличение металлической природы.

Значит, в общем металлоидный характер, т. е. способность атомов приобретать электроны, увеличивается слева направо (от Li к F) и снизу вверх, а металлический, т. е. способность атомов отдавать электроны, — справа налево и сверху вниз.

Направление увеличения металлических свойств



Направление увеличения металлоидных свойств

В каждой группе есть элементы, особенно характерные для этой группы.

В группах I — IV — это элементы четных, а в группах V, VI и VII — элементы нечетных рядов.

Чрезвычайный интерес приобретает вопрос о валентности элементов, если разбираться в нем, исходя из периодической системы.

Составим таблицу главных кислородных соединений элементов третьего ряда:

Номер группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Элементы	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Формулы кислородных соединений	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O Cl ₂ O ₇
Валентность	1	2	3	4	5 6 (3)	6 7 (2)	7 (1)

Как ясно из таблицы, в *первых четырех группах* (постоянная) валентность данного элемента по отношению к кислороду равна *номеру его группы*.

В *трех* остальных группах, элементы которых обладают переменной валентностью, максимальная (высшая) валентность элемента равна *номеру его группы*.

Эта закономерность наблюдается и для всей периодической системы в целом. Ее можно выразить так.

Максимальная (высшая) валентность элемента по отношению к кислороду равна номеру его группы в периодической системе.

Перекисные соединения как будто являются исключением из этой законности.

Например, в Na₂O₂, BaO₂ и т. п. натрий является как будто двувалентным, барий как будто четырехвалентным.

Противоречие это лишь кажущееся. Мы знаем, что эти соединения — соли перекиси водорода H^U — '(O₂)' — H^U, следовательно, их формулы строения:



здесь натрий, как и всегда, одновалентен, барий — двувалентен.

Сопоставим теперь с валентностью по кислороду валентность по водороду.

Как мы видели при рассмотрении свойств щелочных металлов, водородистые соединения последних обладают совершенно иным характером, чем водородистые соединения металлоидов.

К типу последних принадлежат водородистые соединения VII и VI групп. К типу первых — водородистые соединения I, II и III групп.

Газообразные соединения с водородом элементов V и IV групп имеют общее с таковыми же элементов VI и VII групп. Газообразные соединения с водородом этих четырех групп резко отличаются по свойствам от твердых нелетучих водородистых соединений первых трех групп.

Эти отличия находят себе выражение в периодической системе.

Валентность по водороду возрастает, начиная от I группы до III, равна здесь валентности по кислороду и, следовательно, номеру группы.

В IV группе валентность по водороду достигает своей максимальной величины, равна и здесь еще валентности по кислороду, но затем, по направлению к VII группе, уменьшается так, что элементы этой последней группы являются одновалентными по отношению к водороду.

Высшая валентность по кислороду увеличивается от I до VII группы.

Номер группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формулы высшего кислородного соединения	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7
Формулы высшего водородного соединения	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH
Высшая валентность по кислороду	1	2	3	4	5	6	7
Валентность по водороду	1	2	3	4	3	2	1
				8	8	8	8

Валентность по водороду увеличивается от I до IV и уменьшается далее от IV до VII.

При этом наблюдается следующая закономерность.

В IV, V, VI и VII группах сумма валентности по водороду и (высшей) по кислороду есть величина постоянная, равная 8.

В настоящее время мы называем валентность по кислороду положительной валентностью, валентность по водороду — отрицательной.

Сумма коэффициентов отрицательной валентности и максимальной положительной должна быть равна восьми.

До сих пор мы говорили о периодическом изменении химических свойств, т. е. мы все время толковали об элементах, а не о простых веществах.

Химические свойства характеризуют собой прежде всего элемент; они проявляются в способности его к тем или иным взаимодействиям с другими элементами и определяются его соединениями с последними, где он как раз находится в состоянии элемента.

Те же соотношения, что для элементов, наблюдаются и для соответствующих им простых веществ.

Элементы в состоянии простых веществ характеризуются целым рядом определенных существенных свойств; эти физические свойства, так же как и химические, подчиняются периодическому закону; точно так же и физические свойства соединений элементов.

Лотар Мейер, почти одновременно с Д. И. Менделеевым открывший периодический закон, прежде всего обратил внимание на то, что в изменении физических свойств наблюдается определенная периодичность.

Особое внимание он обратил на изучение атомных объемов (см. выше). Он изобразил графически соотношения между атомными объемами и атомными весами (кривая атомных объемов Л. Мейера).

На диаграмме, представленной на рис. 47 и изображающей эту кривую, по оси абсцисс отложены величины атомных весов, по оси ординат — атомные объемы.

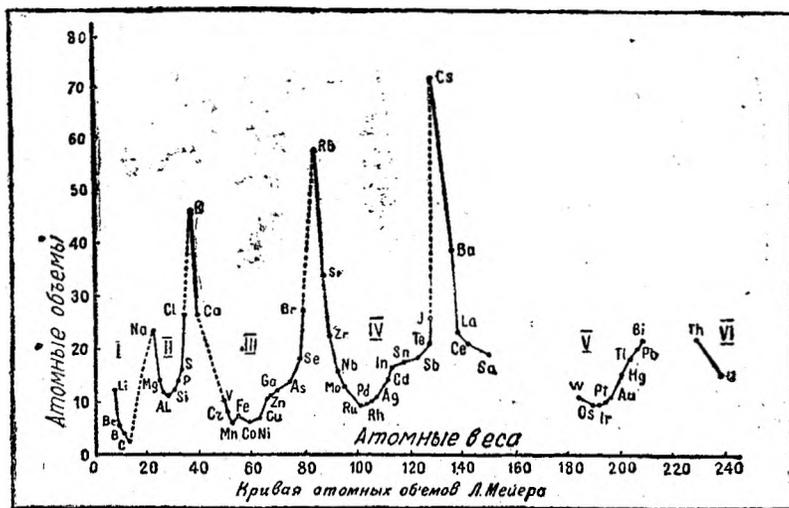


Рис. 47.

Зигзагообразный вид кривой сразу указывает на периодичность в изменении величин атомных объемов по мере увеличения атомного веса. Кривая состоит из пяти «отдельных взмахов», все повышающихся с увеличением атомного веса.

Сходные элементы одной и той же группы (подгруппы) занимают на кривой аналогичные места. Например, Li, Na, K, Rb, Cs, обладающие наибольшими атомными объемами, помещаются на самых высших точках кривой. Наоборот, во впадинах ее находятся металлы со слабыми основаниями, обладающие наименьшими атомными объемами, главным образом металлы VIII группы. Восходящие ветви кривой заняты типичными металлоидами (F, Cl, Br, J, S, Se, Te), нисходящие — электроположительными элементами (например, металлами II группы Ca, Sr, Ba). Атомные объемы сходных элементов лежат на одной прямой (например, K, Rb и Cs; Cl, Br, J; S, Se и Te).

«Отношение элементов к кислороду, — говорит Л. Мейер, — прочность их окислов получает наглядное выражение в связи с кривой атомных объемов. Все элементы, расположенные на отрезке кривой между каждым максимумом и следующим минимумом (немного дальше, чем этот последний), весьма прочно удерживают кислород, и потому лишь с трудом восстанавливаются из окислов. Элементы, лежащие дальше, до следующего максимума, наоборот, восстанавливаются легко».

«Обсуждая те же объемные отношения, Д. И. Менделеев становится на более широкую точку зрения, — говорит Л. Чугаев. — Он не ограничивается рассмотрением одних только простых тел и остается вливается на вопросе о том, как изменяется объем атома в зависимости от того, с какими другими атомами он находится в соединении».

По величине сжатия атомных объемов при образовании соединений различных атомов оказалось возможным судить о величине сродства между ними.

Явная периодичность наблюдается и для других физических свойств простых веществ, например, для температур плавления и кипения, точно также для [оптических, электрических и магнитных свойств как простых веществ, так и их химических соединений.

Рассмотрев взаимное соотношение элементов, мы видим, что здесь существуют определенные закономерности, чрезвычайно облегчающие запоминание свойств элементов; каждый элемент обладает *определенным местом* в системе, *определяющим* его свойства и дающим возможность предсказать эти свойства на основании свойств его соседей: левого, правого, верхнего и нижнего.

Так, например, у мышьяка, элемента второй подгруппы пятой группы, соседями являются элементы его подгруппы: фосфор и сурьма и элементы его ряда (пятого) германий и селен:

	P	
	31,02	
Ge	As	Se
72,6	74,96	79,2
	Sb	
	121,76	

Атомный вес мышьяка представляет [собой среднее арифметическое из атомных весов этих его соседей

$$\frac{31,02 + 121,76 + 72,6 + 79,2}{4} = 76,16.$$

Точно также его удельный вес, температура плавления и т. д. представляют собой средние арифметические из таких же величин его соседей.

Мышьяк принадлежит к пятой группе; значит, он должен с кислородом давать окислы As_2O_5 и As_2O_3 кислотного характера; но в нем

должна уже появляться и металлическая природа (хотя и слабая), судя по характеру некоторых из его соседей.

На основании места, занимаемого мышьяком, можно даже предсказать, будут ли те или иные его соединения — твердые, жидкие или газообразные вещества, каковы будут их температуры плавления, их удельные веса и т. д.

Выше было указано, что во время составления системы было в ней еще больше пустых мест, чем теперь, и что эти пустые места соответствуют неоткрытым еще элементам, которые должны существовать, раз существует периодическая система элементов.

Д. И. Менделеев предсказал таким способом, как только что указано, свойства многих из этих неизвестных элементов. Так, в то время места, занятые теперь скандием, галлием и германием, были пустыми. Д. И. Менделеев предсказал свойства элементов, которые должны занимать эти места; он назвал эти элементы экабором, экаалюминием и экакремнием.

Через несколько лет были открыты элементы скандий, галлий и германий, обладающие точно такими свойствами, какие были предсказаны Менделеевым для экабора, экаалюминия и экакремния.

Чтобы показать, до какой степени точно были предсказаны свойства, приведем таблицу некоторых из них для экакремния и германия.

	Предсказано для экакремния	Найдено для германия
Ат. вес	72,8	72,6
Уд. вес	5,5	5,46
Уд. вес двуокиси . .	4,7	4,7
	Кислотные свойства двуокиси должны быть еще больше, чем у олова. Соеди- нение с хлором — жидкость удельного веса 1,9, кипиющая ниже 100°, и т. д.	Кислотные свой- ства больше, — чем у олова. Соеди- нение с хлором — жидкость удель- ного веса 1,88, ки- пящая при 83°.

Следовательно, периодическая система позволяет предсказывать существование и свойства новых элементов. Кроме того, она дает возможность определять атомный вес элемента. Так, например, металл *индий* соединяется с хлором в отношении 38,27 вес. частей на 35,5 вес. частей последнего.

Если мы предположим, что индий — одновалентен, то его атомный вес будет равен 38,27 и формула его окисла будет In_2O ; его, значит, пришлось бы поместить в первую группу системы; но там соответствующее место занято калием (атомный вес 39); кроме того, окись индия — слабощелочного характера; если предположим, что индий двувалентен, то его атомный вес будет вдвое больше: $38,27 \times 2 = 76,54$; состав его окисла будет InO .

Тут выходит, что его место должно быть между мышьяком и селеном (по атомному весу); но тогда его окись должна бы иметь другой состав. Предположим, наконец, что индий — трехвалентен; тогда

его атомный вес $38,27 \times 3 = 114,81$, и окись имеет состав In_2O_3 и он должен стоять в системе между кадмием и оловом, как раз в группе третьей (трехвалентные элементы).

Здесь, действительно, есть свободное место, которое должен занимать трехвалентный элемент, обладающий свойствами индия. Отсюда следует, что атомный вес индия равен 115.

Как Д. И. Менделеев, так и Л. Мейер заметили, что целый ряд элементов не находит себе места в системе соответственно своим свойствам. Можно было думать, что их атомные веса определены неверно.

И вот тут-то еще раз сказалась разница между Л. Мейером и Д. И. Менделеевым, между просто талантливым классификатором и гением, глубоко проникающим в самую сущность вещей.

Л. Мейер по поводу несоответствия между местами в системе по атомному весу и по свойствам для некоторых элементов пишет:

«Было бы поспешно изменять донныне принятые атомные веса на основании столь непрочного основного пункта. Вообще, в настоящее время на подобного рода аргументы нельзя ни слишком сильно полагаться, ни ожидать от них столь же определенного решения вопроса, как от определения теплосмкости или плотности пара».

Д. И. Менделеев, наоборот, сразу почувствовал, что им открыт закон природы, один из основных законов химии, — он понял, к каким важным следствиям приводит этот закон, какие широкие перспективы он открывает, и сейчас же по открытию периодического закона он «решился предпринять исправление старых атомных весов, неверно определенных, прочное установление атомных весов элементов мало изученных и, наконец, предсказание элементов неведомых, со всеми свойствами их разнообразных соединений».

Периодическая система, несомненно, закон природы, связывающий в одно целое все элементы, указывающий на родственную связь между ними, на единство их происхождения.

Но и в этой стройной и выдержанной в общем и целом системе существуют отступления от периодического закона.

К числу их прежде всего надо отнести существование элементов, которым свойства указывают одно место в системе, а атомный вес — другое (см. дальше: закон Мозли). Так, аргон с атомным весом 39,94 должен стоять после калия, атомный вес которого 39,1, теллур (127,5) после иода (126,93). Между тем по всем их свойствам они должны стоять и поставлены Д. И. Менделеевым в обратном порядке. То же относится к кобальту и никелю (см. дальше: закон Мозли).

Периодическая система в свете современных представлений о строении атома. Периодическая система и теория квант

Выше были указаны отступления от общей периодической закономерности, наблюдаемые в системе.

Точное установление рядов системы, особенно для средних элементов было затруднительно.

В настоящее время исследование рентгеновских спектров элементов дало возможность точно определить порядок, в котором они располагаются друг за другом в периодической системе.

При этом оказалось, что последовательность расположения элементов не всегда совпадает с последовательностью величин их атомных весов.

Порядок расположения элементов друг за другом, «порядковое число» элемента определяется не величиной атомного веса, но величиной заряда ядра.

Величина заряда ядра атома определяется следующим образом.

Было сделано наблюдение, что α -частица, проходя сквозь тонкую металлическую фольгу, испытывает отклонение от своего пути. Тонкий пучок α -лучей, проходя через фольгу, дает явления рассеяния.

Иногда получаются чрезвычайно большие отклонения — на 90° и больше. Получается впечатление, что α -частицы отражаются от атомов фольги. Такие большие отклонения наблюдаются и при прохождении α -частиц через газы.

Чем больше вес атома вещества, через которое проходят α -частицы, тем больше эти необычайные отклонения.

Это явление и положено в основу известной уже нам теории строения атома (предложенной Резерфордом) с центральным положительным ядром и вращающимися вокруг него электронами.

Когда положительно заряженная α -частица пролетает сквозь атом какого-либо вещества очень близко от его ядра, то она получает сильное отклонение, вследствие сильного отталкивания положительным зарядом ядра.

Математический анализ этого явления отклонения привел к выводу, что последнее находится в зависимости от квадрата заряда ядра.

Это позволило вычислить из величины отклонения величину заряда ядра, принимая заряд водородного атома за единицу.

Если расположить все элементы в порядке периодической системы, то порядковый номер элемента в системе будет равен величине положительного заряда ядра его атома.

Следовательно, порядковый номер элемента в периодической системе определяется величиной заряда ядра его атома.

Порядковый номер элемента можно определить по числу колебаний «характеристического» рентгеновского его излучения.

Рентгеновская трубка дает неоднородное, смешанное излучение. От него получается спектр, содержащий всевозможные длины волн между известными границами, на подобие спектра видимого белого света.

Но, кроме того, в спектре наблюдаются определенные *очень резкие отдельные линии*, соответствующие вполне определенным длинам волн. Эти определенные длины волн зависят от природы того металла, из которого состоит антикатод трубки. Им дали название *характеристического излучения* металла антикатада.

Каждый металл, будучи взят в качестве антикатада трубки, дает такие линии определенной длины волны.

Рентгеновский спектр, испускаемый атомами различных элементов, может быть разложен на отдельные группы линий или серий, обозначаемые символами *K, L, M, N, O* и *P*. Из них *K*-серия включает линии с наименьшей длиной волны, *P*-серия — с наибольшей длиной волны; соответственно частоты колебаний наибольшие в *K*-серии и наименьшие в *P*-серии. Возникновение рентгеновского спектра аналогично возникновению оптического. ⁽¹⁾ И тот и другой

¹ См. «Понятие о теории квант. Модель атома по Бору».

являются результатом перескока электронов с одной орбиты на другую. Но только оптический возникает в результате перескока валентных электронов, а рентгеновский — в результате перескока электронов внутренних слоев. Поэтому к рентгеновским спектрам применимы те же формулы, что и к оптическим.

Так, для линии *K* применяется та же формула, что и для водородной серии Лимана:

$$\nu = R (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right);$$

здесь *R* — константа Ридберга, *Z* — заряд ядра (в формулах для водорода *Z* не вводится, так как для водорода он равен единице; в формуле же оптических спектров остальных элементов также вводится величина ядра в квадрате).

Для первой линии *L*-серии применяется формула, аналогичная формуле Бальмера в спектре водорода:

$$\nu = R (Z - 7,4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Разница заключается лишь в члене, вычитаемом из заряда ядра, причем он один и тот же для определенной серии в атомах всех элементов, но различен для различных серий.

Коссель разъяснил возникновение различных серий: все электроны в атоме расположены по группам соответственно сериям. Таким образом, *K*-группе отвечает *K*-серия, *L*-группе отвечает *L*-серия и т. д. Более подробное изучение механизма возникновения рентгеновского спектра показывает, что наиболее близка к ядру *K*-группа и наиболее отдалена *P*-группа.

При возникновении оптического спектра валентный электрон, как внешний, подымается на более высокую орбиту, не занятую другими электронами, и, перескакивая оттуда обратно, излучает. Между тем все внутренние группы заполнены, поэтому электрон из группы *K* или другой внутренней группы не может подняться на орбиту *L*, *M* или какую-либо другую, принадлежащую внутренним группам. Поэтому для возникновения серии *K* надо выбить электрон из этой группы так, чтобы он совсем ушел из атома. Тогда электрон из группы *L* может перескочить на свободную орбиту группы *K*. Возникает *K_α*-линия серии *K*. Может на орбиту *K*-группы перескочить электрон и из *M*-группы, тогда возникает *K_β*-линия той же серии *K*. Если выбить электрон из группы *M* и на орбиту этой группы перескочит электрон из группы *O*, то излучается *M_β*-линия серии *M*, и т. д. Таков механизм возникновения рентгеновского спектра. Из изложенного ясно, как возникают отдельные линии одной и той же серии. В *K*-серии три линии: *K_α*, *K_β* и *K_γ*.

Из сопоставления формул для частот колебаний *K* и *L*-серий ясно, что *K*-серии отвечают большие частоты, более короткие волны. Квант энергии *hν*, необходимый, чтобы выбить электрон из *K*-группы,

следовательно, будет больше, а из этого, естественно, вытекает, как следствие, что электроны *K*-группы расположены глубже в атоме, ближе к ядру. Разбирая подобным же образом формулы частот колебаний для других серий, удалось показать, что группы электронов расположены, считая от ядра, в порядке от *K*-группы к *P*-группе.

Порядок расположения групп и возникновения рентгеновских серий ясен из рис. 48.

Величины частот колебаний рентгеновских лучей зависят от величины заряда ядра (см. формулу). Для *K*-серии из заряда ядра вычитается единица, для *L*-серии вычитается большее число — 7,4. Электроны, располагаясь вокруг ядра, находятся под действием электростатического притяжения ядра и своими зарядами уменьшают в большей или меньшей степени его заряд. Поэтому и вычитается в формуле та или иная величина в зависимости от большего или меньшего влияния заряда электронов на заряд ядра. Валентный же электрон располагается так далеко от ядра, что его влияние на заряд ядра не учитывается и в формулу оптического спектра вводится полная величина заряда ядра.

Изучение рентгеновских спектров дало возможность сделать чрезвычайно важные выводы как для расположения атомов элементов в периодической системе, так и для строения атома.

Мозли (1913 г.) показал, что частоты рентгеновских линий очень просто связаны с величиной заряда ядра — с числом положительных зарядов ядра. Порядок же расположения элементов в периодической системе определяется числом положительных зарядов ядра. Следовательно, определив частоту линии рентгеновского спектра, легко по формуле (см. выше) вычислить заряд ядра, а, значит, порядковый номер элемента — найти место этого элемента в периодической системе. Между числами колебаний и порядковыми номерами существует (см. формулу) линейная зависимость.

Закон Мозли гласит: корни квадратные из чисел колебаний представляют линейные функции порядковых номеров элементов.

Если на оси ординат расположить корни квадратные из чисел колебаний, а на оси абсцисс порядковые номера, то прямая линия идет так плавно, что небольшая неточность в определении порядкового номера сразу видна. Мозли расположил все элементы в порядке возрастания их порядкового числа (заряда ядра), и тогда оказалось, что те отклонения, которые наблюдались в периодической системе, когда за основание для порядка расположения элементов брались атомные веса, отпадают. Кобальт должен стоять раньше никеля, так как у первого порядковый номер 27, а у второго — 28. То же обнаружилось и для теллура и иода, для аргона и калия.

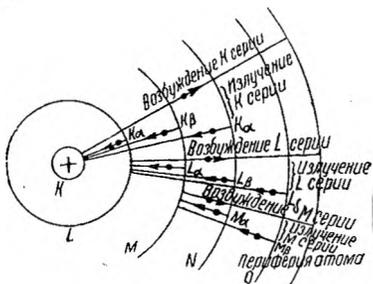


Рис. 48.

Кроме того, Мозли показал, что в периодической системе остаются шесть незанятых мест, и точно указал, где эти места находятся в системе. Четыре элемента в полном соответствии с предсказанием Мозли уже найдены и в настоящее время остаются только два незанятых места 85 и 87.

Из той же формулы следует, что частоты растут *постепенно, плавно*, вместе с величиной заряда ядра. На то же указывает и постепенный

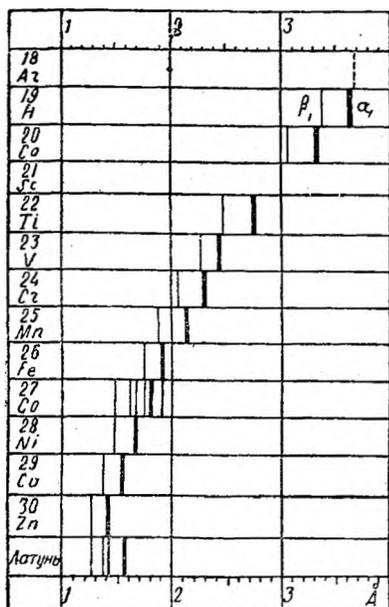


Рис. 49.

рост прямой. Особенно отчетливо это видно при рассмотрении спектров той или иной серии.

На рис. 49 изображена K -серия (α_1, β_1) некоторых элементов по Мозли.

На рисунке резко выступает одна особенность: общий вид спектра у всех элементов, начиная с аргона и кончая цинком, совершенно одинаковый. Отличается он только длинами волны, причем с ростом заряда ядра (и атомного веса) идет постепенное уменьшение длины волны (это вытекает из формулы). Постепенность так велика, что отсутствие спектра для скандия прямо бросается в глаза. Кроме того, спектр латуни, в котором отчетливо видны линии меди и цинка, говорит о том, что рентгеновский спектр выражает свойства атома, и притом те свойства, которые не меняются от того, что атомы данного элемента входят в состав сплава. Больше

того, главная часть этих спектров была изучена на соединениях; в частности редкие земли были исследованы на окислах этих элементов.

Следовательно, рентгеновские спектры обнаруживают постепенное, *непериодическое*, изменение свойств атома. Периодичность в изменении свойств наблюдается на оптических спектрах, зависящих от перескока *внешних*, валентных электронов. Выражается она и в кривой атомных объемов (рис. 47) и в некоторых других свойствах. Это указывает на то, что непериодические свойства связаны с внутренними электронами, на состоянии которых не отражается совсем или почти не отражается, находится ли атом данного элемента в соединении или нет, так как в акте химического соединения принимают участие только валентные электроны. С ними же связаны и изменения атомных объемов. То же подтверждается и большими величинами работы отрыва внутренних электронов по сравнению с теми же работами отрыва для валентных, внешних электронов (см. выше).

Из изложенного вытекает ряд выводов, имеющих значение не только для расположения элементов в периодической системе, но и для построения модели атомов.

Так, из того факта, что вычитающийся член для определенной серии всегда один и тот же, вытекает, что внутренняя часть всех сложных атомов построена совершенно одинаково. Это дает определенные указания на то, как надо представлять себе постепенное построение атомов, начиная с более простых и переходя к более сложным, особенно если принять во внимание еще некоторые детали строения рентгеновских спектров.

Представим себе атом какого-либо элемента, стоящий в периодической системе под определенным номером, следовательно, заключающий в себе ядро, несущее положительный заряд, отвечающий этому номеру. Вокруг этого ядра должны нанизываться электроны в числе, равном тому же номеру, причем это нанизывание должно происходить в определенном порядке. Этот порядок определяется местом наиболее прочной связи. Электрон расположится на той орбите, на которой он будет наиболее прочно связан с ядром. В атоме следующего за ним элемента должно повториться нанизывание электронов в том же порядке, но, так как заряд его ядра на единицу больше, то и электронов должно быть на один больше и этот лишний электрон опять поместится на той орбите, где связь его с зарядом ядра будет больше, и следовательно, работа отрыва тоже больше.

В разделе о квантах (см. стр. 253) было дано выражение для работы отрыва энергии ионизации. В это выражение входит — частота колебаний данного излучения, с одной стороны, и радиус орбиты, с другой. Таким образом, из формулы, выражающей частоту излучаемых линий, можно вычислить энергию связи электрона на орбите, соответствующей данному радиусу, и вывести заключение, где поместился тот или иной электрон. Но орбиты и отвечающие им энергии связи не могут иметь произвольные значения, а только строго определенные, ограниченные квантовыми условиями. Поэтому и электроны в атоме будут располагаться в определенных местах, указанных этими квантовыми условиями. В эллиптических орбитах большая полуось и соответствующая энергия определяются Главным квантовым числом n , которое может принимать все значения от 1, 2 и т. д. до ∞ . Формула, данная для K -серии, имеет Главное квантовое число 1, формула, данная для L -серии — главное квантовое число 2, следовательно, K -серия одноквантовая, L -серия двухквантовая. Радиус орбиты определяется для K -серии квантовым числом n , равным единице, радиус орбиты L -серии — квантовым числом n , равным двум. Орбиты M -серии соответственно трехквантовые, N -серии четырехквантовые, O -серии пятиквантовые и P -серии шестиквантовые. Изменению главного квантового числа соответствует наибольшее изменение энергии. Им главным образом определяется энергия системы.

Каждой серии соответствует определенная группа электронов; поэтому K -группа электронов является одноквантовой, L -группа двухквантовой и т. д.

Следовательно, электроны в атомах располагаются по группам. Каждая группа характеризуется главным квантовым числом. Главное квантовое число определяет радиус орбиты и оно же определяет энергию связи. Однако это не совсем точно, так как в эллиптических орбитах имеются большая и малая полуось и главное квантовое число определяет только большую полуось. Энергия кванта излучения и соответствующая линия в спектре зависят от радиуса, поэтому наличие малой полуоси должно влиять на энергию излучения, должно определять появление иных линий. Действительно, более детальное рассмотрение спектра показало, что некоторые линии состоят собственно из группы близко расположенных линий; например, K_{α} состоит из семи линий. Размеры малой полуоси эллипса, импульс вращения орбиты электрона (см. стр. 257) ограничены квантовыми условиями. Размерам малой полуоси, импульсу вращения орбиты соответствует определенное энергетическое состояние, определяемое теми же квантовыми условиями. Изменению этих двух фактов отвечают меньшие энергетические изменения. Ограничивающее их квантовое число называется побочным и обозначается буквой k или, как его теперь чаще обозначают, буквой l ; ему придают значение на единицу меньшее и отсчет начинают с 0.

Определенному главному квантовому числу (определенной большой полуоси) могут соответствовать различные побочные квантовые числа (различные малые полуоси), определенному, одному и тому же, энергетическому состоянию, определяемому главным квантовым числом, будут отвечать различные энергетические состояния, определяемые побочным квантовым числом. Каждому побочному квантовому числу соответствуют определенные символы: s, p, d, f . Спектроскопические наблюдения показывают, что одноквантовое состояние может быть только состоянием s (побочное квантовое число 0), двухквантовое состояние может быть состоянием s и p (побочное квантовое число 0 и 1), трехквантовое может быть состоянием s, p и d (побочное квантовое число 0, 1 и 2) и, наконец, четырехквантовое может быть состоянием s, p, d и f (побочное квантовое число 0, 1, 2 и 3).

Для большей наглядности можно главные и побочные квантовые числа и соответствующие им символы сопоставить в табличке:

Символ	K	L	M	N	O	P
Главное квантовое число	1	2	3	4	5	6
Символ	s	p	d	f		
Побочное квантовое число	0	1	2	3		

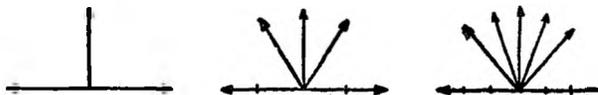


Рис. 50.

Вращение электрона вокруг собственной оси, «спин»,⁽¹⁾ еще больше увеличивает сложность спектра. Появляются еще новые линии, которые обнаруживаются только при очень чувствительных спектроскопах. При этом происходит расщепление линии на две, дублеты (например, желтая линия натрия), триплеты — три линии и т. д. Такая близость линий указывает на чрезвычайно малую разность энергий при перескоке электронов, в результате чего и появляются эти линии. В зависимости от направления вращения электрона при вращении вокруг своей оси энергия его связи с атомом различна. Но, так как разница этой связи с атомом, в зависимости от направления вращения электрона, очень мала, то и излучение из этих разных, но близких энергетических уровней дает очень близко расположенные друг к другу линии. Вращение это может быть только в двух направлениях. Поэтому соответствующее ему квантовое число может иметь только два значения и для того, чтобы разница между ними равнялась единице, как и у других квантовых чисел, им придают значения $+1/2$ и $-1/2$. Однако, такое состояние, определяемое тремя квантовыми числами, оказывается сложным, так как в магнитном поле спектральные линии расщепляются. Каждой же линии отвечает своя разность энергетических состояний. В магнитном поле электронные орбиты и весь атом в целом определенным образом ориентируются по отношению к магнитному полю. Эта ориентация также ограничена квантовыми условиями. Соответствующее квантовое число, — магнитное квантовое число m . Всего возможно ориентировок: $2l + 1$, где l — побочное квантовое число.⁽²⁾ Таким образом, только одна ориенти-

⁽¹⁾ См. «Еще о валентности. Неполлярная валентность».

⁽²⁾ «Состояние отдельного связанного с ядром электрона выражается четырьмя квантовыми числами. Три из них относятся к орбите, а четвертое — к собственному моменту количества движения или, как теперь принято говорить, к «спину» электрона. Мы перечислим эти квантовые числа и их возможные значения. Главное квантовое число n определяет характер электронного движения. В наглядном боровском описании орбит n дает большую ось эллипса; в волновой механике n определяет число радиальных узловых поверхностей волновой функции ψ . Для нас важно лишь то, что n пробегает значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

ровка для электрона s (см. таблицку), три для электрона p и т. д. Это магнитное квантовое число может принимать все значения между $-l$ и $+l$, включая и 0. Ориентировки наглядно видны на рис. 50.

Таким образом, все возможные движения электрона ограничены строго определенными условиями, квантовыми условиями, каждому из которых соответствует квантовое число. Эти ограничения дают возможность распределить электроны в атомах элементов. Так, главное квантовое число указывает на положение электрона в определенной группе. Каждому главному квантовому числу отвечает одно или несколько побочных квантовых чисел (см. стр. 277); это указывает на то, что каждая группа должна быть разбита на подгруппы и притом на столько подгрупп, сколько побочных чисел отвечают одному и тому же главному числу. Так, главному квантовому числу, равному 2, отвечают два побочных квантовых числа 0 и 1, следовательно, в двухквантовой группе L должно быть две подгруппы. Но в магнитном поле обнаруживаются еще возможные состояния, принимающие все значения от $-l$ до $+l$, включая и 0. Следовательно, для состояния $l = 0$ может быть только одно магнитное квантовое число $m = 0$, для $l = 1$ возможны магнитные квантовые числа: $-1, 0$ и $+1$, т. е. три разных ориентировки, три различных состояния электронных орбит. Итак, при главном квантовом числе, равном 2, в группе L возможны две подгруппы соответственно двум побочным квантовым числам $l = 0$ и $l = 1$; соответственно магнитным квантовым числам первой подгруппе может отвечать одна электронная орбита ($m = 0$) и второй подгруппе ($m = -1, 0, +1$) — три электронных орбиты.

Вводя принцип Паули, можно просто рассчитать, сколько электронов может быть в каждой подгруппе, а значит, и в группе.

Паули (1925 г.) установил принцип, по которому два электрона в атоме не могут совпадать в отношении всех четырех квантовых чисел. В только что разобранным примере, если взять два электрона, то они будут уже совпадать в отношении трех квантовых чисел для случая одной из подгрупп. Поэтому четвертое квантовое число, определяющее «спин» для этих двух электронов, должно быть различно. Для одного электрона оно будет равно $+1/2$, а для другого $-1/2$. Больше двух электронов не могут отвечать одной орбите. Поэтому для двухквантовой орбиты при побочном квантовом числе $l = 0$ может быть максимум два электрона, а для той же двухквантовой орбиты при $l = 1$, при трех возможных орбитах, считая по два электрона для одной, — возможно шесть электронов. Отсюда ясно, что в первой подгруппе может быть максимум два электрона, во второй — шесть, всего восемь. Итак, легко подсчитать, что группа L может заключать максимум восемь электронов:

Следовательно, зная, сколько побочных квантовых чисел соответствуют главному квантовому числу, определяют число подгрупп. Вычислив для каждого побочного числа число магнитных квантовых чисел, определяют число возможных орбит. Применяя принцип Паули, высчитывается максимальное число электронов в подгруппах и в данной группе.

Таблица дает возможность легко подсчитать все эти величины для всех подгрупп и групп периодической системы.

Второе квантовое число l есть момент количества движения электрона при его движении относительно ядра и принимает при данном n значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Соответствующие состояния обычно обозначают, как s -, p -, d - состояния. Третье квантовое число m есть составляющая момента количества движения в определенном направлении (которое можно представить себе как направление магнитного поля) и имеет $2l+1$ значений:

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Наконец, с собственным моментом количества движения электрона связывается постоянное квантовое число $s = 1/2$, короче называемое «спином» (М. Борн. Химическая связь и квантовая механика, 1932 г.).

$n=1$	$l=0$	$m=$	0
$n=2$ $n=2$	$l=0$ $l=1$	$m=$ $m=$	0 -1 0 +1
$n=3$ $n=3$ $n=3$	$l=0$ $l=1$ $l=2$		0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +
$n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$	$l=0$ $l=1$ $l=2$ $l=3$		0 0 +1 - -1 0 +1 +2 -3 -2 -1 0 +1 +2 +3

Соответственно побочным квантовым числам 0, 1, 2, 3 подгруппы обозначаются символами s , p , d и f . Вводя принцип Паули, максимальное число электронов, вполне заполняющее каждую подгруппу, будет следующее:

2 электрона для подгруппы K ,
 6 электронов » » » L ,
 10 » » » M ,
 14 » » » N .

Группа K включает подгруппу s , группа L подгруппы s и p , группа M — подгруппы s , p и d , группа N — подгруппы s , p , d и f . Максимальное число электронов, дающее вполне заполненные группы, следующее:

2 — для одноквантовой группы K ,
 2 + 6 = 8 — » двуквантовой группы L ,
 2 + 6 + 10 = 18 — » трехквантовой группы M ,
 2 + 6 + 10 + 14 = 32 — » четырехквантовой группы N .

Числу электронов в каждой группе соответствует число атомов элементов в отдельных периодах периодической системы. Каждый период начинается одновалентным элементом и заканчивается атомом благородного газа с законченной электронной обложкой. Так, первый период начинается одновалентным водородом и заканчивается благородным газом гелием. K -группа заполнена, заканчивается первый период, состоящий из 2 элементов. Второй период начинается одновалентным литием и заканчивается неонем. L -группа заполнена, заканчивается второй период, состоящий из 8 элементов. Третий период начинается одновалентным натрием и заканчивается аргоном. Подгруппа M -группы заполнена, заканчивается третий период. Четвертый период начинается одновалентным калием (начало заполнения N -группы) и заканчивается криптоном. M -группа заполняется вся, заканчивается четвертый период, состоящий из 18 элементов. Аналогичным образом можно рассмотреть и остальные периоды. Периоды в 2, 8 элементов называются малыми периодами, в 18 и 32 элемента называются большими периодами. Они выражаются общим формулой $2n^2$, где n равно 1, 2, 3, 4. Начало каждого периода совпадает с началом заполнения новой группы и заканчивается заполнением всей группы или подгруппы; это определяет появление устойчивой конфигурации того или иного благородного газа, стоящего в конце каждого периода.

Совпадение числа электронов в группе с числом элементов в периоде вытекает из данной выше схемы построения атомов элементов, выведенной из рассмотрения рентгеновских спектров (см. стр. 278).

Каждый последующий элемент имеет на один положительный и один отрицательный заряд больше предыдущего. Например, в атоме лития три положительных и три отрицательных заряда, здесь начинается постройка L -группы. Следующий элемент — бериллий — имеет уже положительный и отрицательный заряд

Подгруппы	K	L	M	N I	N II	N III	N IV	O I	O II	O III	P I	P II	P III	Q
Квантовые { числа { n l	1	2	3	0 1 2 3				0 1 2			0 1 2			7 0
Тип электронной орбиты	—	—	—	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
37 Rb	2	8	18	2	6			1						
38 Sr	2	8	18	2	6			2						
39 Y	2	8	18	2	6	1		2						
40 Zr	2	8	18	2	6	2		2						
41 Nb	2	8	18	2	6	4		1						
42 Mo	2	8	18	2	6	5		1						
43 Ma	2	8	18	2	6	5		2						
44 Ru	2	8	18	2	6	7		1						
45 Rh	2	8	18	2	6	8		1						
46 Pd	2	8	18	2	6	10								
47 Ag	2	8	18	2	6	10		1						
48 Cd	2	8	18	2	6	10		2						
49 In	2	8	18	2	6	10		2	1					
50 Sn	2	8	18	2	6	10		2	2					
51 Sb	2	8	18	2	6	10		2	3					
52 Te	2	8	18	2	6	10		2	4					
53 I	2	8	18	2	6	10		2	5					
54 X	2	8	18	2	6	10		2	6					
55 Cs	2	8	18	2	6	10		2	2		1			
56 Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2			
57 La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2			
58							1							
до Редкие земли	2	8	18	2	6	10	до	11						
71							13							
72 Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2			
73 Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3	2			
74 W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4	2			
75 Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5	2			
76 Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6	2			
77 Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7	2			
78 Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	8	2			
79 Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	1			
80 Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2			
81 Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	1		
82 Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2		
83 Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	3		
84 Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	4		
85 —	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	5		
86 Nt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6		
87 —	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6		1
88 Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6		2
89 Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2
90 Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2	2
91 Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6	3	2
92 U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	6	4	2

на единицу больший — четыре, прибавился еще один электрон (конечно, и положительный заряд) и т. д., вплоть до неона, у которого прибавилось уже 8 электронов. Восемь электронов постепенно нанизывались в каждом последующем элементе и дали 8 элементов второго периода. Подобные же рассуждения объясняют совпадение длин периодов с числом электронов в группах. В первых трех периодах (см. таблицу периодической системы) нанизывание электронов идет постепенно: после заполнения одной группы начинается построение новой. Но в первом большом периоде, который начинается калием, валентный электрон калия нанизывается не в подгруппе d группы M , еще не законченной, а в подгруппе s N -группы. Аналогичные явления наблюдаются и для Rb и некоторых других элементов. Выше уже упоминалось, что каждый новый электрон нанизывается в атоме по месту наиболее прочной связи. Прочность связи зависит от положения — расстояния электрона от положительного заряда ядра во время его обращения вокруг ядра. Это расстояние, а, следовательно, и притяжение, определяется для круговой орбиты радиусом, а для эллиптической — размерами большой и малой полуоси

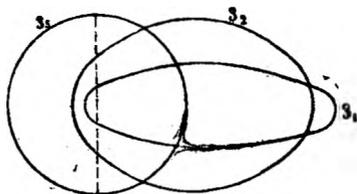


Рис. 51.

эллипса. Для круговой орбиты главное и побочное квантовые числа равны (здесь мы будем для удобства принимать побочное квантовое число k); электрон при своем движении все время находится на равных расстояниях от ядра. В случае же эллиптической орбиты побочное квантовое число всегда меньше главного и поэтому при одном и том же главном квантовом числе, в зависимости от величины лобочного квантового числа — величины малой полуоси, расстояние электрона от ядра может быть больше или меньше, но во всяком случае в направлении малой полуоси он всегда будет больше притягиваться к ядру, чем в направлении большой. Поэтому может случиться, что при большем главном квантовом числе (большая полуось), но соответственно меньшем побочном, связь электрона с ядром может быть прочнее. В случае с калием мы имеем дело с подобным фактом. Валентный электрон калия помещается на орбите с главным квантовым числом 4 и побочным квантовым числом k , равным 1, а не на свободной орбите с главным квантовым числом 3 и побочным 3. Хотя расстояние в направлении большой полуоси больше, но движение, более близкое к ядру в направлении малой полуоси (k равно 1), создает, очевидно, более прочную связь.

Эти соотношения величин главного и побочного квантового числа и прочности связи очень ясно выступают на рис. 51.

На рисунке изображены электронные орбиты атома водорода в возбужденном состоянии; но важные для нас соотношения можно вывести и отсюда. Цифра 3 обозначает главное квантовое число, индекс внизу — соответствующее ему лобочное. Чем меньше лобочное квантовое число, тем вытянутее эллипс, тем ближе электрон проходит мимо ядра в направлении малой полуоси.

Работа отрыва электрона выражает прочность связи и поэтому может служить критерием для определения места, которое займет вновь присоединившийся электрон. Эти данные могут дать много в вопросе построения модели атома.

При рассмотрении атомов элементов путем последовательного увеличения заряда ядра на единицу и прибавления электрона важно знать, где расположится этот электрон, на периферии или в более глубоких местах, ближе к ядру. Если представить себе более сложный атом, то ясно, что электроны, окружающие ядро, должны в большей или меньшей мере нейтрализовать заряд ядра. Представим себе, что к ядру уже присоединился еще один положительный заряд и электрон расположился на периферии; тогда это почти не отразится на заряде ядра — в другом же случае электрон расположится, наоборот, в глубине атома, вблизи ядра. Тогда заряд последнего уменьшится значительно. Между этими двумя крайними случаями будут иметь место промежуточные. Заряд ядра, полученный в результате большей или меньшей нейтрализации его электронами, называется *эффективным*. Заряд ядра полный, не нейтрализованный электронами, назовем *истинным*.

В таком случае при расположении электрона на периферии увеличение истинного заряда будет идти параллельно увеличению эффективного и, если на оси абсцисс отложить истинные заряды (порядковый номер), а на оси ординат — эффективные, то кривая будет идти вверх, причем тем круче, чем меньше влияние вновь присоединенного электрона на заряд ядра, т. е. чем ближе к периферии расположился электрон, и обратно, тем более плоско будет идти кривая, чем сильнее

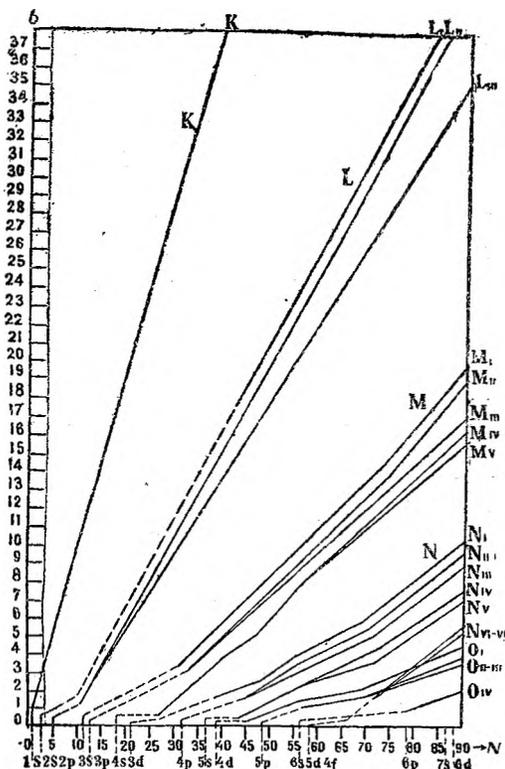


Рис. 52.

влияние вновь присоединенного электрона на заряд ядра, чем глубже он расположился. Можно представить и такие случаи, когда вновь присоединенный электрон расположится так, что почти нейтрализует заряд ядра. В таком случае с увеличением истинного заряда (порядкового номера) эффективный заряд не меняется и кривая идет параллельно оси абсцисс. Эффективный заряд ядра, деленный на главное квантовое число, дает меру работы отрыва электрона с соответствующей орбиты, меру прочности связи электрона.

Бор построил кривые, причем по оси абсцисс расположил элементы в порядке возрастания их порядковых номеров (истинного заряда ядра), а по оси ординат вместо эффективных зарядов — работы отрыва электрона. Применяя для этих кривых вышеизложенные рассуждения, можно по кривой судить, на какой орбите расположится вновь присоединяющийся электрон, так как его расположение будет происходить по месту более прочной связи, месту наибольшей работы отрыва электрона.

Трехквантовой группе M соответствуют три подгруппы (см. стр. 280) с числом электронов в заполненных подгруппах 2, 6 и 10. Она начинает заполняться с натрия (см. таблицу периодической системы элементов). Это видно на рис. 52. У магния первая подгруппа заполнена (M_{11}). С алюминия (порядковый номер 13) начинается заполняться вторая подгруппа. По мере перехода к аргону (M_{21} ; M_{22}) эта подгруппа заполняется, кривая растет с ростом порядкового номера. Это показывает, что электроны нанизываются на периферии. Рост кривой — рост работы отрыва валентных электронов — кроме того, показывает, что падают металлические свойства и нарастают металлоидные. Действительно здесь у нас — переход от резко выраженного металла натрия к резко выраженному металлоиду хлору и, наконец, к недействительному газу аргону.

Следующий за аргоном элемент калий. Несмотря на то, что третья подгруппа группы M не достроена, начинает заполняться первая подгруппа четырехквантовой N -группы. Если несколько продолжить кривую, соответствующую работе отрыва электрона с орбиты группы M (M_{22} , M_{23}), то видно, что она лежит ниже соответствующей кривой группы N (N_{11}). Следовательно, место наиболее прочной связи для электрона атома калия лежит в первой подгруппе группы N . Объяснить это можно меньшим побочным квантовым числом в группе N (см. стр. 278). При кальции эта подгруппа заканчивается. И дальше, начиная со скандия и кончая медью, эта подгруппа заполняется. И только, начиная с галлия, заполняется вторая подгруппа уже вполне нормально до криптона. Если продолжить кривую, выражающую работу отрыва электрона с орбит второй подгруппы группы N (N_{21} , N_{22}), то видно, что она расположена ниже кривой работ отрыва с орбит третьей подгруппы группы M (M_{32} , M_{33}). Особый интерес этой кривой в том, что она идет почти горизонтально оси абсцисс, несколько сильнее подымаясь к пересечению.

Из вышеизложенного вытекает, что электроны располагаются не на периферии, а глубже, что и имеет место. Кроме того, такая пологость кривой говорит, что работы отрыва этих электронов очень близки между собой. Эти элементы от скандия до никеля, так называемый ряд железа, проявляют резко выраженную переменную валентность. Например, хром может быть двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентным, марганец также может быть двух-, трех-, четырех-, шести- и семивалентным. Это отвечает близости величин работ отрыва электронов из подгруппы группы M (горизонтальность кривой). Кроме того, как видно из кривых, к этим величинам близки и работы отрыва электронов из группы N . По мере перехода к никелю валентность делается все более устойчивой, и у никеля, например, только некоторые формы его соединений трехвалентны, все же соли только дивалентны. У меди впервые заполняется вполне третья подгруппа группы M . Но, очевидно, и здесь не достигается еще полная устойчивость завершенной группировки, так как медь может быть и одно- и дивалентной. С одной стороны, такому свойству меди отвечает близость работ отрыва ее электронов (близость к месту пересечения двух кривых; см. рис. 52), с другой стороны, она дает два спектра: один аналогичный одновалентным элементам, другой — дивалентным. Только у цинка вполне определенная валентность, равная двум. И дальше уже идет вполне нормальное заполнение второй подгруппы группы N . Явления, почти аналогичные калию, имеют место и при рутидии и цезии. Здесь также вначале начинает заполняться первая подгруппа пятиквантовой группы O . И, начиная с иттербия до палладия, идет заполнение третьей подгруппы группы N . Это ряд палладия. Если сопоставить, сколько раз встречается один электрон в первой подгруппе группы N с тем, сколько раз он встречается в первой же подгруппе группы O , то видно, что в последнем случае он встречается чаще; это показывает, что электрон третьей подгруппы группы N прочнее связан, чем электрон той же подгруппы группы M . Вероятно, этим объясняется, что серебро может быть только одновалентно, а медь и дву- и одновалентна. В соответствии с этим серебро имеет только один спектр (о свойствах разобранных элементов см. в соответствующих группах).

Вообще данные спектрального анализа играют в подавляющем большинстве случаев решающую роль в вопросе расположения валентных электронов, особенно при сопоставлении их с данными химии. При рассмотрении отдельных периодов видно, что элементы, отделенные целыми периодами, обнаруживают много

сходного, например, отделенные целыми периодами одновалентные щелочные металлы. В соответствии с этим они обнаруживают аналогичные спектры. Также и двухвалентные элементы, и т. д. Так, для одновалентных элементов (характерны дублеты, для двухвалентных — синглеты и триплеты. Часто элементы, стоящие рядом, как в семействе железа (Fe, Co, Ni) и семействе палладия (Ru, Rh, Pd), отличаются значительным сходством в химическом отношении. Спектры их поэтому имеют много общего между собой (см. VIII группу).

Данные рентгеновского спектра и принцип Паули дали возможность определить число электронов в атоме, распределение их по группам и подгруппам. Величины работ отрыва электронов и данные спектрального анализа дают возможность определить, какую орбиту займет тот или иной электрон при построении модели атома. Для химии наиболее важными являются валентные электроны, так как ими определяются свойства атомов различных элементов и их способность давать те или иные соединения. В разделе «Еще о валентности. Неполная связь» этот вопрос был достаточно подробно разобран. Здесь же необходимо выяснить, как изложенные в указанном разделе факты вытекают из квантовых представлений.

Тоджественными электронами называются такие, которые имеют одинаковые три квантовых числа n , l и m . По принципу Паули они должны иметь различные квантовые числа «спина». А так как для спина имеются только две возможности, то поэтому в атоме могут существовать тождественные электроны только попарно. «Если они (электроны с различными спинами) вращаются в противоположные стороны, то они являются антипараллельными, направленными в противоположные стороны магнитами. Доказано, что при сближении вращающихся антипараллельно электронов должны выделяться значительные количества энергии. А это значит, что два такие электрона будут легко образовывать прочную систему — пару прочных соединенных друг с другом электронов. Эта пара вращающихся антипараллельно своей осью электронов неспособна присоединить к себе больше ни одного электрона. Таким образом, внешние, валентные электроны атомов образуют пары антипараллельно вращающихся вокруг своей оси электронов. Если в атоме четное число электронов, то все они могут спариваться, если — нечетное, то один во всяком случае останется непарным».

С точки зрения квантовых представлений это означает, что если в атоме имеются тождественные электроны в четном числе, то каждая пара, благодаря существованию только двух спинов, даст полне замкнутую систему из парных электронов. Поэтому, так как каждый период заканчивается заполненной группой или подгруппой, содержащей четное число электронов (см. систему), то каждый период заканчивается недейтельным в химическом отношении благородным газом. Другое дело, если подгруппа или группа незакончены, непарные электроны по принципу Паули могут спариваться с непарными же электронами других атомов или им подобных. На этом принципе Лондон построил свою теорию валентности. Процесс химического соединения можно рассматривать как «спаривание электронов», которые в качестве непарных электронов принадлежат различным атомам» (см. тот же раздел).

Это можно показать ясно на некоторых примерах. По принципу Паули можно указать максимальное число возможных орбит для того или иного главного квантового числа. Максимально возможное число орбит для данного главного квантового числа определяется числом возможных комбинаций магнитного квантового числа, отвечающего этому главному квантовому числу. Так, при главном квантовом числе равном 2 ($n = 2$) возможны максимум четыре комбинации числа m см. таблицу на стр. 280).

$$\begin{array}{l} n = 2 \quad l = 0 \quad m = 0 \\ n = 2 \quad l = 1 \quad m = -1 \\ n = 2 \quad l = 1 \quad m = 0 \\ n = 2 \quad l = 1 \quad m = +1 \end{array}$$

Каждой комбинации соответствуют два «спина» ($+1/2, -1/2$). Каждая комбинация, таким образом, может быть осуществлена максимум двумя электронами, парой электронов. Двуквантовой орбите ($n=2$) отвечают атомы фтора, кислорода, азота, так как их валентные электроны расположены в группе L. В первом 7 валентных электронов, во втором 6 и в третьем 5. Они могут разме-

стигаться максимум на четырех двухквантовых орбитах, каждой из которых может отвечать пара электронов. На рис. 53 это ясно видно.

У фтора только один непарный электрон. Он может быть только одновалентен отрицательно. Стремление приобрести устойчивую систему из пары электронов делает его резко выраженным металлоидом. Кислород может приобрести и должен приобрести два электрона, чтобы произошло спаривание двух его непарных электронов. Он двувалентен отрицательно. Аналогично азот должен приобрести три электрона, чтобы дать устойчивую систему из парных электронов.

Для валентных электронов хлора, которые располагаются на орбитах трехквантовой группы *M*, в пределах двух подгрупп (*s* и *p*), имеются только четыре возможных орбиты (см. таблицу на стр. 280), как и для валентных электронов предыдущего периода, с той лишь разницей, что эти орбиты трехквантовые. Поэтому и здесь будет аналогичное фтору расположение электронов. Хлор может быть только одновалентно отрицательным. Но так обстоит вопрос только для атома в нормальном невозбужденном состоянии. В возбужденном состоянии валентные электроны могут подняться на более высокую орбиту, тоже трехквантовую, но в подгруппу *d*. Тогда для валентных электронов в пределах *всей* группы *M* открывается уже девять возможностей. Всего валентных электронов у атома хлора семь, следовательно, если произойдет размыкание всех трех пар электронов, то атом хлора может быть семивалентно положительным. Эти электроны по одному займут все возможные орбиты подгруппы с побочным квантовым числом *l*, равным 0 и 1, и три возможных орбиты ($-2, -1$ и 0) с побочным квантовым числом 2 той же трехквантовой орбиты группы *M*. Если же будут размыкаться только две пары, то получится пять непарных электронов, и хлор может быть пятивалентным. Если же две пары не будут размыкаться, то будет три непарных электрона — хлор будет трехвалентно положительным. Тогда только один электрон расположится в третьей подгруппе группы *M*, остальные же будут размыкнуты в пределах первых подгрупп. И, наконец, если не разомкнутся все три пары, хлор будет одновалентно положительным. Действительно, для атома хлора известны кислородные соединения, в которых хлор проявляет указанную положительную валентность.

Следовательно, валентность не есть абсолютное, независимое от условий, свойство элемента. Она вполне зависит от условий: с каким элементом соединяется атом данного элемента, в нормальном или возбужденном состоянии находятся атомы элемента, вступающего в соединение. С увеличением состояния возбуждения увеличивается возможность размыкания пар, валентность увеличивается. Ограничение валентности накладывается, однако, числом валентных электронов, которые указывают максимальную положительную валентность. При химических процессах атомы элементов могут терять или приобретать только валентные электроны. Аналогичные же рассуждения приводят к тому, что сера может быть двувалентной положительно или отрицательно четырехвалентной и шестивалентной положительно.

Рассмотрение химического процесса как процесса спаривания непарных электронов приводит к тому, что элементы с четным числом валентных электронов имеют четную валентность, элементы же с нечетным числом — нечетную, как это видно на примере хлора и серы.

Кажущимся противоречием является, не подчиняющаяся этому правилу, валентность ряда элементов с недостроенными электронными оболочками. Например, марганец может быть не только трех- и семивалентным, что отвечает его положению в VII группе периодической системы, но дву-, четыре- и шестивалентным. То же относится к хрому и ряду других подобных им элементов. Выше уже указывалось, что прочность связи валентных электронов у этих элементов очень близка по величине, поэтому здесь теряется не ограниченное число электронов, а все или почти все из недостроенных групп (см. при этих элементах).

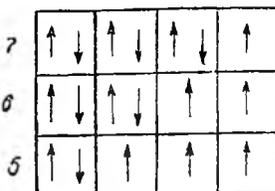


Рис. 53.

Вообще эти элементы обнаруживают ряд специфических особенностей, связанных, очевидно, с тем же обстоятельством.

Как сами элементы, так и их ионы часто магнитны и окрашены.

Основываясь на принципе Паули, теория валентности Лондона дает простую и ясную схему химического процесса. Кроме того, она разъясняет устойчивость конфигурации не только из восьми электронов, но и из двух, восемнадцати и тридцати двух, сводя устойчивость к образованию пары электронов. Имеется ряд отдельных случаев, в которых для этой теории встречается ряд затруднений, но в целом она разъяснила многие до нее неясные факты в области валентности.

Современная периодическая система элементов построена на теории квант. Анализ рентгеновского спектра, сущность и значение четырех квантовых чисел и знание ограничений, которые они налагают на число, распределение и движение электронов в атоме, дают возможность заглянуть вглубь строения атома и вывести отсюда ряд чрезвычайно важных и значительных для природы химических процессов выводов.

Изотопия и периодическая система

Распад атомов радиоактивных элементов сопровождается выбрасыванием α - и β -частиц; α -частица — это атом гелия, потерявший два электрона, т. е. обладающий двумя положительными зарядами.

Атомный вес гелия 4. Следовательно, уход каждой α -частицы должен дать уменьшение атомного веса на 4. При распаде атома радия, элемента, принадлежащего ко второй группе периодической системы, уходит одна α -частица и получается атом нитона с атомным весом $226 - 4 = 222$. Нитон находится в нулевой группе. Таким образом, потеря одной α -частицы дает атом элемента, стоящего на две группы влево от начального элемента, выделением из атома которого α -частицы получился атом данного элемента. Фаянс и Содди показали, что это общая законность для всех радиоактивных превращений, сопровождающихся потерей α -частицы. Они же показали, что для превращений, сопровождающихся потерей β -частицы (электронов), также наблюдается определенная законность: получается элемент, принадлежащий к следующей направо группе.

Теперь элемент уран с атомным весом 238 превращается, отщепляя α -частицу, в уран-X; этот последний, отщепляя β -частицу, превращается в уран- X_2 и т. д., через ряд элементов, в том числе радий и нитон, получается радий-Г.

При этом ряде превращений, начиная с урана до радия-Г, выделяется 8 α -частиц, т. е. атомный вес радия-Г должен быть равен $238 - 8 \times 4 = 206$.

По правилу же Содди и Фаянса, радий-Г должен стоять на том самом месте периодической системы, где находится свинец с атомным весом 207,2.

Далее, элемент торий, претерпевая ряд последовательных превращений, с выделением в общем 6 α -частиц, переходит в торий-Д, атомный вес которого равен 232 (атомный вес тория) минус $4 \times 6 = 24$; $232 - 24 = 208$.

По закону Содди и Фаянса, торий-Д опять таки должен занимать в менделеевской системе место свинца.

Выходит так, что существуют три свинца, отличные по атомному весу (206, 207,2 и 208).

Для проверки был выделен свинец из урановой руды (содержащий лишь следы тория) и определен его атомный вес. Он оказался равным 206,05.

Затем был выделен свинец из минерала торита (не содержащего урана). Его атомный вес оказался равным 207,8.

При сплавлении в подходящих отношениях уранового и ториевого свинцов был получен обыкновенный свинец с атомным весом 207,2.

Все эти три свинца, различные по атомному весу, совершенно тождественны по своим химическим свойствам. Их нельзя поэтому химическим путем отделить друг от друга, как мы можем отделить друг от друга обычные элементы.

Для уяснения сказанного предположим, что у нас сплав свинца с медью и мы хотим разделить этот сплав на его составные части.

Растворим его в азотной кислоте и через этот раствор, содержащий избыток азотной кислоты, пропустим электрический ток.

Тогда свинец огложится на аноде в виде PbO_2 , а на катоде выделится металлическая медь. Отняв от перекиси свинца тем или иным способом кислород, мы получим металлический свинец.

Таким образом мы отделим находящиеся в сплаве (в виде однородной массы) свинец и медь, пользуясь различием их химических свойств.

Разделить тем или иным химическим способом свинец, полученный сплавлением подходящих количеств ториевого и уранового свинца, невозможно, так как они тождественны по химическим свойствам, а не различны, как, например, медь и свинец.

На основании всего сказанного выше можно думать, что многие из наших простых веществ не представляют собой собрания однородных атомов одного и того же веса. Они являются смесями разновидностей, тождественных по своим химическим свойствам и отличных по атомному весу.

В последнее время Астон, усовершенствовавший метод Дж. Дж. Томсона, доказал (см. выше), что, действительно, многие из известных простых веществ представляют собой смеси таких разновидностей.

Эти разновидности названы *изотопами*. Слово это означает «занимающий одно и то же место» (в периодической системе).

Астон нашел, что хлор представляет собой смесь разновидностей с атомными весами 34,983 и 36,98, смешанных в такой пропорции, что в среднем получается атомный вес 35,46.

Бор, неон, кремний, бром и аргон состоят из смеси двух изотопов, криптон и ртуть — из шести.

Из исследованных Астоном элементов «чистыми», не имеющими изотопов, элементами оказались: водород, гелий, бериллий, углерод, азот, кислород, фтор, натрий, алюминий, фосфор, сера, мышьяк, иод, цезий.

Для кислорода Астоном принят атомный вес точно 16 и для водорода 1,00778.

Гелий обладает, по Астону, атомным весом 4,00216. Ядро его состоит из четырех протонов (водородных ядер) и двух электронов. Вокруг ядра вращаются два электрона, т. е. атом гелия состоит из четырех водородных атомов. Его атомный вес должен равняться $1,00778 \times 4 = 4,03112$. Между тем он меньше на $4,03112 - 4,00216 = 0,02896$.

Здесь, как было уже указано в разделе об энергии (стр. 29), лишь кажущееся исчезновение материи. Здесь происходит превращение одного вида материи в другой — обычной материи в эфир.

Зная потерю массы при образовании гелия — 0,02896 г на каждый его грамм-атом — легко вычислить количество энергии, выделившейся при образовании из водорода одного грамм-атома гелия:

$$E = 0,02896 \times (3 \times 10^{10})^2 \text{ эргов.}$$

Деля на $4,19 \cdot 10^7$, получим E в калориях: $6,22 \times 10^{11}$ м. кал.

При образовании гелия из водорода выделяется колоссально количество энергии.

Отсюда понятна прочность гелия.

Изотопия объясняется следующим образом. Ядра двух атомов могут быть так составлены из положительных и отрицательных зарядов, что величина положительного их заряда одинакова, но массы различны.

Например, одно состоит из 20 положительных и 16 отрицательных зарядов, другое — из 18 положительных и 14 отрицательных.

Раз заряды этих двух ядер будут одинаковы, то и группы электронов, находящиеся от ядра на расстоянии, в тысячи раз превосходящем его размеры, будут также одинаковы. Химические свойства обуславливаются внешними электронами. Следовательно, химические свойства двух таких атомов с одинаковым зарядом ядра, но имеющих различные массы, должны быть одинаковы. Это и будут изотопы.

Ясно также отсюда, что могут быть элементы с различными химическими свойствами (различными зарядами ядер) и с одинаковыми атомными весами.

Так, например, радиоактивный элемент UgX , находящийся (см. дальше) в четвертой группе периодической системы, выделяя β -частицу, переходит в UgX_2 , с тем же атомным весом; он должен по правилу Фаянса стоять в пятой группе, т. е. он отличается по химическим свойствам от UgX_2 , обладая тем же атомным весом.

Мы не можем здесь останавливаться на изотопии высшего порядка и ее различных объяснениях.

Мы должны дать теперь определение понятия «химический элемент».

Химический элемент — это вещество, все атомы которого обладают одинаковыми зарядами ядер.

Чистый элемент — это элемент, состоящий из одного рода атомов. Например, гелий, состоящий из атомов, атомный вес каждого из которых 4,00216.

Смешанный элемент это элемент, состоящий из атомов различных родов.²⁵ Например, хлор — смесь атомов с атомным весом 34,983 и 36,98.

Для практических целей мы можем пользоваться прежним определением: химический элемент — это вещество, которое не может быть химическим путем разложено на простейшие составные части.

Как при помощи химического метода, так и по методу Астона определяют относительные атомные веса, сравнивая массу изучаемого атома с массой кислородного атома, принимаемой условно равной 16.

В 1929 г. исследование полосатого спектра кислорода привело к заключению, что у кислорода также есть изотопы. Кроме атомов с весом 16, существуют еще атомы кислорода с относительными весами 17 и 18.

Тщательное количественное изучение интенсивности линий полосатого спектра кислорода позволило определить отношения количеств изотопов в смеси «химически чистого» кислорода:

$$O^{16} : O^{17} : O^{18} = (630 \pm 20) : 1 : 0,2.$$

Вычислим, исходя из этого отношения и принимая атомный вес главного изотопа за 16, атомный вес химического кислорода, — химически чистого кислорода (т. е. смеси этих изотопов).

Получим:

$$\frac{(630 \times 16) + (1 \times 18) + (17 \times 0,2)}{630 + 1 + 0,2} = 16,003485 = 16,0035.$$

Отсюда отношение этой «физической» единицы атомных весов к «химической» единице:

$$16,0035 : 16 = 1,00021875$$

или

$$A_{\text{физ.}} = A_{\text{хим.}} \times 1,00022.$$

Сопоставление ряда измерений по химическому и физическому методам подтверждает это соотношение.

Например, для углерода $C_{\text{хим.}} = 12,0025$, по Астону $C = 12,0036$ (при единице $O = 16$). Отсюда:

$$12,0036 = A_{\text{хим.}} \times 1,00022 \text{ и } A_{\text{хим.}} = 12,001.$$

Определение же химическим методом дает 12,0025.

Для согласования этих чисел надо принять существование изотопа углерода с атомным весом 13 при отношении приблизительно: $C^{12} : C^{13} = 650 : 1$.

$$\frac{(650 \times 12,001) + (1 \times 13)}{650 + 1} = 12,00253.$$

Спектроскопические данные подтвердили существование C^{13} с соотношением $C^{12} : C^{13} = 500 : 1$.

Такой же пересчет для азота привел к заключению о существовании у азота изотопа с атомным весом 15, при соотношении $N^{14} : N^{15} = 320 : 1$. И здесь спектроскопические данные подтвердили существование изотопа, именно C^{15} , при соотношении 400 : 1.

Для гелия пересчет подтвердил отсутствие изотопов.

Химический метод дает для водорода атомный вес $H = 1,00777 \pm 0,00002$; измерения по методу Астона дают $H = 1,00778 \pm 0,00015$.

Отсюда:

$$1,00778 = A_{\text{хим.}} \times 1,00022 \text{ и } A_{\text{хим.}} = 1,00756.$$

Чтобы согласовать результаты, надо предположить существование изотопа водорода с массой около 2 и с соотношением изотопов: $H^1 : H^2 = 4500 : 1$.

Тогда атомный вес по химическому методу получится равным:

$$\frac{(1,00756 \times 4500) + (2 \times 1)}{4500 + 1} = 1,00778;$$

Еще в 1920 г. Резерфорд вывел из своих опытов разрушения атомов заключение о возможности существования имеющего размеры атомных ядер компактного комплекса из двух протонов и одного электрона. Ядро атома изотопа водорода с массой два может быть таким комплексом. Изотоп этот может состоять из такого ядра и движущегося вокруг него электрона.

Тогда изотоп водорода с массой два можно изобразить формулой: $[(2H^u + e) + e]$. В настоящее время предполагают, что ядро тяжелого изотопа водорода состоит из протона и нейтрона.

Обогащение водорода более тяжелым изотопом путем кипения жидкого водорода под давлением в несколько миллиметров и спектральное исследование такого обогащенного водорода подтвердило существование изотопа водорода с массой 2.

Окончательное подтверждение существования изотопа H^2 получено Бликнеем при помощи масс-спектрографа. Водород должен состоять из молекул $(H^1 \cdot H^1)$ и молекул $(H^1 \cdot H^2)$. Вероятность существования молекул $(H^2 \cdot H^2)$ практически ничтожна. При определении при помощи масс-спектрографа в водороде могут находиться молекул-ионы $(H^1 \cdot H^1)^u$ — с массой 1 и молекул-ионы с массой 3 состава: $(H^1 \cdot H^2)^u$ и $(H^1 \cdot H^1 \cdot H^1)^u$. Последние образуются в результате столкновения двух молекул $(H^1 \cdot H^1)$.

Необходимо было поэтому решить вопрос, каков состав определенных при помощи масс-спектрографа ионов с массой 3.

Вопрос решило изучение зависимости их концентрации от давления.

Ион $(H^1 \cdot H^2)^u$ образуется из молекул $(H^1 \cdot H^2)$. Значит, его концентрация пропорциональна концентрации этих молекул, т. е. давлению водорода.

Ион $(H^2 \cdot H^1 \cdot H^1)^u$ образуется путем столкновения двух молекул $(H^1 \cdot H^1)$. Поэтому его концентрация пропорциональна квадрату давления водорода.

Таким образом, изучив зависимость концентрации иона с массой 3 от давления водорода в приборе, можно решить вопрос о существовании иона $(H^1 \cdot H^2)^u$ и, следовательно, изотопа H^2 .

Изучение Бликнеем в его приборе обычного водорода и водорода, обогащенного путем выкипачивания предполагаемым изотопом H^2 , вполне подтвердило существование последнего в отношении $H^2 : H^1 = 1 : 1100$.⁽¹⁾

(1) Л. С. Ландсберг, Изотоп водорода с массой 2, «Успехи физических наук», т. XII, вып. 2—3, 1932, стр. 343.

Г. Льюис и Р. Макдональд нашли, ⁽¹⁾ работая над разделением изотопов кислорода, что можно обнаружить малые изменения отношения количества изотопов в воде при помощи тщательных измерений ее плотности (с точностью до одной миллионной).

При перегонке жидкости старой электролитической камеры они получили воду, удельный вес которой по отношению к обыкновенной воде той же температуры равен 1,000034. Такое увеличение плотности указывает на отношение изотопов $H^2 : H^1 = 1 : 3\ 000$ в воде камеры, если увеличение плотности остающейся в электролитической камере воды обуславливается лишь накоплением в ней при электролизе водородного изотопа.

Авторы путем особых опытов устранили предположение о возможности большого при этом накопления тяжелых изотопов кислорода и пришли к заключению, что в обыкновенной воде отношение изотопов водорода $H^2 : H^1$ равно приблизительно $1 : 4500$.

Авторам удалось путем электролитического фракционирования сильно увеличить содержание в воде изотопа водорода H^2 .

В одном из своих опытов они разложили при помощи электролиза 20 л воды, взятой из большой электролитической камеры. Остаток воды по окончании разложения в ряде все уменьшающихся сосудов был всего 0,5 см³.

Вначале применялся ток в 400 ампер, уменьшавшийся затем в последних стадиях электролиза, когда объем электролита становился малым.

Оставшиеся, в конце концов, 0,5 см³ воды перегонялись в вакууме в маленький сосуд. Удельный вес этой воды (измеренный при помощи маленького пикнометра) оказался 1,073, что отвечает содержанию в ней 65,7% изотопа H^2 .

Спектральный анализ показал, что полученный из этого образца воды водород содержит 50% H^2 .

Авторы установили, что при электролизе воды выделяется в пять раз больше H^1 , чем H^2 .

Затем авторы получили практически чистую тяжелую воду H_2O . Исследование ее физических свойств они производили с 0,12 см³, в которых изотопа H^1 было не больше 0,01%.

Точка замерзания тяжелой воды + 3,8° и точка кипения 101,42.

ГЛАВА XV

ДЕФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ И СВОЙСТВА СОЛЕОБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

До сих пор, рассматривая свойства элементов и их соединений, мы исходили из допущения, что ионы, образуя молекулу или кристалл, остаются неизменными. Это упрощенное представление введено было в химию Косселем и другими авторами для предвари-

⁽¹⁾ «Успехи физических наук», вып. 6, 1933, стр. 799 и 978.

тельной ориентировки в сложных вопросах, касающихся взаимоотношений элементов, строения и свойств их соединений.

При этом Коссель же первый указал, что электростатическое поле катиона должно «деформировать» анион, т. е. катион должен претягивать к себе своим положительным зарядом отрицательную электронную оболочку аниона.

Мы в нашем курсе пользовались до сих пор упрощенным ориентировочным представлением Косселя. В дальнейшей части курса придется входить в рассмотрение влияния электростатических полей

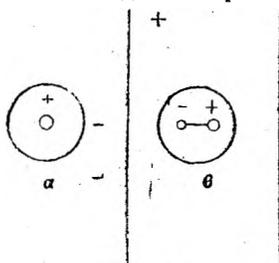


Рис. 54.

В центре ядро. С центром же совпадает электрический центр тяжести электронной оболочки (окружности или шара). При этом атом нейтрален по отношению к окружающему его пространству (рис. 54 а). Поместим его между обкладками конденсатора. Отрицательная его окружность притянется к положительной обкладке, положительное ядро — к отрицательной. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов атома разойдутся (рис. 54 б).

Получится диполь $\overset{+}{\circ} \text{---} l \text{---} \overset{-}{\circ}$. Атом поляризуется или деформируется.

Вследствие этого возникает электрический момент $p = el$, равный произведению заряда e на расстояние между полюсами l . Этот момент в однородном электрическом поле силы E пропорционален силе поля: $p = \alpha E$.

Этот коэффициент пропорциональности α , очевидно, является мерой поляризуемости атома, т. е. мерой деформации его электронных оболочек. Его и называют *коэффициентом деформации*. Это константа, характерная для данного атома (а также и иона).

Указанную только что деформацию (поляризацию) атом будет претерпевать в электрическом поле световых волн, если его поместить в световой луч. В связи с этой деформацией изменится скорость распространения волны; другими словами, световой луч преломится.

Между коэффициентом деформации α и коэффициентом преломления n (для света бесконечно большой длины волны) существует зависимость, выражаемая уравнением:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V \right) = \frac{3}{4\pi N} \cdot R.$$

Здесь V — объем, содержащий одну грамм-мол. (граммолекула, грамм-атом, грамм-ион) соответствующих частиц (молекул, атомов, ионов); $N = 6,06 \times 10^{23}$.

Выражение в скобках $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V\right)$ называют *молярной рефракцией* R .

Следовательно, коэффициент деформации α , служащий мерой деформируемости, легко вычисляется из молярной рефракции (Фаянс).

(Борн и Гейзенберг дали другой метод определения α , основанный на связи между деформацией ионов и константами сериального спектра).

Ион отличается от атома только тем, что заряд его ядра не равен заряду электронной оболочки.

Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ионов также разойдутся при помещении его в электрическое поле, — ион также окажется деформированным.

Положим теперь, что положительный ион (катион) соединяется с отрицательным (анионом) в свободную молекулу. Положительный заряд катиона деформирует анион, — притянет к себе орбиты электронов аниона, причем последние превращаются в вытянутые эллипсы с большим эксцентриситетом. С другой стороны, катион деформируется под влиянием отрицательного заряда аниона.

Деформация катиона состоит в том, что его электронные орбиты отталкиваются от аниона. Деформация аниона, вызываемая катионом, тем больше, чем сильнее электростатическое поле катиона, т. е. чем больше его заряд и чем меньше его радиус.

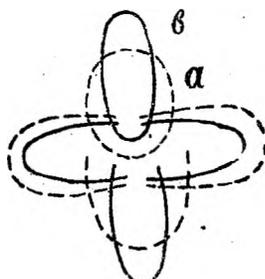


Рис. 55.

Катионы, не принадлежащие к типу благородных газов, оказывают особенно сильное деформирующее действие на анионы.

Деформирующее действие анионов на катионы всегда слабее, чем обратное. Это объясняется тем, что деформируемость катионов меньше, и тем, что радиус анионов, вообще говоря, больше, чем катионов, а это при одном и том же заряде дает более слабое поле.

Если анион находится в кристаллической решетке, то он симметрично окружен с различных сторон катионами (например, в NaCl). Тогда его деформация (поляризация) не будет вся односторонней, как в отдельной, свободной молекуле. Его отдельные эллиптические орбиты a (начерченные пунктиром на рис. 55) будут деформироваться, каждая односторонне, превращаясь в вытянутые эллипсы b .

Электронные орбиты катионов решетки также деформируются под влиянием отрицательного поля анионов, отталкиваясь от последних.

¹ В нижеследующей таблице приведены коэффициенты деформации и величины радиусов (по Гольдшмидту) для ионов галоидов, для ионов щелочных металлов и для некоторых других катионов.

В маленьких клеточках помещены коэффициенты деформации ($\alpha \times 10^{24}$), в маленьких клеточек — радиусы соответствующих атомов и ионов.

Анионы галоидов, как видно из таблицы, обладают большой способностью к деформации (большой деформируемостью), значительно превышающей деформируемость катионов щелочных металлов.

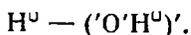
Деформируемость, судя по таблице, увеличивается с увеличением радиуса атома и иона.

		Li ⁺							
		0,075	0,78						
F ⁻		Na ⁺		Mg ²⁺		Al ³⁺		Si ⁴⁺	
0,99	1,33	0,21	0,98	0,12	0,78	0,065	0,57	0,043	0,39
Cl ⁻		K ⁺							
3,05	1,81	0,87	1,33						
Br ⁻		Rb ⁺		Sr ²⁺					
4,17	1,96	1,81	1,49	1,42	1,27				
J ⁻		Cs ⁺							
6,28	2,2	2,79	1,65						

Изучение явления деформации электронных оболочек уже в настоящее время дало возможность гораздо глубже проникнуть в строение молекул химических соединений, чем это можно было сделать, лишь принимая во внимание заряды и размеры ионов. В то же время оказалось возможным из явления деформации объяснить ряд физических и химических свойств.

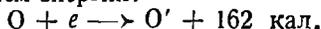
Приведем несколько примеров.

Развитие теории полярных молекул с точки зрения деформации привело к выводу, что в молекулах типа $M^+ - X^- - M^+$ (H_2O^+) ионы M^+ располагаются симметрично по сторонам иона X^- только тогда, когда коэффициент деформации этого последнего меньше некоторой определенной величины. Если α больше этой величины, то молекула становится несимметричной, — ионы M будут тогда на различных расстояниях от центрального иона. От этого в молекуле появится электрический момент, как, например, в молекулах H_2O ; они становятся диполями типа $A^+ - B^-$:

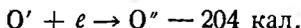


Это подтверждается для воды еще следующим образом. Присоединение первого электрона к атому кислорода сопровождается зна-

чительным выделением энергии:



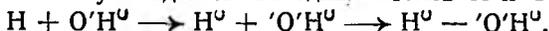
Присоединение же второго электрона требует уже значительной затраты работы:



Если это так, то следует думать, что при образовании воды из свободных атомов Н и О сначала присоединяется к атому О один электрон и образуется соединение:



Здесь водородное ядро войдет внутрь внешней электронной оболочки O' -иона — тесно будет с последним связано. Электронные орбиты O' будут сильно односторонне деформированы. Поэтому его электроны не будут теперь отталкивать приближающийся извне электрон, как свободный ион O' (— 204 кал.), и второй стадией процесса образования молекул воды из свободных атомов Н и О будет:

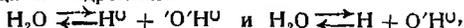


Второй ион водорода будет дальше отстоять от центра иона кислорода, чем первый, образовавший с ионом кислорода одно прочное целое. (1)

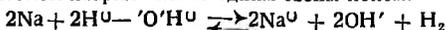
Деформацией анионов кристаллической решетки объясняется явление фотоэлектрической проводимости полярных соединений. Под действием света от анионов отщепляются электроны.

Эти электроны и обуславливают собой электропроводность. Эта фотоэлектрическая проводимость будет тем больше, чем легче отщепляются от анионов электроны; последнее же должно происходить тем легче, чем больше деформированы анионы. Поэтому фотоэлектрическая проводимость должна быть больше у полярных соединений тяжелых металлов, катионы которых сильнее деформируют, и у соединений с различными анионами должна увеличиваться параллельно увеличению деформируемости анионов. Эти выводы вполне подтверждены опытом.

(1) Гунд, Гейзенберг, Борн, Дебай и некоторые другие считают, что асимметрия молекул воды другого рода. Молекулы воды обладают треугольной формой: $\begin{matrix} H^{\ominus} \\ \diagdown \\ H^{\ominus} \end{matrix} O$. Молекулам же аммиака приписывается форма пирамиды, на вершине которой находится ион азота, по углам же основания — ионы водорода. Так построенные молекулы воды и аммиака тоже должны быть полярны. При таком строении молекулы воды приходится принять, как это делали в прежней стереохимии, определенное и неизменное направление валентностей в пространстве. Эти формулы строения молекул воды и аммиака нельзя считать твердо установленными. Во всяком случае, при том или ином расположении в пространстве ионов водорода и кислорода молекулы воды, выше приведенные соображения и химические отношения воды, ее распада на ионы водорода и гидроксила и ее паров на атомы водорода и гидроксиль



взаимодействие с атомом натрия только одним своим ионом:



и др., — все это заставляет нас принять, что в молекуле воды один из ионов водорода составляет особенно прочное целое с ионом кислорода, — гидроксильный ион $'O'H^{\ominus}$. Это и находит себе выражение в предлагаемой нами формуле молекулы воды: $H^{\ominus} - 'O'H^{\ominus}$, причем мы вовсе не входим в то, выстроены ли в ней все ионы в одну линию, или расположены под какими-либо углами друг к другу.

Существует определенная связь между деформацией ионов и цветом их соединений.

Примером могут служить соли никеля и меди:

NiF_2 желтоватый	$NiCl_2$ желто-бурый	$NiBr_2$ темнооричн.	NiJ_2 черный
CuF_2 бесцветная	$CuCl_2$ желто-бурый	$CuBr_2$ буро-черная	CuJ_2 (неустойч.)

Фтористая медь и медный купорос ($CuSO_4$) в безводном состоянии бесцветны. Следовательно, свободный газообразный ион Cu^{II} — бесцветен. Синяя окраска водных растворов медных солей зависит от гидратированного иона ($Cu^{II} \cdot 4H_2O$). Безводные соли никеля, например, NiF_2 , $NiSO_4$, окрашены в слабожелтоватый цвет. Значит, газообразный Ni^{II} или бесцветен, или окрашен лишь в слабо желтоватый цвет.

Окраска галоидных солей никеля и меди усиливается, становится глубже и интенсивнее по мере перехода от хлористых через бромистые к иодистым их солям.

Это усиление окраски идет параллельно увеличению деформируемости электронных орбит анионов галоидов (см. таблицу деформируемости), причем деформация иод-иона под влиянием катиона Cu^{II} настолько велика, что электрон иод-иона отходит к катиону и молекула распадается.



на иодистую медь и иод.

С другой стороны, смещение электронной орбиты аниона к катиону ведет к тому, что этот электрон в значительной мере подвергается действию ядра катиона. При этом может получиться движение этого смещенного электрона в поле ядер аниона и катиона. Электрон будет притягиваться двумя ядрами. Он поэтому прочно будет сидеть на своей орбите, его будет трудно с нее сдвинуть. Окраски не будет и соединение получится устойчивое.

Так, например, ионы MnO_4^- и CrO_4^{2-} сильно окрашены вследствие сильной деформации ионов O^{2-} семи- и шестизарядными катионами Mn^{7+} и Cr^{6+} . Эти катионы типа аргона.

Схема атома аргона: $\boxed{\text{ядро } 2, 2, 6 | 2, 6}$, схема иона Mn^{7+} : $\boxed{\text{ядро } | 2^2, 6, 2, 6}$ и схема иона Cr^{6+} : $\boxed{\text{ядро } 2, 2, 6 | 2, 6}$.

В ионах SO_4^{2-} и ClO_4^- находятся катионы S^{6+} и Cl^{7+} с такими же зарядами, что и катионы хрома и марганца.

Но они типа неона (неон: $\boxed{\text{ядро } | 2 | 2, 6}$, ион S^{6+} : $\boxed{\text{ядро } | 2 | 2, 6}$, ион Cl^{7+} : $\boxed{\text{ядро } | 2 | 2, 6}$).

Их радиусы, следовательно, меньше. Поэтому они должны деформировать ионы O^{2-} в анионах SO_4^{2-} и ClO_4^- еще больше. Но эти анионы не окрашены и анион ClO_4^- сравнительно очень устойчив.

Следовательно, в результате сильной деформации получилось укрепление электронных орбит электронов ионов кислорода.

Электронные орбиты последних настолько смещены в сторону катиона, что смещенные электроны движутся не только под притяжением ядра своего аниона (O^+), не только в его поле, но и под влиянием притяжения ядра катиона, т. е. в поле ядер аниона и катиона.

Вместо ослабления электронной связи, крайним выражением которой служит разрушение соединения (пример CuJ_2), получилось упрочнение электронных связей. Это указывает, по мнению Фаянса, на то, что здесь образуется новый тип связи, аналогичный типу связи неполярных соединений. Существование внутри SO_4'' , ClO_4' и им подобных анионов отдельных самостоятельных ионов (кислорода и ионов элемента, образующего сложный анион, т. е. S^0 , Cl^0 и т. д.) представляется, по Фаянсу, мало вероятным.

Что здесь получится иной род связи, чем в простых полярных соединениях с недеформированными или сравнительно мало деформированными ионами, это несомненно. Однако, это вовсе еще не значит, что здесь нельзя говорить об отдельных, вернее, о достаточно ясно выраженных, ионах.

Недавние исследования (Шейбе) спектра поглощения аниона NO_3' показали, что в нем должны существовать достаточно ясно выраженные положительные ионы азота и отрицательные — кислорода.

Вероятнее всего, что в анионе NO_3' два электрона каждого иона O'' движутся, охватывая и ион азота (рис. 56). Каждые два электрона, вращающиеся вокруг атома кислорода и пятизарядного положительного иона азота, будут задерживаться возле иона азота более короткое время, чем возле атома кислорода.

Положительный ион азота пятизаряден, с малым радиусом, обладает всего двумя электронами. Поэтому обращающиеся вокруг него электроны будут проходить близко к нему, значительно ближе к его центру, чем при обходе атома кислорода к центру последнего (обладающего большим радиусом и 8 электронами). А поэтому они должны быстрее двигаться, обходя ион азота, меньше времени оставаться возле него, чем возле атома кислорода (аналогия со вторым законом Кеплера, по которому «при обращении планеты вокруг солнца, находящегося в фокусе эллиптической ее орбиты, радиус-вектор описывает в одинаковое время одинаковые площади», Шейбе). Но тогда азот будет большую часть времени положительным ионом, а кислорода — отрицательными, т. е. при такого рода электронной связи в анионах NO_3' , SO_4'' , ClO_4' , и им подобных существуют достаточно ясно выраженные отрицательные ионы кислорода и положительные — элемента, образующего сложный анион.

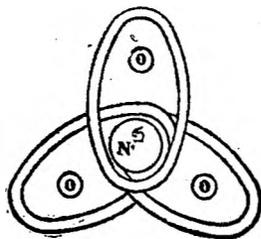


Рис. 56.

Вторая подгруппа первой группы: Cu, Ag и Au

Медь, серебро и золото расположены в нечетных рядах первой группы периодической системы. По своим свойствам эти элементы не являются такими типичными металлами, как щелочные. В нечетных рядах металлические свойства выявляются менее резко. Это не случайное явление, но имеет место во всей периодической системе элементов.

Cu и Au проявляют переменную валентность: 1 и 2 (Cu) и даже 3 (Au).

Чем объясняется это падение металлических свойств II подгруппы и переменная валентность? Можно подойти к этому вопросу с точки зрения современных представлений о строении атома.

Золото и серебро относятся к так называемым «благородным металлам», т. е. к тем металлам, которые не окисляются на воздухе. Мы знаем, что типичные

металлы I группы чрезвычайно легко вытесняют водород из воды и дают очень хорошо диссоциирующие основания. Металлы II подгруппы не действуют на воду. Все это указывает на падение металлических свойств у меди, золота и серебра. Обращаясь для объяснения этого явления к строению атома, необходимо напомнить, что по современным воззрениям атомы различных веществ построены в конечном счете из водородных ядер (протонов) и электронов. При переходе от более простых к более сложным атомам происходит «нанизывание» электронов вокруг все возрастающего количества образующих ядро атома ядер водорода. Получается все более и более тяжелый и сложный атом. От водорода до хлора идет нормальное нанизывание электронов. От аргона, который стоит под № 18, начинается некоторое нарушение этого нормального хода. Дело в том, что электроны нанизываются определенными группами. Когда закончится образование одной группы, начинается образовываться другая. Такое постепенное образование каждой группы происходит до перехода к элементам нулевой группы — благородным газам.

Отклонение, начиная с аргона, заключается в том, что нанизывание электронов следующей группы происходит в то время, когда предыдущая еще не закончена. Медь является первым элементом после завершения этой промежуточной группы. Этим, вероятно, можно объяснить, что она теряет не только один типичный валентный электрон, но еще и второй из промежуточной группы.

Золото, как и медь, является первым элементом после такого ненормального заполнения групп. Поэтому оно теряет не только один электрон, стоящий в следующей группе, но и два из промежуточной и бывает одно-, дву- и трехвалентным. Кроме этой особенности в строении Cu, Au и Ag, их одновалентные ионы обладают 18-электронной оболочкой. Возможно, что указанными отличиями объясняется резкая разница в свойствах элементов I и II подгрупп I группы.

Постройка первых протекает нормально, и устройство их внешней оболочки отвечает строению таковой благородных газов. Постройка вторых (Cu, Ag и Au) протекает ненормально и внешняя оболочка одновалентных их ионов отлична от внешней оболочки атомов благородных газов.

Это определяет их валентность, затрудненность отдачи электронов, сильно выраженное деформирующее действие на анионы и связанную часто с последним окраску, разрыхление решетки и т. п., что подробно выясняется дальше в сравнительной таблице.

На пониженную способность терять электроны, несомненно, влияет, кроме указанных причин, и относительно малый радиус атома. Так, самый маленький из элементов I подгруппы Li имеет радиус = 1,56 ангстрема, при 2 гелиевых промежуточных электронах, Cu имеет радиус = 1,28 ангстрема при 27 промежуточных электронах, Ag — 1,44 ангстрема при 46 промежуточных электронах.

Все факторы, затрудняющие потерю электронов, приводят у Cu и Au к явлениям, аналогичным у типичных металлоидов, когда проявляется их положительная валентность, несвойственная их природе.

Так, например, при получении $KClO_3$ пропусканием Cl_2 в KOH , в анионах ClO^- происходит самоокисление и самовосстановление (см. галоиды), которые приводят к образованию устойчивого Cl^- и пятивалентного иона хлора в анионе ClO_3^- .

Аналогично с этим, например, в солях одновалентной меди идет следующий процесс $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$, процесс такого же самоокисления — самовосстановления ионов. То же наблюдается и у солей золота: $3Au^+ \rightleftharpoons 2Au + Au^{3+}$. Поэтому в солях одновалентных Cu^+ и Au^+ (и для Au^{2+}) почти всегда имеются и ионы высшей валентности.

В связи с особенностями строения стоят окислительные свойства Cu^{2+} . Окислительная способность выше 800° начинает переходить в закись меди, восстанавливается и, таким образом, служит окислителем.

Ее и употребляют поэтому в элементарном органическом анализе в качестве окислителя.

Переход в Cu_2O объясняется стремлением к устойчивой 18-электронной группировке Cu^+ -иона в кристаллической решетке Cu_2O .

Сравнительная таблица

Химический знак	Cu	Ag	Au
Атомный вес	63,57 (изотопы 63 и 65)	107,88 (изотопы 107 и 109)	197,2
Удельный вес	8,93	10,5	19,3
Цвет	Красный. В проходящем свете в тонких пластинках—зеленый	Серебристо-белый. В проходящем свете в тонких слоях—синий	Желтый в отраженном свете; зеленоватый в проходящем
Температура плавления	1 083°	960,5°	1 063° (плавится в зеленую жидкость)
Температура кипения	2 360° Пар зеленый	2 000° Цвет пара голубой	2 677°
Заряд ядра	29	47	79
Схема строения атомов	Я 10 18 1	Я 28 18 1	Я 60 18 1
Радиусы одновалентных ионов (по Паундingu)	0,96	1,26	1,37
Работа отрыва электрона от атома	Первого 176,7 кал. Второго 480 кал.	173 кал.	—
Потенциал металл—раствор	+ 0,34 (Cu—Cu ²⁺) + 0,51 (Cu—Cu ⁺)	+ 0,8	+ 1,5
Водородистые соединения	CuH нестойкое соединение, разлагающееся при нагревании; CuH ₂ еще более непрочен.	He дает	He дает

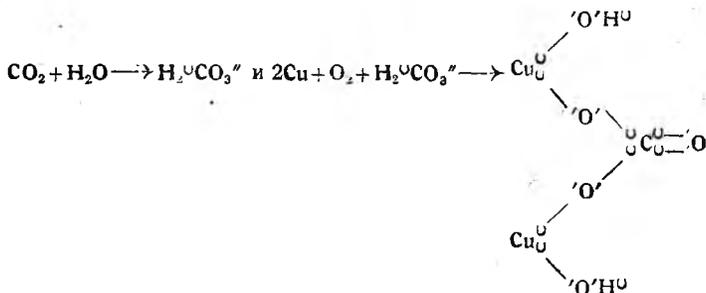
Эти числа указывают на то, что медь будет вытеснять серебро и золото из растворов их солей, а серебро—золото (см. выше главу о переходе ионов металла в раствор).

Приведенные выше величины потенциалов металл⁻ — раствор⁻ определяют отношение меди, серебра и золота к кислотам. Очень слабо выраженное стремление посылать ионы в раствор, резко уменьшающееся (судя по потенциалам) по направлению от меди к золоту, указывает на мало развитую способность атомов этих металлов отдавать в растворе электроны ионам водорода, исчезающую совершенно у золота.

И действительно, медь растворяется в разбавленных кислотах только в присутствии кислорода:



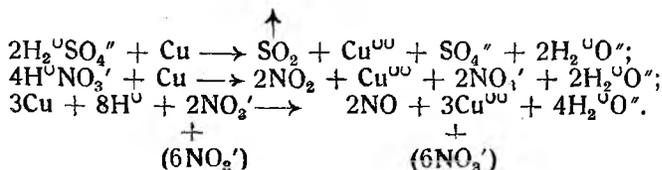
Даже углекислый газ во влажном воздухе дает основную углекислую соль меди:



Вспомогательное действие кислорода можно объяснить двояко. Возможно, что медь, хотя и в очень слабой мере, выделяет водород из кислот:



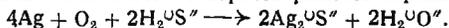
Атомы водорода в момент выделения, имея электроны на возбужденных орбитах, т. е. легко отделяемые, отдают их атомам кислорода. Уход из круга действия водородных атомов нарушает равновесие, которое сейчас же должно восстановиться взаимодействием атомов меди с ионами водорода. Или же атомы кислорода непосредственно отнимают электроны от атомов меди. Во всяком случае, слабо выраженная способность атомов меди посылать ионы в раствор и передавать растворенным ионам водорода электроны ведет к своеобразному растворению в кислородных кислотах, сопровождающемуся восстановлением аниона кислоты:



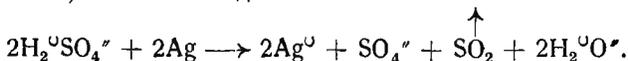
(подробности механизма реакции см. при азотной кислоте).

На серебро разбавленные бескислородные кислоты не действуют даже в присутствии кислорода.

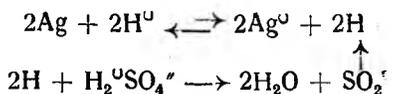
Однако, во влажном воздухе H_2S'' дает при действии на серебро Ag_2O'' . Возможно, что здесь имеет значение нерастворимость сернистого серебра:



Азотная и концентрированная серная кислота действуют на серебро так же, как и на медь:

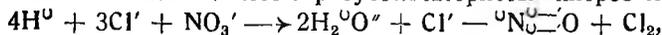


Этого рода действие кислородных кислот может быть также объяснено тем, что едва заметное выделение атомами меди и даже серебра водорода из кислот, вследствие сдвига равновесия, идет до конца. Равновесие сдвигается потреблением атомов водорода анионами кислот, отнимающими у них электроны:

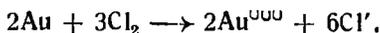


Золото растворяется только в царской водке. Последняя представляет собою смесь трех частей соляной и одной части азотной кислот.

При смешении этих кислот образуется хлористый нитрозил и хлор:



который и переводит золото в раствор:



Золото и серебро называют благородными металлами, особенно первое, так как они с трудом окисляются (т. е. с трудом отдают электроны), что и выражается в их отношениях к кислотам.

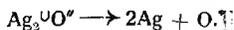
Соли этих металлов и сильных кислот гидролизуются: их металлическая природа гораздо слабее, чем у щелочных металлов.

Окислы типа M_2^uO''

Уменьшение работы разрыва твердых окислов на твердый металл и атомы кислорода (115 у Cu_2^uO'' и 80 у Ag_2^uO''), а также понижение температуры разложения на металл и кислород (1700° у Cu_2^uO'' , 250—300° у Ag_2^uO'' и 205—210° у Au_2^uO'') указывают на уменьшение стойкости этих соединений по направлению от меди к золоту.

Изменение же окраски (красный цвет у Cu_2^uO'' , почти черный у Ag_2^uO'' и бурый у Au_2^uO'') указывает на увеличение деформирующей способности ионов в том же направлении:

Очевидно, она здесь очень велика, так как у Ag_2^uO'' приводит уже к тому, что при действии света отщепляются электроны от ионов кислорода, который выделяется в свободном состоянии:



Что касается Au_2O , то при всех способах ее получения она образуется в очень небольших количествах в присутствии значительных количеств своих продуктов разложения (в равновесии с ними). Это указывает на разлагаемость Au_2O уже при обыкновенной температуре.

Гидроокиси типа $M^{II}OH'$

Гидрат закиси меди $Cu^{II}OH'$ желтого цвета при кипячении разлагается с образованием $Cu_2^{II}O$, закиси меди красного цвета.

При осаждении ионов серебра щелочами выпадает бурый осадок окиси серебра, $Ag_2^{II}O$; $Ag^{II}OH'$ остается в растворе. Это очень слабое основание (константа диссоциации $1,1 \times 10^{-4}$), окрашивает лакмус в синий цвет. Растворяется легко в азотной кислоте и в растворе аммиака, в последнем — с образованием комплексных ионов $[Ag^{II}(NH_3)_2]^{II}$.

$[Au^{II}OH'$, серо-фиолетового цвета, чрезвычайно слабое основание, почти нерастворимое. Даже в концентрированных кислотах плохо растворяется. В едкой щелочи растворяется с образованием непрочных комплексных ионов $Na^{II}(Au^{II}O')$].

Окраска $M^{II}OH'$ указывает на увеличение деформации анионов в том же направлении, как и при $M_2^{II}O$. Меньшая окраска $M^{II}OH'$ по сравнению с $M_2^{II}O$ объясняется упрочняющим действием H^{II} -иона гидроксила. Кроме того, так как в OH' -ионе один заряд, а в O'' -ионе два, первый не так близко притягивается к катиону. Прочность $M^{II}OH'$ падает в том же направлении, как и $M_2^{II}O$.

Значительная деформация в молекулах MOH' и близость OH' -иона к M^{II} приводит к тому, что основания этой подгруппы являются слабыми в противоположность гидроокисям I подгруппы.

Те же особенности в строении элементов II подгруппы, которые приводят к деформации и этим определяют отличный от элементов I подгруппы характер их соединений, приводят к образованию в растворе комплексных анионов ($M^{II}Gd_2'$)' и катионов, например, $[Ag^{II}(NH_3)_2]^{II}$.

Ион металла, переходя в раствор, сейчас же притягивает к себе анион или NH_3 -группу, образуя, таким образом, комплекс.

Более сильная деформация аниона $Au^{II}OH'$ приводит к особой нестойкости ее комплекса (см. выше).

Окислы типа $M^{II}O$

Окись меди, $Cu^{II}O$, черного цвета. Черный цвет указывает на большую по сравнению с $Cu_2^{II}O$ деформацию аниона. Объясняется это более сильным притяжением двумя зарядами Cu^{II} -иона электронов аниона кислорода. Усиление деформации сказывается и в том, что $Cu^{II}O$ разлагается на закись меди $Cu_2^{II}O$ и кислород при более низкой температуре (800°), чем закись меди на металл и кислород (1700°).

Гидроокиси типа $M^{II}(OH')_2$

Гидроокись меди $Cu^{II}(OH')_2$ получается действием щелочи на ионы двувалентной меди. Образуется коллоидальный осадок голубого цвета. При кипячении разлагается на окись меди $Cu^{II}O$ черного цвета и воду. Гидроокись меди трудно растворима ($C_{Cu^{II}} = 3 \times 10^{-8}$ г в литре). Слабое основание, растворимое в кислотах; растворяясь в растворе аммиака, образует комплексные катионы ($Cu^{II}(NH_3)_4$)^{II}.

У золота имеется гидроокись $Au_3^{III}O_2(OH')_2$ темнооливкового, почти черного цвета, в виде кристаллического порошка, теряющего воду при 100° .

Оксиды трехвалентных меди и золота

Есть указания, что медь дает окись $\text{Cu}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ оранжево-желтого цвета. Золото образует — $\text{Au}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ бурого цвета, аналогичную по свойствам двуокиси марганца, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (температура разложения ее на металл и кислород 220°).

Гидроокись $\text{Au}^{\text{III}}(\text{OH})_3$

Гидроокись трехвалентного золота $\text{Au}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ по цвету напоминает гидроокись железа $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$. Растворяется в азотной кислоте и в едком кали при нагревании, что указывает на ее амфотерные свойства (см. общую часть, стр. 133 — о гидроокиси алюминия). Теряя молекулу воды, переходит из орто- в метаформу, $\text{H}^{\text{I}}\text{AuO}_2$ — слабую кислоту. При растворении в соляной кислоте образует комплексную кислоту $\text{H}^{\text{I}}(\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4)^{\text{I}}$. Соответствующие этой кислоте соли называются хлорауратами.

Соли перекиси водорода

Медная соль перекиси водорода (перекись меди) получается действием перекиси водорода на взболтанную в воде гидроокись меди:



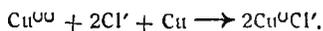
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2)$ кристаллический порошок оливкового цвета; во влажном состоянии быстро разлагается на $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, воду и кислород.

Сухая — медленно разлагается.

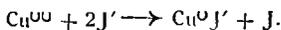
Серебряная соль перекиси водорода (перекись серебра) $\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{O}_2)^{\text{I}}$ кристаллическое вещество черного цвета. Образуется на аноде при электролизе серебряной соли азотной кислоты.

Галоидные соли одновалентной меди

Хлористая и бромистая медь получают восстановлением ионов двувалентной меди металлической медью:

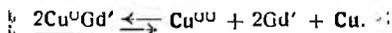


Иодистая медь получается действием иод-ионов на ионы двувалентной меди:



Все эти соли белого цвета.

Хлористая и бромистая соли гидролизуются с образованием $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{O}$ и в то же время испытывают превращение по следующему уравнению:



Все три соли трудно растворимы. Наименее растворима иодистая медь (растворимость их порядка 10^{-4} — 10^{-3} г в литре).

Все три соли растворяются в растворе аммиака, галоидоводородных кислотах и солях с образованием растворимых комплексных соединений.

Галоидные соли серебра

Все галоидные соли серебра получают действием соответствующих ионов галоида на ионы серебра. Разлагаются под действием света.

Хлористое серебро — белого цвета. Под действием света меняет окраску, становясь сиреневым, фиолетовым и, наконец, шиферным.

Бромистое серебро окрашено в цвет, переходящий от белого до лимонно-желтого. На свету также меняет цвет, переходя в фиолетовый. Это наиболее чувствительное к свету соединение (подробности о действии света на эти соли см. ниже в разделе о фотохимии).

Иодистое серебро желтого цвета. Также чувствительно к действию света.

Все три соли обладают фотоэлектрической проводимостью.

В твердом состоянии обладают также и ионной проводимостью, наименьшей у хлористого серебра и наибольшей у иодистого.

Все они трудно растворимы (растворимость порядка 10^{-8} — 10^{-9} г в литре).

Галоидные соли одновалентного золота

Все галоидные соли золота желтые, нестойкие соединения. Прочность их уменьшается от хлористого к иодистому золоту.

В присутствии воды разлагаются и в растворе существуют в виде непрочных комплексных ионов ($\text{Au}^{\text{I}}\text{Gd}'$), сравнительно легко диссоциирующих на Au^{I} и Gd' . Причем Au^{I} -ионы взаимодействуют между собой по уравнению:



Поэтому в растворе, на ряду с указанными комплексными ионами, существуют и комплексы типа ($\text{Au}^{\text{III}}\text{Gd}'$). Эти же комплексные ионы получают при растворении $\text{Au}^{\text{I}}\text{Gd}'$ в галоидоводородных кислотах и их солях.

В твердом состоянии $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Gd}'$ белого цвета, $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}'$ также; остальные желтого цвета. Здесь деформация, очевидно, проявляется главным образом не в окраске, а в ряде других свойств. Образование комплексных соединений, фотоэлектрическая и ионная проводимость, малая растворимость — являются следствием деформации, которая в общем усиливается, идя от хлористых к иодистым солям, как это следует из деформируемости этих анионов (см. деформацию). Значение деформации в образовании комплексных соединений см. в таблице при $\text{M}^{\text{I}}\text{OH}'$.

Фотоэлектрическая проводимость, потеря электронов под действием света, больше у $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Br}'$, чем у $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}'$, что отвечает большей деформируемости Br' , а у $\text{Ag}^{\text{I}}\text{J}'$ она приводит даже к разложению его.

Явление ионной проводимости, связанное с разрыхлением решетки, сводится к следующему.

В кристаллической решетке при абсолютном нуле каждый ион закреплен на месте, находясь под действием электростатических сил притяжения противоположно заряженных ионов. При повышении t° ионы приходят в тепловое движение. Таким путем катион может подойти ближе к какому-либо аниону и, если он по строению своему (заряду, радиусу, электронной оболочке) обладает большим деформирующим действием, то на более близком расстоянии электрон аниона сильнее, чем обычно, подтянется к катиону и может даже образоваться молекула с мало выраженными полюсами. Это явление при одном и том же катионе тем больше, чем сильнее деформируется анион. Ближайшие же ионы, оказавшись, таким образом, под более слабым электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, более свободны и могут легче передвигаться в электрическом поле, обнурживая электропроводность в твердом состоянии. Такие решетки «разрыхлены».

Ионная электропроводность увеличивается, идя от $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}'$ к $\text{Ag}^{\text{I}}\text{J}'$, что совпадает с деформируемостью анионов и другими описанными выше свойствами этих соединений.

(К сожалению, для $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Gd}'$ и $\text{Au}^{\text{I}}\text{Gd}'$ нет соответствующего материала).

У солей I подгруппы ионная электропроводность существует только в расплавленном состоянии (см. о деформации этих солей в разделе о деформации).

Параллельно увеличению разрыхления решетки, которое, очевидно, может служить мерой увеличения деформации, идет уменьшение растворимости этих солей. Растворение соли можно представить себе, как разрыв решетки на газообразные ионы, что сопровождается затратой энергии, и гидратацию ионов, которая сопровождается выделением тепловой энергии. Поэтому теплота растворения представляет разность суммы энергий гидратации ионов и энергии кристаллической решетки. При большой величине энергии кристаллической решетки теплота растворения может оказаться отрицательной. Чем больше надо затратить энергии на разрыв решетки на газообразные ионы, тем более отрицательной величиной будет выражаться теплота растворения. А разрыв будет тем труднее, чем сильнее деформированы ионы в кристаллах соли. Явление разрыхления, как мы видели, связано с сильным подтягиванием ионов друг к другу. Этим и объясняется в общих чертах параллелизм между увеличением разрыхления и уменьшением растворимости. Этим же объясняется и падение растворимости от хлористых к иодистым солям. Это наблюдается, как показывают цифры, у всех галоидных солей меди, серебра и золота, что служит косвенным доказательством существования сильной деформации и разрыхления у них.

Значение величины теплоты растворения для суждения о величине растворимости видно из следующих примеров.

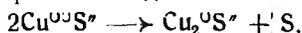
Теплота растворения:



Ag^{UF} , где анион почти не деформирован, растворяется хорошо, его теплота растворения положительна, Ag^{UJ} наименее растворим, наиболее деформирован, теплота растворения выражается наибольшей отрицательной величиной. Те же соотношения, очевидно, будут и у других солей. Очевидно, часто сил гидратации недостаточно, чтобы преодолеть электростатические силы притяжения сильно деформированных в решетке ионов.

Соли сероводородной кислоты

Чистая полусернистая медь Cu_2^{US} (серо-черного цвета) получается разложением сернистой меди:



Сернистое серебро Ag_2^{US} (черного цвета) осаждается при действии сероводорода на ионы серебра (растворимость полусернистой меди и сернистого серебра $1,2 \times 10^{-18}$ граммол. в литре).

Сернистая медь Cu^{US} черного цвета (коллоидальный осадок) осаждается при действии сероводорода на ионы двувалентной меди. Коллоидальный ее раствор содержит также полусернистую медь и серу.

Полусернистая и сернистая медь обладают ионной проводимостью.

Сернистое серебро и сернистая медь обладают фотоэлектрической проводимостью.

Чёрная окраска является следствием сильной деформации иона серы. От этого же зависит и ряд других перечисленных выше свойств (объяснение см. при галоидных солях).

Все соотношения ясны при сравнении объяснений, данных для соединений типа M^{UO} и M_2^{US} . Здесь необходимо отметить, что большая деформируемость S^{U} по сравнению с O^{U} -ионом приводит к меньшей устойчивости CuS по сравнению с CuO .

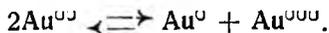
Галоидные соли двувалентной меди (Cu^{UGd_2})

Хлорная медь желто-бурого цвета, бромная — буровато-черного. Обе они гигроскопичны и дают кристаллогидраты.

Иодная медь неустойчива (см. иодистую медь).

алоидные соли дву- и трехвалентного золота $Au^{II}Gd_2'$ и $Au^{III}Gd_3'$

Двухлористое и двубромистое золото темнокрасное и черное вещества. Неустойчивы. Разлагаются по уравнению:



Хлорное и бромное золото получают действием хлорной или бромной воды или других веществ, выделяющих эти галоиды, на золото на холоду. Но в растворе оно находится главным образом в виде комплексных анионов: $AuCl_4'$ и т. п. AuJ_3 нельзя, в виду его большой нестойкости, получить прямым соединением Au с J. Его получают окольным путем. Для всех них имеется ряд комплексных кислот и соответствующих солей самой разнообразной окраски. Из $AuGd_3$ самое темное AuJ_3 . Все это и здесь объясняется деформацией анионов.

Местонахождение меди, серебра и золота. Способы получения. Сплавы

Серебро иногда встречается в самородном состоянии, чаще в виде минералов $Ag_2^{II}S'$ — серебряный блеск, $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ — пираргирит и реже $AgCl$ — роговое серебро. Кроме того, как спутник других минералов, например, PbS (до 1%), ZnS и других. Больше всего серебра находится в Мексике, Чили, Боливии, Соединенных Штатах, Канаде, Австралии.

В СССР — в Сибири, на Кавказе. Сопровождается Cu, Au, Pb.

Золото встречается большей частью в самородном состоянии. Оно распространено в природе, но часто в такой малой концентрации, что извлечение его невыгодно.

В 1 м³ морской воды содержится 0,0002—0,0006 г золота, в золотых «рифках» Трансваала приходится 12—18 г золога на одну тонну породы. Но иногда из речного песка выгодно бывает извлекать золото даже при содержании 0,2 части его на 1 000 000 частей песка.

Добывается в Трансваале (40%) всей добычи), Соединенных Штатах (19%), СССР (5%) и др.

В 1919 г. было добыто 500 000 т золота.

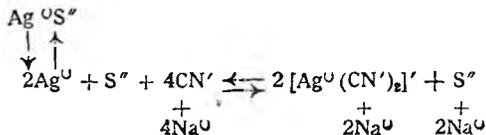
Рассмотрим сначала мокрые способы получения Ag и Au методом цианирования.

Серебряные руды и содержащие золото горные породы сначала тонко размалываются. Затем, в случае золога, горная порода подвергается амальгамации. Медная пластинка покрывается медной амальгамой, и над ней пропускают смесь породы с водой. Золото со ргутью дает амальгаму, которая затем снимается и перегоняется в ретортах. Так извлекается 70—75% Au.

Остально: извлекают при помощи цианирования.

При добычании серебра из сернистых руд последние непосредственно цианируются.

Действуют 0,1—0,4% $Na^{II}CN'$. При этом образуется комплексный анион серебра

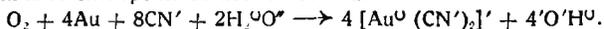


При обратимости процесса избышек Na S мешает, поэтому пропускают ток воздуха, который окисляет его до S и серноватистонаатриевой соли.

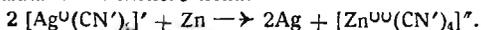
При цианировании сернистого серебра процесс состоит в соединении готовых уже ионов серебра с ионами циана в комплексный анион.

При цианировании самородного золота надо еще отнять электроны от его атомов, перевести их в состояние ионов.

Поэтому процесс идет здесь при участии кислорода воздуха, атомы которого, очевидно, огничают электроны от атомов золота:



Дальше из комплексные соединения того и другого металла действуют металлическим цинком, который, как более резко выраженный металл, восстанавливает катионы металла комплексного иона:



Так же получается и золото. В дальнейшем они подвергаются очистке — «рафинированию».

Интересно отметить, что двувалентная медь не дает соответствующего комплексного цианистого соединения, так как благодаря большой деформируемости CN^U он передает свой электрон Cu^{UU} , которая, переходя в Cu^U , дает $CuCN$. $[Au^{UU}(CN')_4]''$ также не существует, разлагаясь на $Au(CN)_3$ и CN^U .

Сухим путем серебро получают из свинцовых руд. Свинец выплавляют из них прокаливанием в струе воздуха смеси PbS с коксом и известняком. Выделяется силикат железа и кальция, а восстановленный свинец собирается внизу в печи. Этот свинец, содержащий все серебро, называется «веркблейем».

Веркблей обогащают серебром по способу Паттинсона или Паркса. Первый основан на том, что свинец с серебром не дает соединений. Кривая плавкости сплавов этих металлов дает только одну эвтектическую точку (при 304°) с $2,5\%$ Ag. При затвердевании сплавов, пока не достигнута эвтектическая точка, выкристаллизовывается почти чистый свинец (см. о металлических растворах и сплавах), затем выделяется свинец, содержащий почти все серебро. Понятно, что содержание серебра не может превышать $2,5\%$.

Метод Пирса также основан на данных термического анализа. При исследовании сплавов цинка с серебром было обнаружено, что серебро и цинк дают 5 различных соединений. Свинец же с Zn соединений не дает.

Веркблей нагревают с $0,3\%$ Zn немного выше 419° — температуры плавления цинка. Последний начинает соединяться с золотом и медью и эти соединения, в виде пенки, плавают сверху. Пенку снимают. Прибавляют еще $0,5\%$ Zn; образуется в виде пенки соединение Ag с Zn. После третьего раза остается всего $0,005\%$ серебра в свинце.

Все пенки нагревают до $330 - 340^\circ$ на наклонном поду в особой печи. Свинец стекает. Цинк из остатка отгоняется в графитовых ретортах.

Теперь необходимо отделить Ag и Au от свинца в оставшемся сплаве. Это производится «трейбованием» в пламенной печи. Прокалывают сплав в сильной струе воздуха, для окисления всех примесей серебра и золота, при температуре выше 877° (плавление PbO). PbO стекает через особое отверстие, унося с собой в растворе и другие окислы. Все же часть окислов меди и висмута остается. Остаток содержит 95% Ag.

Его очищают дальше в такой же печи, но под которой сделан из шамоты или костяной золы, хорошо поглощающих оставшиеся окислы свинца, меди и висмута. Так получают $99,6 - 99,7\%$ серебра. Очищая его электролизом, получают $99,96\%$.

Для отделения золота от окисляемых металлов (кроме серебра) применяют «капельрование».

На капли (чашечка из спрессованной костяной золы) в муфельной печи сплав золота со свинцом прокалывают в струе воздуха. Костяная зола поглощает все окислы, а в капли остается чистое золото. От серебра его отделяют электролизом.

Металлургия меди иная. Медь встречается в природе редко в самородном состоянии, чаще в виде кислородных и сернистых руд,

например: Cu_2O — куприт; малахит — $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$; азурит — $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$; медный блеск — Cu_2S , медный колчедан и ряд других.

Из кислородных руд добыча меди очень проста, — восстановление углем. Но ее получают главным образом из сернистых, что гораздо сложнее.

Предварительно их обогащают методом, основанным на различной скорости падения зерен в зависимости от разницы в удельном весе, или методом флотации, основанном на неодинаковом их всплывании в некоторых эмульсиях.

Все способы получения меди сводятся к двум операциям: 1) получению медного штейна, т. е. сплава сернистых соединений железа и меди и 2) выплавке из него меди.

Для удаления избытка FeS (его всегда много в сернистых рудах меди) руду обжигают; при этом в конце концов FeS переходит в FeO , которая с SiO_2 дает шлак — FeSiO_3 .

Затем эту обожженную руду в особых шахтных печах нагревают с коксом, кварцем, известняком и другими, в зависимости от состава руды.

При этом все кислородные соединения меди (CuSO_4 , Cu_2O) восстанавливаются коксом и переходят в сернистые, а главная часть железа дает шлак.

Так получают штейн: сплав сернистых железа и меди.

При новейшем американском методе обе операции производят одновременно. Но это возможно при рудах богатых колчеданом, так как теплота его горения почти достаточна как для обжига руды, так и для выплавки штейна.

Эти шахтные печи с холодным дутьем. И здесь прибавляют кокс и SiO_2 .

В настоящее время печи таких размеров, что в сутки получают до 500 т меди.

Выплавка меди из штейна производится в конвертерах (как бессемеровских при железе) с боковым отверстием для вдувания воздуха.

К расплавленному штейну прибавляют SiO_2 и продувают воздух. Причем все стадии процессов окисления частей штейна: FeS , Cu_2S в сумме сопровождаются большим выделением тепла; температура в конвертере поднимается до $1100 - 1120^\circ$ и никакого нагрева поэтому не требуется. Повторными прибавлениями SiO_2 выделяют железо в виде шлака, который выпускают, а медь собирается на дне, откуда ее выливают.

Такая медь содержит 98 — 99% чистой меди. Для ряда случаев, например, для электрических проводов, она неприменима, так как примеси Bi , Sb и As увеличивают сопротивление. Кроме того, она содержит золото и серебро, которые выгодно извлечь из нее.

Ее подвергают очистке электролизом.

Рафинирование всех этих металлов производится электролизом из солей, причем катоды делают из чистого металла, а аноды из полученных по предыдущим способам тех же металлов. На аноде металла переходит в раствор, а на катоде выделяется из раствора. При электролизе медной соли медь из раствора вытесняет серебро и золото, которые в виде ила падают на дно. Висмут, сурьма и мышьяк остаются в растворе, как обладающие большим потенциалом, чем медь (см. об осмотической теории тока, ряд вытеснений).

Медь находит громадное применение в различных областях техники. Ее получают до 1 000 000 т ежегодно.

Медь дает много важных сплавов. Бронза — сплав с оловом, причем при различных их соотношениях получают различные виды бронз: пушечная, художественная, монетная и другие. Фосфористая бронза дает хорошие отливки. Алюминиевая бронза содержит 5 — 10% Al .

Латунь — сплав меди с Zn , «желтая медь», содержит 60 — 80% Cu и 24 — 30% Zn . Служит для ряда технических и хозяйственных изде-

лий. Томпак содержит меньше Zn, но в него входит олово; употребляется для машинных отливок.

Дельтаметалл ($56\% \text{ Cu}$, $41\% \text{ Zn}$, $1\% \text{ Pb}$, $1\% \text{ Fe}$, $1\% \text{ Mn}$) не изменяется от морской воды.

Константан ($60\% \text{ Cu}$, $40\% \text{ Ni}$) обладает большим электрическим сопротивлением и монельметалл ($67\% \text{ Ni}$, $28,5\% \text{ Zn}$, $4,5\% \text{ Fe}$ и Mn) — химической недействительностью.

Действие света на соли серебра. Понятие о фотохимии и фотографии

Хлористое серебро на свету окрашивается сначала в фиолетовый, потом в черно-бурый цвет, выделяя хлор.

Под действием света происходит разложение хлористого серебра на серебро и хлор.

Еще более чувствительными по отношению к свету являются бромистое серебро и иодистое.

Изучением химического действия света занимается очень важный отдел химии — фотохимия.

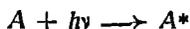
Фотохимию называют теперь наукой о взаимодействии света и материи.

Химические действия света очень разнообразны. Большую роль здесь играет длина волны λ освещающего света. Например, при освещении $\lambda \leq 2\,200$ ангстрем смеси H_2 и Br_2 не образуется HBr . Наоборот, HBr целиком разлагается под действием таких волн. Волна большей длины, например, $\lambda > 3\,000$ ангстрем, при действии на смесь H_2 и Br_2 переводит ее нацело в HBr , и последний такими волнами не разлагается.

Химически действующими (активными) волнами являются те, которые поглощаются (абсорбируются) данным веществом, при условии, понятно, что энергия поглощенного света обладает достаточной величиной для данного химического действия.

Однако, нет необходимости, чтобы свет поглощался тем веществом, которое может, положим, разлагаться под действием энергии этого света. Свет может поглощаться и прибавленным к данному веществу посторонним веществом, которое далее передает энергию поглощенного света первому.

В настоящее время принимают, что способная к поглощению света частица (молекула, атом, ион), сначала воспринимая один световой квант энергии $h\nu$, переходит в возбужденное состояние:



(звездочка * сверху служит знаком возбужденного состояния).

Эта возбужденная частица, смотря по ее свойствам и по условиям опыта, становится способной к различного рода действиям.

Возбуждение атома (молекулы, иона) состоит в том, что его электрон переходит с обычной орбиты на некоторую, более удаленную от ядра, — на «возбужденную» орбиту; он получил квант энергии поглощенного света. Это подняло его на возбужденную орбиту.

Это возбужденное неустойчивое состояние сохраняется около 10^{-8} секунды. Затем электрон переходит на свою обычную, нормальную орбиту (на которой он обладает меньшей энергией), при этом поглощенная им энергия излучается.

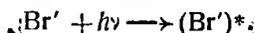
То же будет, если возбуждается ион или молекула.

Но переход из возбужденного состояния в нормальное может сопровождаться не только излучением, но и рядом других действий.

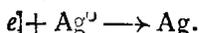
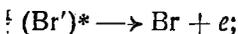
Когда возбужденная светом молекула (ион, атом) ударяется о невозбужденные молекулы (атомы, ионы), то при переходе в нормальное состояние избыточная энергия ее электрона может перейти в кинетическую энергию столкнувшихся молекул, может пойти на возбуждение других молекул (атомов, ионов), на разложение молекул, на ионизацию. При этих соударениях энергия электрона возбужденного атома (иона или молекулы) переходит *без излучения* в кинетическую энергию, в энергию возбуждения других молекул, в работу разложения молекул, в работу ионизации. Такого рода соударения называются *ударами второго рода*.

По Фаянсу, в случае галоидных солей серебра, поглощение света совершается деформированным ионом галоида.

Поглощая квант энергии, ион брома переходит в возбужденное состояние (Эггерт):



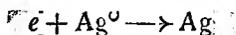
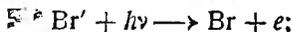
Затем происходят вторичные процессы: потеря возбужденным ионом электрона и присоединение этого электрона ионом серебра:



В конечном результате, в кристаллической решетке $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br}'$ происходит переход электрона от иона брома к иону серебра, — разложение бромистого серебра на бром и серебро.

Опыты Эггерта показали, что один абсорбированный (поглощенный) квант дает выделение одного атома серебра, переход одного электрона от Br' к Ag^{II} .

Фаянс считает, что при действии света на бромистое серебро (также хлористое и иодистое) не наблюдается перехода иона брома (галоида) сначала в возбужденное состояние. Поглощенный квант непосредственно вызывает отделение электрона:



(так как опыты над электропроводностью твердых солей под действием света показали, что ионы галоидов, находящиеся в кристаллической решетке, очень легко отдают электроны под действием очень малых поглощенных квант).

Действие света на бромистое серебро использовано в фотографии.

Все фотографические методы основаны на следующем принципе.

Свету не дают действовать на фотографическую пластинку до появления видимого изображения: процесс прерывают гораздо раньше. Затем изображение на пластинке вызывают при помощи различных веществ — проявителей: пластинку проявляют.

При действии света на бромосеребряно-желатинную пластинку происходит разложение бромистого серебра: на местах, подвергавшихся действию света, выделяются частички металлического серебра тем более плотным слоем, чем интенсивнее было освещение, но всегда в таком малом количестве, что для глаза это незаметно.

Опустим теперь пластинку в «проявитель», т. е. в раствор вещества, восстанавливающего ионы серебра в металлическое серебро. Тогда начнется выделение серебра, т. е. превращение ионов серебра в его атомы *прежде всего* в тех местах, которые подвергались действию света и где находится невидимое для глаза металлическое серебро.

Его атомы являются как бы зародышами, вызывающими выпадение серебра, подобно тому как маленькие кристаллики вызывают выпадение кристаллов из пересыщенного раствора.

Вероятно, они просто являются катализатором процесса восстановления (проявления).

Проявителем действуют до тех пор, пока изображение не станет достаточно «контрастным».

Затем, неизменношея бромистое серебро растворяется, например, в растворе гипосульфита (натриевой соли серноватистой кислоты), для того, чтобы изображение не изменялось дальше на свету (*фиксирование* пластинок).

Таким образом получают «негатив», на котором светлые места предмета являются темными, а темные — прозрачными.

Свет короткой длины волн сильнее всего действует на галоидные соединения серебра. Так, например, время, необходимое для определенного изменения бромистого серебра в секундах, равно: для фиолетового света 15, для голубого 29, зеленого 37, желтого 330, красного 600. Поэтому обыкновенная фотографическая пластинка не дает правильного изображения предмета, так как те краски, которые глазу кажутся наиболее светлыми, оказывают наименьшее действие на пластинку.

Если скунуть последнюю в раствор красящих веществ, поглощающих желтый и красный свет, то пластинка станет чувствительной к этой части спектра.

Такие пластинки называются *ортохроматическими*.

Сказанное выше о химическом действии света вполне объясняет это явление.

Для осуществления химического действия света нужны следующие два условия:

Линия частоты ν (число колебаний длины волны, отвечающей данной линии спектра), освещающая данное вещество, должна поглощаться, и энергия поглощенного кванта $h\nu$ должна быть больше или равна энергии, необходимой для осуществления данного химического превращения.

Бромистое серебро фотографической пластинки очень слабо поглощает красный свет. Поэтому разложение AgBr под действием красного света не происходит, хотя квант его $h\nu$ достаточен для разложения бромистого серебра.

Молекулы прибавленной к AgBr краски, поглощающей красный свет, возбуждаются им.

Эти возбужденные молекулы, переходя затем в нормальное состояние, передают свою энергию молекулам AgBr . Квант этой энергии больше той, которая необходима для разложения молекулы бромистого серебра. Поэтому разложение последней происходит так, как если бы она сама поглощала квант красного света. Это действие краски называется *сенсibiliзацией*. Это явление наблюдается и при других фотохимических процессах. Так, например, квант $h\nu$, соответствующий $\lambda = 2537$ ангстрем, равный в больших калориях 114, вполне достаточен для разложения молекул водорода на атомы. Но свет этой длины не поглощается водородом.

Поэтому освещение им не вызывает разложения молекул водорода на атомы.

Эта линия $\lambda = 2537$ ангстрем очень хорошо поглощается парами ртути.

Освещая смесь паров ртути и водорода этой линией, наблюдаем (Франк) разложение молекул H_2 на атомы.

Здесь «возбужденные» поглощенным светом атомы паров ртути при столкновении с молекулами водорода, переходя в нормальное состояние, передают последним избыточную энергию своего электрона, переходящего с возбужденной на нормальную орбиту. А так как квант указанной линии больше количества энергии, необходимой для разрыва молекулы H_2 на атомы, то последний и происходит.

Основной закон фотохимии — это закон Эйнштейна. По этому закону в идеальном фотохимическом процессе каждая молекула поглощает один квант лучистой энергии и становится способной к химической реакции.

Число прореагировавших молекул N равно числу поглощенных квантов $h\nu$. Если все количество поглощенной N молекулами энергии равно Q , то:

$$N = \frac{Q}{h\nu}.$$

Выше мы видели, что разложение бромистого серебра под действием света происходит по этому закону.

Однако известные до сих пор факты говорят нам, что в большинстве случаев поглощение одного кванта отвечает нескольким (иногда очень большому числу) прореагировавшим и образовавшимся молекулам.

Одной из важнейших задач современной фотохимии является объяснение отклонений от закона Эйнштейна и нахождение факторов, вызывающих эти отклонения.

**ПОДГРУППА МЕТАЛЛОИДОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (O, S, Se и Te)**

Мы ознакомились со свойствами резко выраженных металлоидов, отрицательно-одновалентных галоидов, находящихся в седьмой группе периодической системы, и со свойствами резко выраженных металлов, положительно-одновалентных щелочных металлов, стоящих в первой группе системы.

Эти обе группы определенно и резко противоположны друг другу по своим химическим свойствам. Это те группы, свойства которых лежат в основе подразделения химических элементов на металлы и металлоиды.

Уже во второй подгруппе первой группы у знакомых нам меди, серебра и золота наблюдается определенное затухание металлических свойств и появление (у золота) металлоидных свойств.

По направлению к середине периодической системы — от первой и седьмой групп к четвертой — постепенно сглаживаются резкие отличия между металлами и металлоидами.

В своем дальнейшем изучении химических элементов мы и будем идти в этом направлении постепенного затухания свойств металлов и металлоидов.

Ознакомившись с седьмой и первой группами, мы перейдем теперь к металлоидам шестой группы.

Сравнение с галоидами

В атомах металлоидов шестой группы на один валентный электрон меньше, чем в атомах соответствующих галоидов. Это ведет к уменьшению их металлоидной природы по сравнению с последними: атомы их обладают меньшим стремлением переходить в состояние отрицательных ионов, чем атомы галоидов. Поэтому их водородистые соединения должны легче распадаться на атомы, чем водородистые соединения соответствующих галоидов, так как разрыв на атомы сопровождается отнятием ионами водорода электронов от анионов. С другой стороны, O[•], S[•] (вероятно, также и Se[•] и Te[•]) обладают особенно легкой деформируемостью, что должно укреплять связь между атомами в их водородистых соединениях.

В главе о деформации электронных оболочек было указано, что молекулы воды не симметричны и являются диполями типа простейших полярных молекул: H^{δ+} — (O^{δ-}H^{δ+}). При сравнении прочности H^{δ+}Gd^{δ-} и водородистых соединений этой группы H₂^{δ+}X^{δ-} надо сравнивать работы разрыва на атомы, считая на один атом водорода:



Получим: для H₂O — 115, (1) для HF — 154 кал.

(1) По определению Бонгефера.

Большая нестойкость водородистых соединений металлоидов шестой группы, по сравнению с галоидными соединениями, нестойкость в смысле легкости распадаения их молекул на атомы, хорошо подтверждается сравнением условий их образования и разложения.

С другой стороны, водородистые соединения металлоидов шестой группы должны гораздо труднее распадаться на ионы в растворе, чем галоидоводороды, так как каждый из ионов водорода удерживается в молекулах типа $H_2^+X^-$ двойным зарядом аниона.

	F	O	S	S
Условия образования и разложения газообразных водородистых соединений.	Соединяется с водородом даже в темноте с воспламенением. Даже при -253° с сильным взрывом. Газ HF с трудом разлагается действием электрических искр.	Соединяется с H со взрывом при нагревании или пропускании искр. HO начинает разлагаться при 1000° .	Соединяется с водородом на рассеянном свете медленно. При действии прямого солнечного — мгновенно, со взрывом. Также при нагревании. HCl начинает разлагаться при 1800° .	Соединяется с водородом при 310 . Но при этой же температуре HS уже начинает разлагаться.

Поэтому работа разрыва их на ионы должна быть значительно больше, чем молекул H^+Gd^- .

Это подтверждается приведенным выше упрощенным расчетом, дающим для последних величину работы 0,5 (в условных единицах), для первых же ($H_2^+X^-$) величину 1,75, и определением степени диссоциации на ионы в растворе. Так, например, для HCl степень диссоциации в 0,1 норм. растворе около 98%, для H_2S — всего 0,07%, т. е. в 1400 раз меньше.

Как атомы кислорода, так и атомы фтора, вступая в соединения с другими элементами, не отдают своих валентных электронов, не существуют в молекулах химических соединений в виде положительных ионов.

Остальные металлоиды шестой и седьмой групп образуют катионы в соединении с элементами, атомы которых обладают достаточным средством для отнятия электронов от их атомов.

Таковыми для S, Se и Te должны являться кислород и все галоиды. Для последних — кислород. Вообще можно ожидать соединений между атомами всех этих металлоидов в комбинациях, указываемых схемами их атомов, сообразно тем общим правилам, которые были приведены в общей части, стр. 44, и в сравнительной таблице галоидов при соединениях галоидов друг с другом.

Кислородные соединения серы, селена и теллура, по мере увеличения атомного веса, становятся все менее прочными: у кислородных соединений хлора, брома и иода наблюдается обратное отношение.

Фаянс указал, что в анионах типа SO_4^{2-} сильная деформация электронных оболочек ионов кислорода должна вести к упрочнению связи ионов, входящих в состав такого аниона (см. о деформации).

Радиусы положительных шестизарядных ионов должны увеличиваться, переходя от серы через селен к теллуру. Поэтому способность их деформировать ионы кислорода должна в этом же направлении уменьшаться. Отсюда и прочность связи их с ионами кислорода также будет уменьшаться.

В анионах типа SiO_4^{4-} семизарядный положительный центральный ион галоида, даже в случае иода, очень сильно деформирует ионы кислорода. Уменьшение деформирующей способности иона иода, по сравнению с таковой же иона хлора, очевидно, меньше увеличения (по сравнению с атомами хлора) способности атома иода к отдаче электронов — увеличения, обусловленного увеличением числа промежуточных (между ядром и валентными) электронов.

В случае же серы, селена и теллура, очевидно, уменьшение деформирующей способности преобладает над увеличением способности к отдаче электронов. Это потому, что деформирующая способность шестизарядного катиона меньше, чем у семизарядного.

Сравнительная таблица металлоидов шестой группы

Химический знак	O	S	Se	Te
Порядковый номер	8	16	34	52
Атомный вес	16	32,06	79,2	127,5
Состояние при обыкновенной температуре	газ	тверд. вещ.	тверд. вещ.	тверд. вещ.
Цвет при обыкновенной температуре	бесцвет.	желтая	красный, серый	белый металлический, черный в порошке
Удельный вес	1,12 (жидк.)	1,96; 2,07	4,26; 4,47; 4,8	6,1; 6,24
Температура кипения	-183°	$444,55^\circ$	688°	1390°
Температура плавления	$-218,8^\circ$	$112,8^\circ$; $118,95^\circ$	$220,2^\circ$	$452,5^\circ$

Сокращенные хэмзы ато	<table border="1"><tr><td>2</td><td>2,4</td></tr></table>	2	2,4	<table border="1"><tr><td>2</td><td>8</td><td>2,4</td></tr></table>	2	8	2,4	<table border="1"><tr><td>2</td><td>26</td><td>2,4</td></tr></table>	2	26	2,4	<table border="1"><tr><td>2</td><td>44</td><td>2,4</td></tr></table>	2	44	2,4
2	2,4														
2	8	2,4													
2	26	2,4													
2	44	2,4													
Отрицательная валентность	2	2	2	2											
Максимальная положительная валентность	—	6	6	6											
Радиус отрицат. иона A ^o в ангстремах	тверд. 0,60	1,04	серый 1,13	1,33											
электронов от отрицательного иона O ^o	<p>При соединении $O + e \rightarrow O' + 162$ выделяется 162 кал. Присоединение второго электрона сопровождается поглощением энергии:</p> <p style="text-align: center;">$O' + e \rightarrow O'' - 204$ кал.</p> <p>Отсюда: $O + 2e \rightarrow O'' - 42$ кал.</p> <p>Следовательно, присоединение двух электронов к атому кислорода требует затраты 42 кал. работы.</p>														
Работа отрыва электронов от отрицательного иона S ^o	<p>При соединении одного электрона с атомом серы</p> <p style="text-align: center;">$S + e \rightarrow S' + 149$</p> <p>также выделяется энергия. Присоединение второго электрона также сопровождается поглощением энергии:</p> <p style="text-align: center;">$S' + e \rightarrow S'' - 119.$</p> <p>Присоединение двух электронов здесь:</p> <p style="text-align: center;">$S + 2e \rightarrow S'' + 30$ кал.</p> <p>сопровождается выделением энергии, именно 30 калорий. Другие авторы дают величину + 45 кал.</p>														
Энергия отрыва молекул на атомы	O ₂ ... 117 кал.	S ₂ ... 101 ⁽¹⁾	(Se ₂ ...около 85)	(Te ₂ ...около 70)											

(¹) Вычислено В. Кондратьевым. Z. Phys. Ch., 1930, Ab. 13, Band. 7, Heft 1, стр. 70.

Состав водородистого соединения	H_2O^*	H_2S^*	H_2Se^*	H_2Te^*
Способность к соединению с водородом	Соединяется со взрывом при нагревании смеси с водородом или пропусканием искр. H_2O начинает разлагаться при 1000°	Соединяется с водородом при 310° . При этой же температуре уже начинается разложение	Разлагается легче H_2S	Еще менее прочен, чем H_2Se
Работа разрыва H_2R на атомы	218 кал.	Меньше, чем для воды	—	—
Кислотные свойства водородистого соединения в водном растворе	Нейтральный окисел водорода	Очень слабые кислоты. Например, в 0,1 норм. растворе H_2S диссоциирована на ионы в 1800 раз меньше, чем HCl		
Константы диссоциации $H_2^*R^* \rightleftharpoons \overset{a}{H}^* + \overset{b}{R}^*H^*$ $\frac{b \cdot c}{a} = K$	1×10^{-14}	1×10^{-7}	$1,7 \times 10^{-4}$	1×10^{-2}
Состав главных кислородных соединений	—	SO_2 и SO_3	SeO_2	TeO_2 и TeO_3
Состав главных кислородных кислот	—	H_2SO_3 и H_2SO_4	H_2SeO_3 и H_2SeO_4	H_2TeO_3 и H_2TeO_4

Способность к соединению с кислородом		<p>SO.—очень прочное соединение, SO₃ распадается выше 400°С.</p> <p>Серная кислота распадается с выделением кислорода при красном калении; является окислителем</p>	<p>Se выделяется из своих кислородных соединений серой. SeO₂ вообще легко восстанавливается, выделяя селен. Селеновая кислота лучший окислитель, чем серная</p>	<p>TeO₂ очень легко восстанавливается с выделением теллура. Легче, чем SeO₂</p>
---------------------------------------	--	--	--	---

Объяснение уменьшения прочности кислородных соединений по направлению от серы к теллуру см. выше, при сравнении этих элементов с галоидами

Сила кислородных кислот	<p>Серная кислота принадлежит к сильным кислотам. Теллуровая — к очень слабым. Сила кислот уменьшается от серы к теллуру.</p> <p><i>Теллуристая кислота обладает и свойствами основания (очень слабого) по отношению к сильным кислотам.</i></p> <p>Так, известны основные соли теллуристой кислоты как основания с серной кислотой и с азотной. Затем четыреххлористый теллур гидролизует водой не совсем до конца и может существовать в растворе, содержащем избыток хлористого водорода:</p> $\text{TeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O} = \text{Te} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} + 4\text{HCl} + 4\text{Cl}^-$ <p>Несомненно, это ослабление кислотных свойств у теллуристой кислоты по сравнению с сернистой обуславливается увеличением радиуса четырехзарядного положительного иона (образующего анион) Te^{IV} по сравнению с S^{IV}. Это увеличение влечет за собой уменьшение деформации электронных оболочек ионов O⁻ и, как результат, ослабление притяжения этих ионов центральным ионом аниона (см. выше: сравнение с галоидами), а также уменьшение его отталкивательного действия на ионы водорода.</p> <p>Все это вызывает способность отщепления от молекулы H₂TeO₃ гидроксильных ионов, хотя и слабо еще выраженную, но остаточную уже для проявления основных свойств по отношению к сильным кислотам.</p>
-------------------------	---

Местонахождение в природе	См. при кисло- роде	См. при сере (дальше)	Селен и теллур довольно редкие элементы. Селен встречается в содер- жащих серу минералах, в колчеданах, пиритах. Теллур — спутник руд золота, серебра и висмута. Был открыт в 1798 г. Селен — в 1817 г.
------------------------------	---------------------------	-----------------------------	--

Селен и теллур, подобно сере, существуют в нескольких аллотропических видоизменениях. Красный аморфный селен растворим в сероуглероде. Свинцово-серый металлический селен нерастворим в сероуглероде, проводит электрический ток. Его электропроводность увеличивается от действия света, — пропорционально силе света. Кристаллический теллур белого цвета, имеет вид металла. Из растворов осаждается в виде черного порошка. Проводит электрический ток.

Как выше было указано, теллур и химически проявляет, хотя и в очень слабой мере, металлические свойства.

В этой группе еще довольно типичных металлоидов уже существует достаточно ясно выраженное стремление к уменьшению металлоидных свойств по мере увеличения атомного веса и появления металлических; стремление это наблюдается, впрочем, даже в группе галоидов. Только здесь, — у металлоидов шестой группы, оно, как и следовало ожидать, выражено гораздо резче.

В сравнительной таблице было указано, что работа отрыва электронов от иона кислорода O'' является величиной отрицательной. Если это, в 1926 г. произведенное, вычисление электронного сродства кислородного атома правильно, то отсюда следует, что отрицательный ион кислорода O'' в свободном состоянии не существует, тогда как O' вполне может существовать в свободном состоянии (см. выше цифры в таблице). Существование же ионов O'' в химических соединениях, вероятно, связано с явлением деформации.

Подсчеты, произведенные тем же автором (Зенфтлебен), привели к выводу, что присоединение двух электронов к атому серы сопровождается выделением энергии.

Это как будто противоречит химическим отношениям серы и кислорода.

Так, например, в водном растворе водородистое соединение серы H_2^uS'' — сероводород при обыкновенной температуре, сам по себе, легко вступает во взаимодействие с кислородом воздуха, выделяя серу и образуя воду:

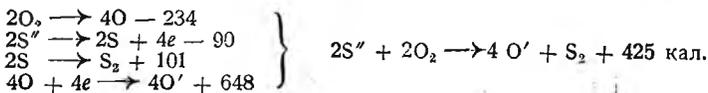


Другими словами, в конечном счете, электроны от ионов серы S'' переходят к атомам кислорода, несмотря на то, что как отнятие обоих электронов от S'' , так и присоединение их к атому O требует затраты работы. Эта затрата работы должна покрываться здесь с избытком, так как процесс протекает легко сам по себе.

Вероятно, подобные процессы идут так, что сначала образуются ионы O' с одним отрицательным зарядом, образование которых связано с большим

выделением энергии. Затем эти ионы соединяются с положительными ионами, которые деформируют орбиту присоединенного электрона иона O', — оттягивают ее к себе. Тогда этот ион становится вновь способным притянуть к себе еще один электрон за счет энергии, выделяемой при его соединении с положительным ионом и при его деформации, а также и потому, что оттянутый в сторону электрон будет меньше препятствовать присоединению второго электрона друг к другу.

При встрече, например, свободной молекулы кислорода O₂ со свободным газообразным ионом S'', стремление атомов кислорода присоединить к себе по одному электрону должно преодолеть притяжение электронов к атому серы и притяжение атомов кислорода в его молекуле:



Если вблизи находятся ионы водорода, то они сейчас же соединятся с O'-ионами в O'H⁺ со значительным выделением энергии и к полученному соединению, очевидно, сможет легко присоединиться еще один электрон по только что указанным причинам: образовавшийся при этом гидроксильный ион O'H⁺ легко притянет (вновь с выделением энергии) еще один ион водорода, образуя молекулу воды.

Так как процесс $2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + S_2$ идет сам по себе легко и тогда, когда O₂ встречается не со свободным ионом S'', но со связанным в молекулу H₂S'', то, значит, работа разрыва этой молекулы на ионы должна покрываться за счет энергии, выделяемой указанными выше стадиями процесса.

Каковы бы ни были стадии этого и других подобных процессов, во всяком случае все химические процессы, при которых из S''-ионов получаются O'-ионы, входящие в состав тех или иных продуктов процесса, протекают легко сами по себе, без помощи извне.

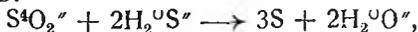
Мы поэтому имеем право сказать, что при химических взаимодействиях электроны ионов S'' всегда, в конечном счете, переходят к атомам кислорода с образованием входящих в состав тех или иных соединений ионов кислорода O'.

Выходит так, что при химических взаимодействиях атомы кислорода отнимают, в конечном счете, электроны от ионов серы S'' во всех тех случаях, когда в результате взаимодействия получают ионы кислорода O'', соединенные с другими ионами в тот или иной комплекс, — сложный ион или молекулу.

Сера

Сера в свободном состоянии (самородная сера) встречается вблизи вулканов в сопровождении гипса и других минералов.

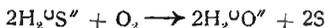
Вулканы выделяют сероводород и сернистый газ; взаимодействием этих двух веществ:



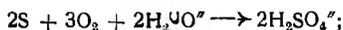
очевидно, и образуется сера, находящаяся в вулканических местностях.

Существуют также отложения серы, обязанные своим происхождением жизнедеятельности особых бактерий.

В теле некоторых живых бактерий (например, *Veggiatoa*) находят серу. Эти бактерии обладают способностью окислять растворенный в воде сероводород по уравнению:



и отлагать в своем теле крупинки серы. Если бактерии, накопившие в своем теле серу, перенести в воду, не содержащую сероводорода, то они начинают окислять накопленную серу в серную кислоту:



это последняя обменным разложением с кальциевой солью угольной кислоты (находящейся в воде) дает гипс $CaSO_4$.

(Эти процессы окисления бактериями сероводорода и серы аналогичны процессам окисления углеводов в клетках других организмов и служат, следовательно, источником необходимой для жизненных явлений энергии).

Довольно значительные количества серы образуются путем окисления кислородом воздуха сероводорода некоторых сернистых источников. Гипс также служит источником образования самородной серы. Он восстанавливается гниющими органическими веществами в сернистый кальций CaS ; этот последний на воздухе (под действием углекислоты и кислорода) отчасти переходит в серу и кальциевую соль угольной кислоты, отчасти вновь в гипс.

Очень часто сера встречается в природе и в виде своих соединений, например, в виде сернистых металлов: FeS_2 — пирита, $CuFeS_2$ — медного колчедана, PbS — свинцового блеска, ZnS — цинковой обманки; в виде солей серной кислоты: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипса, $BaSO_4$ — барита.

В виде свободной серной кислоты или в виде солей последней серу находят в источниках, берущих начало вблизи вулканов.

В виде газообразных соединений сера встречается в воздухе.

Сера входит в состав многих органических соединений, например, белков.

Встречающуюся в природе серу очищают от землистых примесей путем выплавления. Для многих целей такая сера достаточно чиста (сырая или комовая сера).

Если хотят получить совсем чистую серу, то ее очищают возгонкой.

Для этого ее нагревают в железной реторте (рис. 57) и пары ее проводят в выложенную камнем камеру (D); вначале пары серы, охлаждаясь, оседают на стенках камеры в виде очень мелкого порошка (серный цвет).

Когда камера достаточно нагреется, то сера начинает превращаться в жидкость и собирается на дне камеры; полученную таким образом жидкую серу сливают в конические формы, где она и застывает. Такая сера известна в продаже под названием черенковой.

Сера применяется в сельском хозяйстве, в резиновой промышленности, в сернокислотной промышленности, в спичечном производстве и ряде других. Наиболее значительным месторождением в СССР является Кара-Кумское Туркменской ССР, затем Дагестанское, на Керченском полуострове и Шурсу в Фергане:

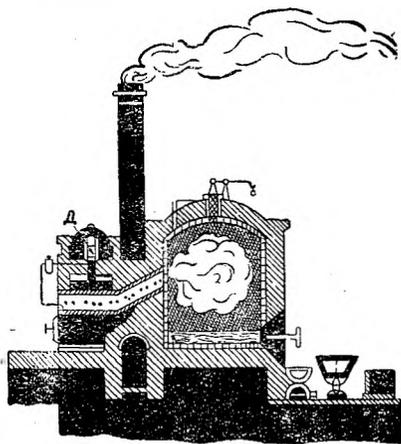


Рис. 57.

Физические свойства серы

Существует большое количество аллотропических модификаций серы. Кристаллических ее модификаций известно шесть. Наилучше изучены две из них: ромбическая (или октаэдрическая) и моноклиническая (на рис. 58 изображены кристаллы ромбической серы, на рис. 59 — моноклинической).

В природе встречается первая из них. Природная сера — твердое

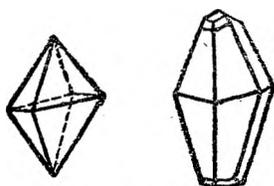


Рис. 58.

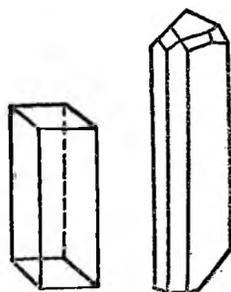


Рис. 59.

хрупкое вещество, желтого цвета при обыкновенной температуре и бесцветное при -50° . Удельный вес ее 2,07. Плавится она при $+112,8^{\circ}$. Сера легко воспламеняется и горит синим пламенем. В воде она почти нерастворима, хорошо растворяется в сероуглероде.

При испарении такого раствора из него выделяются хорошо образованные кристаллы серы, принадлежащие, как и природные, к ромбической системе (рис. 58).



Рис. 60.

Если расплавить природную серу и дать расплавленной массе *очень медленно* охладиться до 90° , то получаются кристаллы ромбической серы. Вероятно, таким образом образовались находящиеся в природе кристаллы.

Если расплавить природную серу в тигле, дать ей медленно затвердеть с поверхности, затем сделать в последней отверстие и вылить через него оставшуюся жидкой часть серы, то, распилив или разбив тигель, увидим на его стенках длинные прозрачные иглы (рис. 60) моноклинической серы.

Эта модификация серы обладает буровато-желтым цветом, если получена путем застывания расплавленной серы, и почти бесцветна, если получена путем кристаллизации из растворов. Она плавится при $+118,95^{\circ}$ и обладает удельным весом 1,96. Кристаллы ее представляют собой длинные призмы с почти прямоугольным поперечным сечением, с сильно скошенными плоскостями на концах (рис. 59). Ее называют еще призматической серой.

Полученные в тигле игольчатые кристаллы моноклинической серы через некоторое время станут мутными. Помутнение вызывается переходом моноклинической серы в ромбическую.

Каждый игольчатый кристалл ее (сохраняя свой внешний вид) превращается в собрание микроскопических октаэдров ромбической серы.

Отдельный кристаллик последней занимает меньший объем, чем то количество моноклинической серы, из которого он образовался. Поэтому большой (сравни-

тельно) игольчатый кристалл последней превращается в собрание большого числа микроскопических кристалликов ромбической серы, пронизывается массой трещин и поэтому становится мутным.

Моноклиническая сера является стойкой только при $95,5^\circ$ и выше, — в пределах температур от $95,5^\circ$ до $118,95^\circ$ (точка ее плавления). Ниже $95,5^\circ$ она является нестойкой. Только что затвердевшая сера всегда оказывается моноклинической. Но ниже 96° кристаллы ее мало-по-малу переходят в кристаллы ромбической, которая является модификацией стойкой ниже 96° .

Если ее нагреть выше $95,5^\circ$ (но ниже $112,8^\circ$ — точки плавления ее), то она медленно станет превращаться в моноклиническую серу.

Это медленное превращение можно ускорить, прикоснувшись к нагретой выше $95,5^\circ$ ромбической сере кристаллом моноклинической серы или потерев ее твердым предметом. Точно также медленное превращение (полученной при застывании расплавленной серы) моноклинической модификации в ромбическую можно ускорить потиранием, встряхиванием.

Итак, значит, выше $95,5^\circ$ существует моноклиническая сера, ниже этой температуры — ромбическая. При $95,5^\circ$ могут существовать одновременно рядом друг возле друга обе модификации.

Подобные явления встречаются довольно часто. Температура, при которой одна модификация (или одно состояние, одна система) переходит в другую, называется *точкой перехода*. $95,5^\circ$ — точка перехода двух упомянутых аллотропических модификаций серы.

Только что описанные явления перехода их друг в друга во многих отношениях аналогичны явлениям перехода веществ из одного состояния в другое. Особенно полная аналогия наблюдается при сравнении с явлениями перехода твердого состояния в жидкое и обратно. Точка перехода обладает огромным сходством с точкой плавления или затвердевания. Так, например, лед выше 0° переходит в воду, последняя ниже 0° превращается в лед, при 0° — точке перехода воды и льда друг в друга — оба они могут существовать рядом друг возле друга. Мы знаем, что чистую воду можно переохладить, т. е. охладить на три или четыре градуса ниже нуля без того, чтобы она превратилась в лед. Мы видели, что можно получить (при застывании расплавленной серы) моноклиническую серу и при температурах ниже $95,5^\circ$, т. е. можно *переохладить* моноклиническую серу.

Превращение льда в воду сопровождается поглощением тепла, обратный переход, конечно, выделением тепла. Точно также превращение ромбической серы в моноклиническую сопровождается поглощением, обратный переход — выделением тепла (81 кал. на 1 грамм-атом при $95,5^\circ$).

Мы видели, что при медленном охлаждении расплавленной серы получают кристаллы моноклинической серы, которые затем медленно переходят в более стойкую ниже $95,5^\circ$ ромбическую модификацию.

Очевидно, что ниже $95,5^\circ$ моноклиническая сера обладает большим напряжением химической энергии, чем ромбическая, так как является менее стойкой, чем последняя. Выше $95,5^\circ$, наоборот, большим напряжением химической энергии должна обладать сера ромбическая (см. об измерении сил химсродства).

Сера, расплавленная при возможно низкой температуре, представляет собой светложелтую легкоподвижную жидкость. Если эту

жидкость нагревать далее, то около 160° она становится темной и вязкой, между 170° и 200° она делается почти черной и настолько вязкой, что не выливается из опрокинутого сосуда. При дальнейшем нагревании сера вновь становится более жидкой; выше 260° она вновь легкоподвижна, но остается темноокрашенной. †

Это явление объясняется тем, что сера в жидком состоянии существует в виде двух модификаций:

Обыкновенной жидкой серы, — легкоподвижной жидкости (S_{μ}) и вязкой серы (S_{ν}). Выше $118,95^{\circ}$, т. е. точки плавления моноклинической серы, она переходит в легкоподвижную жидкость (S_{λ}), к которой, по мере увеличения температуры, примешиваются все большие количества вязкой модификации (S_{μ}). Наиболее благоприятные условия для существования последней представляет, очевидно, температура от 170 до 200° . При дальнейшем увеличении температуры вязкая сера становится все более жидкой и подвижной, и выше 260° она является легкоподвижной жидкостью, отличающейся по окраске от легкоподвижной обыкновенной жидкой модификации, существующей вблизи точки плавления моноклинической серы и начинающей превращаться при 160° в вязкую серу (S_{μ}). 160° можно считать точкой перехода этих двух модификаций.

При $444,55^{\circ}$ сера закипает, превращаясь в пары, окрашенные в желто-красный цвет (обыкновенно считают, что пары серы коричневого цвета; такими они кажутся в сосуде, на стенках которого успел осесть слой жидкой серы); около 500° цвет паров становится более красным, выше этой температуры он становится светлее.

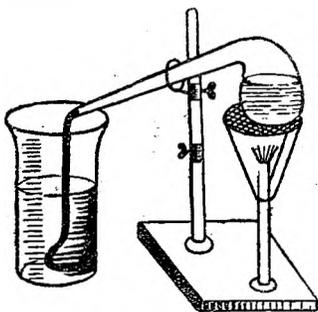


Рис. 61.

Жидкая сера обладает в высшей мере способностью существовать в переохлажденном состоянии. Так, при медленном охлаждении в отсутствии пыли она остается жидкой ниже $95,5^{\circ}$; между тем точка плавления ромбической серы $112,8^{\circ}$; следовательно, ниже этой температуры она должна превращаться

в твердое состояние. В малых количествах (например, в виде капелек) переохлажденная сера может оставаться жидкой и при обыкновенной температуре, но при соприкосновении с твердой серой она сейчас же затвердевает.

Если нагретую до 400° серу быстро охладить, например, выливая тонкой струей в холодную воду (рис. 61), то она не затвердевает, но остается мягкой, прозрачной, тянется в нити и обладает упругостью, подобно каучуку.

Эта мягкая сера желтого цвета, если она чиста, и бурого, даже почти черного, если содержит примеси органических веществ (для этого достаточно уже $0,03\%$ примеси); это видоизменение серы называют обыкновенно *пластической серой*, хотя ей более подходит название *эластической*. Эластическая сера через некоторое время твердеет и становится мутной, переходя в обыкновенное желтое видоизменение серы. Этот переход сопровождается выделением тепла, подобно переходу моноклинической серы в ромбическую.

Эластическая сера обыкновенно не целиком растворяется в сернистом угле-роде. Нерастворимая в сероуглероде часть не обладает кристаллическим строе-нием и называется поэтому аморфной. Затвердевшая эластическая сера состоит из смеси ромбической серы с большим количеством этой аморфной модификации.

Только совершенно чистая сера не дает при быстром охлаждении аморфной серы.

Нерастворимая в сероуглероде аморфная сера получается также при действии прямого солнечного света на раствор серы в сероуглероде, выделяясь на стенках сосуда, или при действии кислот на натриевую соль серноватистой кислоты (см. ниже).

При окислении на воздухе водного раствора сероводорода получается другое видоизменение аморфной серы, растворимое в сероуглероде, с примесью нераст-воримой модификации. Эта последняя в соприкосновении с водным раствором сероводорода переходит в растворимую в сероуглероде аморфную серу.

Аморфные вещества, например, стекло, представляют собой переохлажденные жидкости, — твердые, вследствие большой вязкости их при обыкновенной тем-пературе.

Аморфная сера, очевидно, представляет собой вязкую серу S_n , застывшую при внезапном охлаждении в переохлажденную S_n , не успев превратиться в S_8 затем в кристаллическую модификацию.

Сера известна в нескольких кристаллических и аморфных видо-изменениях (аллотропических модификациях).

Такого рода вещества называются *полиморфными*.

В парообразном состоянии сера также существует в нескольких аллотропических модификациях.

Красно-желтые около точки кипения тяжелые пары серы стано-вятся более светлыми и приобретают плотность 32,1, отвечающую молекулярному весу 64,2 только выше 800° .

Так как атомный вес серы равен 32, то, следовательно, выше этой температуры молекулы паров серы состоят из двух атомов каж-дая. По мере понижения температуры молекулы серы становятся все более и более сложными.

Так, в пределах температуры от точки кипения $444,55^\circ$ до 700° плотность паров серы равна приблизительно 96; следовательно, $M = 2 \times 96 = 192$, т. е. молекула содержит $192 : 32 = 6$ атомов. При температурах ниже точки кипения (как показали определения при уменьшенном давлении) молекулы серы еще сложнее.

Ниже 193° молекулы паров серы (давление 2,1 мм) состоят из восьми атомов S_8 . Между 193 и 310° (давление от 2,1 до 42,6 мм) они состоят также из молекул S_8 в смеси с молекулами, состоящими из меньшего числа атомов.

Между 800 и 1040° молекулы серы состоят из двух атомов S_2 . При еще более высоких температурах эти молекулы диссоциируют на отдельные атомы подобно молекулам хлора, брома и иода.

Пары с молекулярным составом S_2 , S_6 , S_8 должны отличаться друг от друга подобно озону O_3 и кислороду O_2 или подобно фиолетовым парам иода I_2 и его синим парам I . Это различные газообразные аллотропические модификации серы.

Определения молекулярного веса серы, растворенной в различных раство-рителях, по методам понижения точки замерзания и повышения точки кипения показали, что молекулы растворенной серы состоят из восьми атомов.

Химические свойства серы

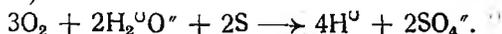
«По способности к соединениям сера, — говорит Д. И. Мен-делеев, — ближе всего сходна с кислородом и хлором, подобно им она соединяется почти со всеми простыми телами, отделяя свет и тепло,

образуя сернистые соединения, но это происходит обыкновенно только при высокой температуре».

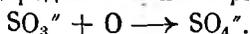
Последнее вызывается между прочим и тем, что при обыкновенных условиях сера находится в твердом состоянии и не может поэтому приходиться в тесное соприкосновение с другими веществами. Если растирать мелкий порошок серы с порошками металлов, то происходит непосредственное соединение ее с последними (исключение составляют золото, платина, иридий). При нагревании сера бурно соединяется с железом, медью и с большинством других металлов. Соединяется она непосредственно и с металлоидами.

В чистом кислороде она загорается при 282° , на воздухе же температура ее воспламенения равна 363° . При горении в кислороде или на воздухе образуется двуокись серы SO_2 (ангидрид сернистой кислоты H_2SO_3) с примесью очень малых количеств трехокиси SO_3 (ангидрид серной кислоты H_2SO_4). Сера медленно соединяется с кислородом и при обыкновенной температуре, образуя двуокись. Под уменьшенным давлением выше 200° сера, как и фосфор, светится во время окисления кислородом.

При окислении серы каким-либо окислителем или даже кислородом воздуха *в присутствии воды* получается только серная кислота (но не сернистая):



Это происходит от того, что ионы сернистой кислоты сравнительно легко окисляются кислородом в ионы серной:



Наоборот, газообразный SO_2 при обыкновенных условиях и даже при повышенной температуре без помощи катализатора практически не переходит в SO_3 (см. дальше).

С водородом сера при обыкновенной температуре заметно не соединяется. При 310° происходит *почти* полное соединение с образованием H_2S , но очень медленно. Этот процесс обратим.

Очищенная сера идет на приготовление пороха, фейерверков, спичек. Нечистая сера идет на получение двуокиси серы, служащей для белия перьев, соломы, ваты и приготовления серной кислоты.

Соединения серы с водородом

Подобно кислороду сера образует с водородом аналогичное по составу соединение H_2S . Кроме него, известно еще соединение состава H_2S_2 . Есть основание думать, что существуют еще соединения H_2S_2 и H_2S_3 , но это точно не установлено.

Соединения серы с водородом, содержащие в молекуле больше чем один атом серы, вероятно, обладают строением, аналогичным строению перекисей водорода, а потому и являются, подобно последним, мало прочными соединениями, легко разлагающимися с выделением серы.

Сероводород H_2S

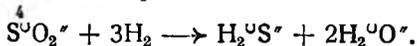
Сероводород встречается в природе в газообразных выделениях вулканов, в некоторых минеральных источниках. Получается он при разрушении в отсутствии воздуха веществ животного происхо-

ждения, содержащих серу; запах тухлых яиц зависит частью от сероводорода.

При обыкновенной температуре не происходит заметного непосредственного соединения серы с водородом. Оно становится заметным лишь при нагревании. При 310° наблюдается почти полное соединение. При этой температуре скорость процесса еще весьма невелика, и в то же время уже начинается обратный процесс — диссоциация сероводорода, хотя и очень незначительная, но все же поддающаяся измерению. Подобно теплу действуют электрические искры: под их влиянием сера также соединяется непосредственно с водородом.

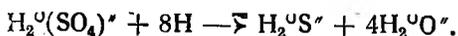
Сероводород образуется также при действии на серу при обыкновенной температуре водорода в момент выделения, например, при взаимодействии металлов с соляной кислотой в присутствии серы.

Он легко образуется при восстановлении окислов серы и ее кислотных кислот. Так, например, ангидрид сернистой кислоты при 400° восстанавливается водородом:



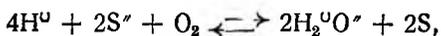
Атомный водород очень быстро реагирует с серой и при обыкновенной температуре с образованием H_2S .

При действии водорода в момент выделения такого рода восстановления идут также и при обыкновенной температуре; так, если прилить крепкой серной кислоты к выделяющей водород смеси цинка с серной кислотой, то сейчас же образуются довольно значительные количества сероводорода, происходящие путем восстановления крепкой серной кислоты:



Очень интересным является факт образования следов сероводорода при кипячении серного цвета с водой; здесь, очевидно, хотя и в очень незначительной степени, идет вытеснение серой кислорода из воды.

Обратный процесс — вытеснение кислородом серы из водного раствора сероводорода — легко происходит даже при обыкновенной температуре. Очевидно, здесь имеют место явления равновесия:



причем напряжение химической энергии системы $4H^{II} + 2S^{II} + O_2$, очевидно, значительно больше, чем системы $2H_2O + 2S$ (см. выше при общей характеристике).

Свойства сероводорода

Сероводород бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц. Плотность пара его отвечает простой молекуле H_2S . Он легко растворим в воде.

Точка кипения — 60,2°. Точка плавления — 83°. Растворимость при 10°: в 100 об. раствора 360 об. газа.

Введенный в дыхательные пути он действует как сильный яд на кровяные шарики, он превращает содержащееся в них железо в сернистое железо и восстанавливает оксигемоглобин. По некоторым опытам воздух, содержащий около 0,4% сероводорода, уже очень вреден для дыхания.

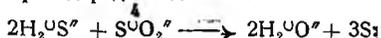
Это соединение серы с водородом значительно менее прочно, чем соединение с последним кислорода, — аналога серы. Уже при 310° диссоциация:



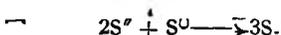
сероводорода является измеримой величиной. При 827° (1100° абс. темп.) степень диссоциации — 0,089%.

Непрочность сероводорода вытекает также из отношения его к металлам. Последние в атмосфере сероводорода быстро покрываются слоем сернистых соединений, как в парах серы.

Свободный водород не восстанавливает ангидрида сернистой кислоты при обыкновенной температуре, сероводород же делает это легко:



В последнем случае отрицательный ион серы S⁻ сероводорода отдает свои электроны положительному иону серы S^{IV} ангидрида сернистой кислоты и, таким образом, восстанавливает его:



Очевидно, ион серы S⁻ легче отдает свои электроны, чем атомы водорода, соединенные в молекулы.

Влажные, оба эти газа взаимодействуют быстрее.

Точно так же сероводород восстанавливает серную кислоту, концентрированную и даже довольно разбавленную, до сернистой кислоты, выделяя при этом свободную серу (*написать уравнение!*).

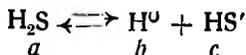
Сероводород легко загорается, например, при соприкосновении с накалившимся докрасна куском угля или железа: если направить струю сероводорода на порошок перекиси свинца, то она воспламеняется, сгорая за счет кислорода свинцового соединения. Точно также он воспламеняется в соприкосновении с дымящей азотной кислотой и другими сильными окислителями.

При горении сероводорода получаются пары воды и двуокись серы (*написать уравнение горения!*). Во внутренних частях пламени его происходит диссоциация на серу и водород. Поэтому на введенной в пламя фарфоровой чашке оседает слой серы. Точно также, если опустить пламя сероводорода (вытекающего из трубки) в узкий цилиндр, то стенки последнего покрываются желтоватым налетом серы.

° Сероводородная кислота и ее свойства

Сероводород в водном растворе окрашивает, хотя и слабо, лакмус в красный цвет и выделяет водород при соприкосновении с некоторыми металлами, например, с порошком цинка, т. е. является кислотой.

Степень распада сероводородной кислоты на ионы:

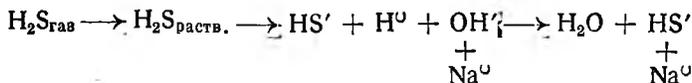


очень невелика. В 0,1 норм. растворе она равна всего 0,07% при 25°, т. е. в 1400 раз слабее соляной кислоты той же концентрации.

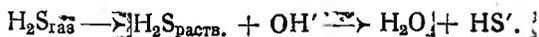
Сероводородная кислота является чрезвычайно слабой кислотой и легко поэтому вытесняется из своих солей сильными кислотами.

Как двуосновная кислота она дает кислые и средние соли, например, NaHS и Na_2S .

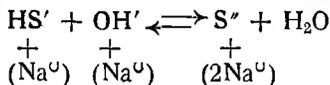
При пропускании сероводородного газа до насыщения в растворы оснований образуются кислые соли:



или сокращенно:

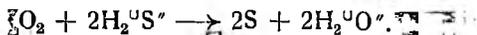


При дальнейшем действии NaOH на кислую соль образуется средняя:



Большинство солей сероводородной кислоты нерастворимо (точнее сказать, трудно растворимо) в воде.

Сероводородная кислота так же непрочно, как и сухой газообразный H_2S . Так, например, кислород воздуха действует на водный раствор сероводорода, отнимая от последнего водород и выделяя свободную серу в виде мелкого порошка:



Одновременно с таким окислением сероводорода в водном растворе наблюдается еще образование серной кислоты.

Сероводород в водном растворе также является восстановителем, подобно сухому газообразному H_2S .

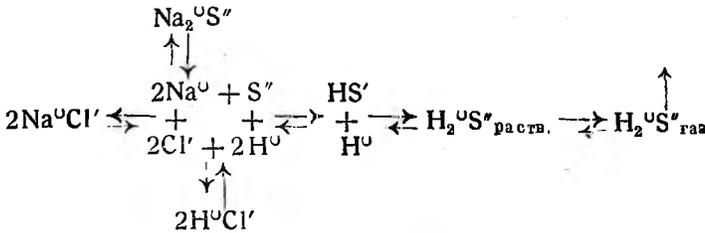
Лабораторные способы получения сероводорода. Теория растворения в кислотах трудно растворимых солей

Наиболее употребительный лабораторный способ получения сероводорода состоит в действии продажной соляной кислоты на сернистое железо FeS (написать уравнение!). Последнее всегда содержит немного свободного железа, а потому получаемый при этом процессе сероводород содержит примесь свободного водорода. Если необходим совершенно чистый сероводород, пользуются реакцией действия крепкой соляной кислоты при нагревании на сернистую сурьму Sb_2S_3 (написать уравнение процесса!). Получают в лабораториях

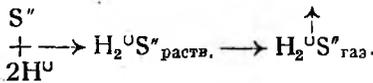
сероводород также и нагреванием некоторых органических веществ (например, парафина) с серой.

Способы получения, состоящие в действии соляной кислоты на сернистые соединения металлов, т. е. на соли сероводородной кислоты, очень удобны, потому что последняя, как очень слабая кислота, легко вытесняется из своих солей сильными кислотами, например, соляной.

Рассмотрим взаимодействие водного раствора средней натриевой соли сероводородной кислоты с соляной кислотой:



или сокращенно:



Натриевая соль сероводородной кислоты, как и всякая соль, достаточно хорошо распадается на ионы; соляная кислота также. Степень распада сероводородной кислоты на ионы H^{\cup} и HS' , как было упомянуто, очень мала (0,07%), степень же распада на ионы 2H^{\cup} и S'' совсем ничтожна. При смешении растворов $\text{Na}_2^{\cup}\text{S}''$ и $\text{H}^{\cup}\text{Cl}'$ встречаются ионы H^{\cup} и S'' , — оба значительной концентрации. Они поэтому сейчас же начнут соединяться сначала в ионы HS' , а затем далее в молекулы H_2S ; это должно происходить до тех пор, пока не установится состояние равновесия между ионами H^{\cup} , S'' , HS' и молекулами $\text{H}_2^{\cup}\text{S}''$. В этом состоянии равновесия концентрации ионов S'' и H^{\cup} должны быть ничтожно малы, вследствие ничтожной степени диссоциации молекул сероводородной кислоты на эти ионы. Раньше чем наступит такое состояние равновесия, наступает насыщение раствора молекулами $\text{H}_2^{\cup}\text{S}''$. Поэтому дальнейшее их образование ведет к выделению из раствора газообразного $\text{H}_2^{\cup}\text{S}''$.

По мере уничтожения в растворе ионов S'' и H^{\cup} происходит дальнейшее распадение на ионы находящихся там молекул $\text{Na}_2^{\cup}\text{S}''$ и $\text{H}^{\cup}\text{Cl}'$ и таким образом накопление ионов Na^{\cup} и Cl' , которые частью соединяются, образуя молекулы $\text{Na}^{\cup}\text{Cl}'$.

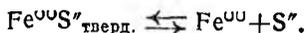
Процесс вытеснения в водном растворе сероводородной кислоты соляной кислотой из натриевой соли первой состоит из ряда указанных процессов, протекающих в стороны, куда указывают большие стрелки уравнений. Сущность процесса вытеснения сводится к соединению S'' - и H^{\cup} -ионов в молекулы $\text{H}_2^{\cup}\text{S}''$, происходящему вследствие

значительной диссоциации соли прибавленной кислоты и незначительной диссоциации сероводородной кислоты. Вследствие пересыщения раствора молекулами $H_2^{\circ}S''$ они выделяются в виде газа.

Спрашивается теперь, будет ли происходить такое вытеснение $H_2^{\circ}S''$ из его нерастворимых солей? Совершенно нерастворимых веществ нет. Такие нерастворимые соли, как, например, FeS — железная и CuS — медная соли сероводородной кислоты, также растворяются в воде (и других растворителях), но только их растворимость ничтожно мала. Но как она ни мала, она вполне измерима (при помощи особых методов, с которыми мы познакомимся в физической химии). Поэтому так называемые нерастворимые соли следует называть *трудно растворимыми*.

Трудно растворимыми называют такие соли, в 100 г водных растворов которых находятся такие ничтожные количества солей, как 10^{-12} — 10^{-8} г, или еще меньше. Насыщенные растворы таких солей являются чрезвычайно разбавленными; поэтому в них будет происходить полная диссоциация на ионы, т. е. все молекулы как FeS , так и CuS будут разложены на свои ионы.

При взбалтывании порошка, положим FeS , с водой получится состояние равновесия между твердым FeS и его ионами, находящимися в состоянии насыщенного раствора:

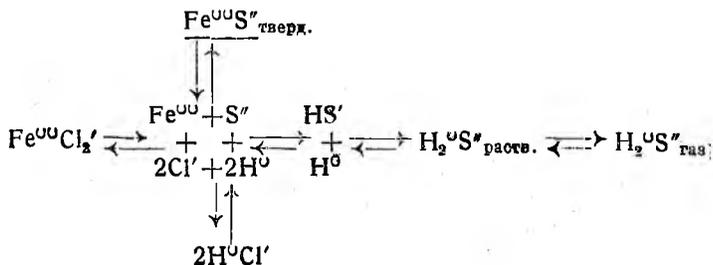


□ При нарушении этого равновесия путем уменьшения (тем или иным способом) концентрации какого-либо из этих ионов, будет идти, как мы уже знаем, процесс растворения все новых и новых количеств FeS .

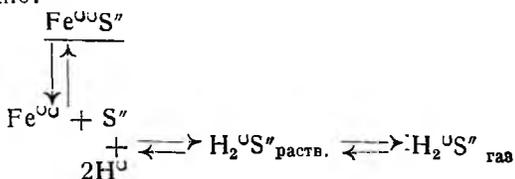
Поставленный нами выше вопрос сводится, следовательно, к такому вопросу. Какое условие должно существовать, чтобы водородные ионы прибавленной соляной кислоты соединились с S'' -ионами трудно растворимой соли сероводородной кислоты?

Мы знаем, что нерастворимое в воде сернистое железо растворяется в соляной кислоте с выделением сероводорода, сернистая же медь — не растворяется. В чем тут дело?

Изобразим процесс взаимодействия соляной кислоты с сернистым железом так, как мы изображали процесс ее взаимодействия с сернистым натрием:



или сокращенно:



Чтобы уяснить себе, в каком случае процесс здесь (при непре-
менном условии, конечно, что степень диссоциации соляной больше
степени диссоциации сероводородной кислоты) должен идти по на-
правлению больших стрелок, т. е. в сторону вытеснения сероводород-
ной кислоты из ее соли FeS и выделения газообразного H₂S, рассмот-
рим отдельно равновесие сероводородной кислоты с ее ионами:



предполагая для простоты, что промежуточного распада на ионы
H[∪] и HS' не существует.

В состоянии равновесия: $b^2c = aK$.

Чтобы процесс начал протекать справа налево, нужно, чтобы b^2c
стало больше aK . Теперь, при действии соляной кислоты на FeS
происходит выделение *газообразного* H₂S. Следовательно, при этом
взаимодействии вытеснение H₂S из FeS идет после того, как образо-
вался вследствие вытеснения насыщенный раствор сероводорода. А для
этого концентрация ионов S' должна быть настолько велика, чтобы
произведение ее на квадрат концентрации водородных ионов соля-
ной кислоты было больше произведения aK , где a — есть concentra-
ция насыщенного раствора H₂S. Раз здесь происходит выделение
газообразного сероводорода, то, значит, концентрация ионов S' рас-
творенного FeS удовлетворяет указанному условию. Сернистая медь
CuS во много раз менее растворима, чем сернистое железо. (1)

Концентрация ионов S' растворенной части CuS поэтому ничтожна,
и произведение ее на квадрат (хотя и очень большой) концентрации
водородных ионов прибавленной кислоты много меньше не только
 $a \cdot K$, где a — концентрация насыщенного раствора H₂S, но и такого
 $a \cdot K$, где a — концентрация молекул H₂S будет далека от насы-
щения. Поэтому CuS почти совершенно не растворяется в разбав-
ленных кислотах и относится к сернистым соединениям металлов,
не растворимым в разбавленных кислотах.

Итак, из всего сказанного вытекает:

(1) При 18° в 1 л воды растворяется $9,2 \times 10^{-23}$ грамммолекул CuS. Умно-
жив эту величину на число молекул в одной грамммолекуле, мы получим: $9,2 \times$
 $\times 10^{-23} \times 6,06 \times 10^{23} = 56$. Т. е. при 18° в 1 л водного раствора CuS нахо-
дится всего 56 молекул последней или одна ее молекула в 18 см³ раствора. В 1 л
водного раствора FeS при 18° находится $3,9 \cdot 10^{-10}$ грамммолекулы или $2,4 \cdot 10^{14}$
молекул. FeS приблизительно в 4×10^{12} раз более растворимо в воде, чем CuS.
Тем не менее FeS называют обычно нерастворимым в воде веществом, так мало
оно растворимо.

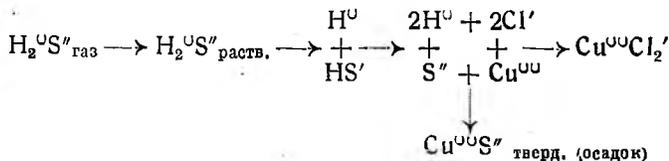
1. Трудно растворимая в воде соль какой-нибудь кислоты растворяется в другой кислоте, если последняя в большей мере диссоциирована на ионы, чем первая, и если концентрация анионов трудно растворимой соли достаточно велика, чтобы мог происходить процесс образования молекул вытесняемой кислоты из этих анионов ее соли и водородных ионов вытесняющей кислоты.

2. Если же концентрация анионов трудно растворимой соли недостаточно для этого велика (т. е. если соль очень трудно растворима), то растворения не происходит, — очень трудно растворимые соли не растворяются даже в сильных кислотах.

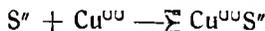
Отличие солей по их растворимости в воде и различных кислотах имеет большое значение в аналитической химии. Есть соли, не растворимые во всех кислотах, затем соли, растворимые только в сильных минеральных кислотах, далее — соли, растворимые и в таких слабых кислотах, как уксусная, и, наконец, соли, растворимые уже в воде.

Приведенные только что правила охватывают и объясняют все перечисленные случаи растворения или нерастворения трудно растворимых солей в тех или иных кислотах.

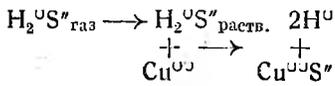
Зная, что та или иная соль не растворима в той или иной кислоте, мы можем предсказать, что она будет осаждаться из раствора в присутствии этой кислоты. Так, легко происходит осаждение медной соли сероводородной кислоты из раствора медной соли другой кислоты при действии сероводородной кислоты или при пропускании сероводородного газа в раствор этой соли:



или сокращенно:



Понятнее будет, если написать этот процесс в таком виде:



Так можно писать, принимая во внимание ничтожную степень диссоциации сероводородной кислоты.

При таком изображении процесса ясно, что при этом образуются водородные ионы (т. е. свободная кислота), которые в силу указанных выше причин не будут действовать растворяющим образом на осадок CuS .

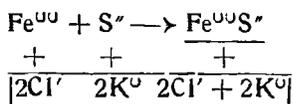
Наоборот, получить осадок FeS в присутствии разбавленных кислот нельзя, т. е. нельзя заставить процессы протекать в стороны

малых стрелок, так как образующиеся при этом водородные ионы действовали бы сейчас же растворяющим образом на образующийся осадок FeS.

Отсюда ясно, что труднорастворимая в воде соль, растворимая в какой-либо кислоте, не может быть осаждена в присутствии этой кислоты.

Как же получить осадок такой соли, которая растворима в разбавленных кислотах?

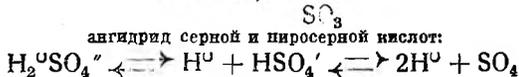
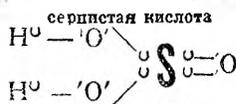
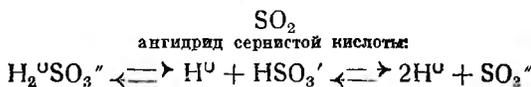
Очевидно, нужно сделать так, чтобы при процессе осаждения не образовались водородные ионы (т. е. свободная кислота), или чтобы они сейчас же уничтожались в момент своего образования. Так, например, осадок сернистого железа FeS можно получить при действии на ионы двувалентного железа анионов S²⁻ какой-либо растворимой соли сероводородной кислоты (например, K₂S):



Как видно, при этом процессе не образуются водородные ионы (не образуется свободная кислота), некому здесь будет и растворять получающийся осадок.

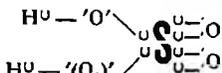
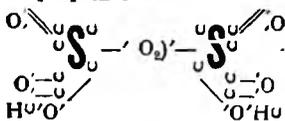
Оксиды серы и кислородные ее кислоты

Известно несколько оксидов серы. Из них наиболее изученными и важными являются: двуокись SO₂ и трехокись серы SO₃. Оба эти оксида представляют собой ангидриды кислот: сернистой и серной (и пирсерной).

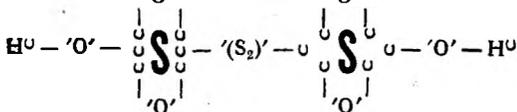


Кроме этих кислот, сера дает еще целый ряд кислородных кислот

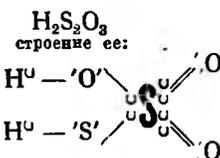
Надсерные кислоты:
 H_2SO_6 и $H_2S_2O_8$
 строение их:



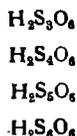
Вероятное строение тетрагидрокси-:



Серноватистая кислота:



Политионовые



Подобное же строение у остальных политионовых кислот.

Двуокись серы, или ангидрид сернистой кислоты SO_2 . Сернистая кислота

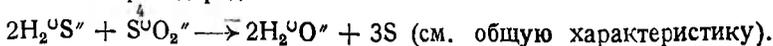
Двуокись серы (ангидрид сернистой кислоты) находят в природе в выделениях вулканов.

Это соединение получается при горении серы в кислороде или на воздухе и при обжигании сернистых руд. Так, при нагревании минерала пирита FeS_2 он сгорает, причем его железо переходит в окись железа, а сера — в SO_2 .

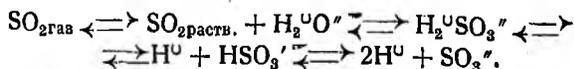
Двуокись серы при обыкновенной температуре — бесцветный газ с неприятным острым запахом (серных спичек). SO_2 легко сгущается в прозрачную подвижную жидкость (кипящую при -10°).

Жидкая SO_2 при дальнейшем охлаждении застывает в белую твердую массу (темп. плавления $-72,7^\circ$). Она прочное соединение, разлагается лишь при очень высоких температурах.

С другой стороны, она легко отдает свой кислород при соприкосновении с сероводородом:



Двуокись серы хорошо растворяется в воде (50 об. SO_2 в 1 об. воды). Водный раствор окрашивает лакмус в красный цвет и вообще обладает свойствами кислоты. SO_2 частью просто растворяется, частью соединяется с водой в сернистую кислоту:



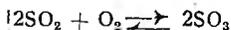
При нагревании раствора выделяется SO_2 и все процессы протекают справа налево, до полного удаления SO_2 .

Четырехзарядный положительный ион серы молекулы сернистой кислоты не может достаточно сильно притягивать три иона кислорода и укреплять их электронные орбиты (см. о деформации электронных оболочек); в то же время не может достаточно сильно отталкивать ионы водорода. Вследствие этого отделение от молекул ионов водорода должно происходить в незначительной степени: кислота H_2SO_3 должна быть слабой, что и наблюдается.

В то же время отделяющиеся ионы водорода оттягивают ионы кислорода, отчего молекулы кислоты легко распадаются на воду и ангидрид.

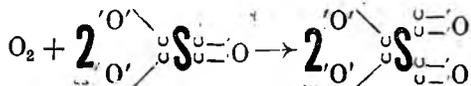
Сухой SO_2 окисляется с трудом: при горении серы получается SO_2 и лишь около 1% SO_3 .

При увеличении давления образуется больше SO_3 , что и следовало ожидать, по правилу Ле-Шателье, так как процесс окисления SO_2 обратим:



и слева направо дает уменьшение общего числа молекул, т. е. уменьшение давления.

Ионы SO_3'' и HSO_3' легко переходят в ионы SO_4'' при действии окислителей, в том числе и кислорода воздуха, — легко окисляются:



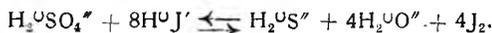
Вероятно, здесь помогают молекулы растворителя. Ионы эти окисляются в растворе в присутствии воды.

Они являются здесь гидратами ионов, например, $SO_3 \cdot nH_2O$ — OH' . Положительные полюсы молекул воды оттягивают к себе электроны ионов кислорода, входящих в состав иона SO_3'' , и этим облегчают уход еще двух электронов из иона SO_3'' , — переход его в ионы SO_4'' .

Благодаря своей легкой способности к окислению, ионы сернистой кислоты восстанавливают в разбавленном водном растворе атомы иода в его ионы:



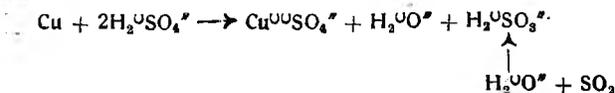
Чем концентрированнее раствор, тем меньше идет процесс слева направо и концентрированная серная кислота легко разрушает иодистый водород с образованием SO_2 и иода — окисляет ионы иода в его атомы, причем сама раскисляется даже до H_2S'' :



Сернистая кислота соединяется непосредственно со многими органическими красками в бесцветные соединения и употребляется поэтому в качестве белящего средства. Особенно она важна при белинии шелка, ваты и соломы, которые разрушаются хлором.

Сернистую кислоту и двуокись серы можно легко получить действием более сильных кислот на ее соли. (См. об этом при сероводородной кислоте; уравнения аналогичны. *Написать процесс выделения SO_2 из Na_2SO_3 действием серной кислоты* так, как подобные процессы изображены при сероводородной кислоте).

В лаборатории двуокись серы часто получают восстановлением концентрированной серной кислоты. В качестве восстановителя употребляют обыкновенно медь:

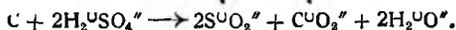
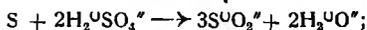


Цинк и железо были бы дешевле, но их нельзя употреблять, так как H_2SO_4 восстанавливается ими до сероводорода:



Процесс состоит, в конечном счете, в передаче атомами металла электронов иону S^{VI} . Такие металлы, как Zn и Fe, которые гораздо легче отдают свои электроны, чем медь, и потенциалы (металл—раствор его ионов) которых значительно больше, чем меди, дают и более глубоко идущее восстановление.

Некоторые легко окисляющиеся металлоиды, как сера и углерод, также восстанавливают концентрированную серную кислоту:



Здесь также, в конце концов, процессы сводятся к отдаче электронов атомами серы и углерода ионам S^{VI} .

Как эти два процесса, так и процессы восстановления серной кислоты металлами, несомненно, протекают в нескольких стадиях, но точно не выяснено, в каких.

Трехокись серы, или ангидрид серной кислоты SO_3

Можно получить разложением при нагревании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и некоторых других солей серной кислоты, также нагреванием концентрированной серной кислоты с ангидридом фосфорной кислоты, отнимающим от первой воду. (Написать уравнение этих процессов!).

Обычно этот окисел получают путем соединения SO_2 с кислородом. Процесс $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 22,9 \times 2$ кал. сопровождается значительным выделением тепла, но протекает даже при нагревании очень медленно. Нагревание здесь, как и всегда, ускоряет процесс, но, с другой стороны, согласно правилу Ле-Шателье (см. в соответствующем разделе) повышение температуры должно сдвигать равновесие влево, в сторону разложения SO_3 на SO_2 и O_2 .

И действительно, изучение влияния температуры от 400 до 900° показало, что выход SO_3 сначала увеличивается; при 600° около 30% SO_2 превращается в SO_3 ; затем дальнейшее повышение температуры уменьшает выход (например, при 800° превращается в SO_3 всего 20% SO_2).

Оказалось, что процесс соединения SO_2 с кислородом в SO_3 ускоряется (катализируется) многими веществами — стеклом, фарфором, окисью железа и особенно хорошо — мелко раздробленной платиной.

При катализаторе платине уже при 400° выход SO_3 равен почти 100% в тот же промежуток времени, в какой без катализатора (при 400°) получается всего 8—10%.

При этом «контактном методе» получения SO_2 сухая смесь чистого SO_2 и воздуха в таком отношении, чтобы на две молекулы SO_2 приходилось 3O_2 (т. е. избыток O_2 втрое больше, чем надо по уравнению), пропускается в контактную камеру, содержащую платинированный асбест. Она представляет собой цилиндр с трубками, содержащими платинированный асбест. В начале камеру нагревают до 400° . В дальнейшем ее приходится даже охлаждать, так как она разогревается теплотой реакции. Процесс ведут все время при температуре 400° .

Выше $+16,8^\circ$ трехокись серы — жидкое вещество, ниже этой температуры — твердое кристаллическое. На воздухе дымит, образуя с водяными парами облачка, состоящие из мельчайших капелек серной кислоты.

Есть еще другая модификация трехокиси (SO_3)₂, состоящая, как показывает определение ее молекулярного веса, из двух молекул обычной модификации SO_3 .

Последнюю называют $\alpha\text{-SO}_3$, другую — β -модификацией. β плавится при 25° . При $50 - 60^\circ$ пары SO_3 уже содержат смесь обеих модификаций. С дальнейшим увеличением температуры увеличивается содержание α -модификации, а при 450° уже и SO_3 разлагается на SO_2 и O_2 . При 1000° совсем не остается SO_3 .

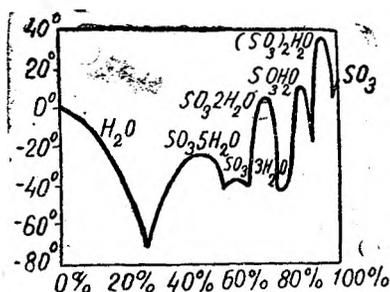


Рис. 62.

SO_3 жадно соединяется с водой $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ с выделением большого количества тепловой энергии ($\text{SO}_{3\text{тв.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + +21,3 \text{ кал.}$).

При смешении H_2SO_4 с водой также выделяется теплота.

(Если смешать серную кислоту с водой в отношении 1600 молекул воды на одну молекулу серной кислоты, то выделяется 18 б. кал., считая на одну граммолекулу H_2SO_4).

Система SO_3 — вода дает (рис. 62) кривую плавкости (см. метал-

лические сплавы), указывающую на существование пяти соединений SO_3 с H_2O [(SO_3)₂ · H_2O или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (пиросерная), с температурой плавления $+36^\circ$; SO_3 · H_2O или H_2SO_4 (обычная серная, моногидрат) с температурой плавления $+10,5^\circ$; SO_3 · $2\text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 · H_2O с температурой плавления $+8,5^\circ$; SO_3 · $3\text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 · $2\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления -39° и SO_3 · $5\text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 · $4\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления -25°].

Свойства серной кислоты

Выделение больших количеств тепла при смешении серной кислоты с водой, а также существование только что указанных, вполне определенных, кристаллогидратов серной кислоты служат доказательством большого стремления ее к соединению с водой.

Вследствие своего сильного стремления к соединению с водой серная кислота отнимает от различных соединений элементы воды; так, сахар, облитый серной кислотой, обугливается; он состоит из

углерода, водорода и кислорода; последние входят в его молекулу в таких же весовых отношениях друг к другу, как и в воде; под влиянием стремления серной кислоты к соединению с водой атомы их, отделяясь от молекулы сахара, соединяются с серной кислотой; атомы углерода выделяются в виде угля.

По этой же причине находящаяся в продаже серная кислота окрашена обугленными частицами попавшей в нее соломы в коричневый цвет.

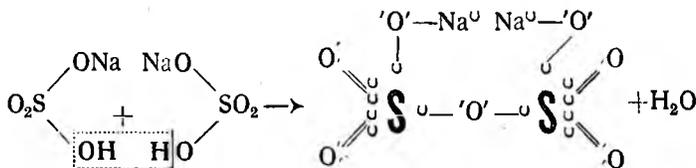
Об окислительной способности серной кислоты было уже сказано выше (при SO_2).

Чистая серная кислота H_2SO_4 (уд. вес 1,85 при 15°) — густая маслообразная жидкость; при охлаждении превращается в кристаллическую массу.

Температура плавления $10,5^\circ$; уже при 150° она заметно разлагается на воду и SO_3 (ангидрид серной кислоты); при 338° она кипит, разлагаясь еще сильнее, и при 450° пары ее целиком разложены на воду и SO_3 . При быстром нагревании до красного каления H_2SO_4 распадается на воду, двуокись серы и кислород. О силе серной кислоты, о ее распадении на ионы см. общую часть.

При растворении ангидрида SO_3 в H_2SO_4 получается *пирсерная* кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (строение см. в начале очерка о кислородных соединениях серы), или дымящая серная кислота. Продажная дымящая содержит различные количества SO_3 .

Соли пирсерной получают при нагревании кислых солей серной:



Обычными являются два заводских способа приготовления серной кислоты: *контактный* и *камерный*.

В основе обоих лежит окисление SO_2 в SO_3 с помощью катализаторов.

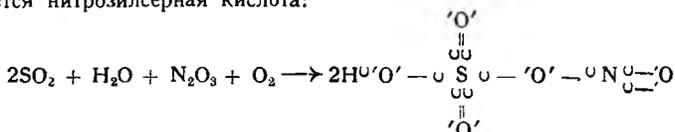
1. По *контактному* методу сначала получают, как описано выше, SO_3 и пары его пропускают в серную кислоту, содержащую 2—3% воды (97 — 98% серная кислота); она хорошо поглощает SO_3 , выходящий из контактной камеры очень мелко распыленным, в виде тумана.

Ни разбавленная серная кислота, ни вода не поглощают его, находящегося в таком состоянии, в сколько-нибудь значительных количествах (причины этого в достаточной степени еще не выяснены). Поэтому стараются, чтобы поглощающая SO_3 жидкость все время содержала не больше 3% воды, для чего непрерывно подливают к поглощающей жидкости воды или разведенной серной кислоты.

2. *Камерный* способ получения серной кислоты основан на окислении SO_2 азотной кислотой и окислами азота в присутствии паров воды.

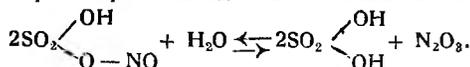
В больших свинцовых (выложенных свинцом) камерах ($30 \times 12 \times 12 = 4300$ — до 5000 м^3) вступают во взаимодействие: двуокись серы, водяные пары, окислы азота и кислород. Водяной пар и воздух вдуваются в камеру, двуокись SO_2 получают обычно обжиганием колчедана, окислы азота — из азотной кислоты.

Серная кислота собирается на дне камер. Химические процессы, происходящие в камерах, до сих пор в точности неизвестны. Большинство считает наиболее вероятной в общих чертах теорию Лунге. По этой теории вначале получается нитрозилсерная кислота:



нитрозилсерная кислота

Затем нитрозилсерная при взаимодействии с избытком воды дает серную:



При нормальном ходе камерного процесса не получается нитрозилсерной, но если мало воды, то на стенках осаждаются бесцветные «камерные кристаллы» этого соединения.

Взаимодействие свободного молекулярного кислорода O_2 с SO_2 , даже с ионами SO_3 , протекает медленно. Указанные же выше предполагаемые промежуточные процессы протекают, как показывает опыт, очень быстро. Поэтому процесс ускоряется.

Образующийся при второй стадии процесса N_2O_3 сейчас же вновь должен вступать в реакцию по первому уравнению.

Таким образом, теоретически определенное, взятое вначале, количество N_2O_3 сможет превращать в серную кислоту неограниченные количества двуокиси серы, кислорода и воды. Однако в камерах происходят еще некоторые побочные реакции. Так, например, часть N_2O_3 превращается в N_2O .

Чтобы покрыть потерю, в камеру впускают пары азотной кислоты. Их получают действием серной кислоты на NaNO_3 (написать уравнение!).

Азотная кислота вступает во взаимодействие с SO_2 и H_2O :



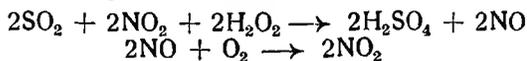
Полученная N_2O_3 реагирует далее по приведенным выше уравнениям.

Можно N_2O_3 считать здесь катализатором, так как в указанных процессах получения H_2SO_4 она ускоряет процесс образования H_2SO_4 из SO_2 и O_2 , оставаясь сама в неизменном количестве.

С точки зрения электронно-ионных представлений еще вопрос, действует ли здесь N_2O_3 каталитически, путем образования промежуточных соединений, или просто своими, находящимися в возбужденном состоянии, электронами (см. дальше о катализе).

Но прежде всего вопрос еще в том, N_2O_3 или другой окисел азота является здесь катализатором? И в том, является ли образование нитрозилсерной кислоты (при малом содержании в камерах воды) доказательством того, что ее образование, да еще непременно по указанному выше уравнению, представляет собой стадию процесса получения H_2SO_4 ?

Главный процесс здесь можно себе представить и с точки зрения обычных представлений о катализе с образованием промежуточных соединений, гораздо проще, именно:



и т. д.

Разбор этих теорий и подробное описание с критической оценкой технического заводского камерного процесса имеет место в курсе химической технологии.

Поэтому здесь мы не касаемся этого вопроса.

Кислота, собирающаяся на дне камер, обладает удельным весом 1,5 — 1,6 и содержит 60 — 70% H_2SO_4 .

Такая кислота идет для некоторых производств. Для получения из нее концентрированной серной ее выпаривают в свинцовых баках. Когда здесь получится кислота с уд. весом 1,7 (77% H_2SO_4), то дальнейшее выпаривание производят в сосудах из чугуна, на который кислота такой концентрации, как мало распадающаяся на ионы, не действует. Полученная таким образом продажная концентрированная серная, — «купорное масло», «олеум» — содержит 93,5% H_2SO_4 и обладает уд. весом 1,83 — 1,84.

Область применения серной кислоты очень широка: производство суперфосфата (одно из важнейших удобрений), основная химическая промышленность, анилинокрасочная, коксобензолная, нефтяная, черная металлургия и многие другие. Так, по данным 1932 г. из 830 тыс. т — 454,4, т. е. более 50% всей серной кислоты, потребляется основной химической промышленностью и производством суперфосфата. Во вторую пятилетку производство серной кислоты должно достигнуть 3,5 — 4 млн. т. Производство серной кислоты в 1913 г. равнялось 165 тыс. т.

Наиболее распространенным источником серы был до сих пор серный колчедан, FeS_2 . Наиболее мощные его залежи находятся в Испании. В СССР колчедан находится на Урале и Алтае. Вследствие отдаленности Урала и наличия других видов сырья возникает вопрос об использовании других источников для производства серной кислоты.

Одним из наиболее мощных источников сернистого газа являются отходящие газы медных и цинковых металлургических заводов. В настоящее время только Алагирский, Калатинский и отчасти Константиновский заводы используют газы металлургических печей.

Вторым источником являются так называемые «флотационные хвосты». При обогащении сульфидных медных и медноцинковых руд получаются отходы, пустая порода, «флотационные хвосты». По данным Севцветметзолота, в 1937 г. выработка хвостов даст 9 000 тыс. т серной кислоты, т. е. количество, которое могло бы удовлетворить всю потребность в сырье для сернокислотной промышленности. Пока еще «хвосты» используются в очень малой степени.

На таком комплексном использовании руд основано комбинирование сернокислотного производства с металлургией меди и цинка.

Другим источником сырья может быть углистый колчедан, сопровождающий уголь в некоторых районах, особенно Подмосковном и некоторых Донбасса. Он должен дать в 1937 г. 550 тыс. т серной кислоты.

Наконец, источником сырья является гипс. При обжиге с глиной при температуре 1400° он дает сернистый газ и прекрасный цемент.

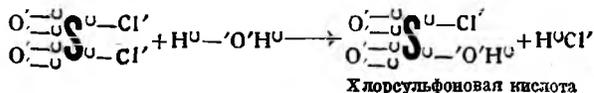
Намечается следующее распределение выработки серной кислоты по источникам сырья на 1937 г. (в процентах):

Газы от меде- и цинкоплавильных печей . . .	30
Углистый колчедан	10
Кусковой серный колчедан	8
Сульфаты	2
«Флотационные хвосты»	44

Хлористый сульфурил и хлорсульфоновая кислота

Ангидрид сернистой кислоты соединяется на солнечном свете с хлором (при отсутствии катализатора, в данном случае камфоры, ускоряет процесс), образуя хлористый сульфурил, бесцветную жидкость, дымящуюся на воздухе, вследствие взаимодействия с парами воды. При этом образуется серная кислота (формулы и

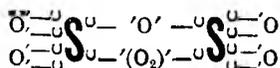
уравнения см. в общей части: строение серной кислоты). Как промежуточный продукт образуется хлорсульфоновая кислота (также дымящаяся жидкость):



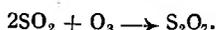
Хлористый сульфурил называют *хлорангидридом серной кислоты*, т. е. ангидридом SO_3 , в котором один ион кислорода замещен двумя ионами хлора.

Надсерные кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2SO_5

Ангидрид надсерной кислоты (или перекись серы) S_2O_7 :

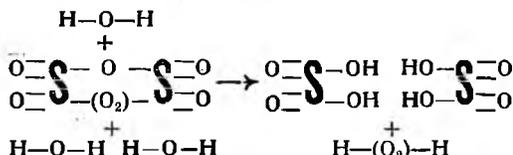


получается при действии тихого разряда на смесь кислорода и сернистого ангидрида:

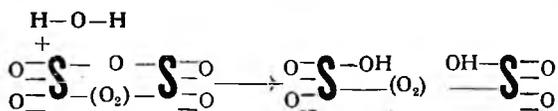


Это густая маслянистая жидкость. При 0° кристаллы.

При взаимодействии с водой этот окисел дает серную кислоту и перекись водорода:

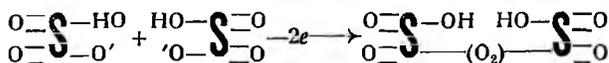


При действии малого количества воды (при растворении S_2O_7 в содержащей воду серной кислоте) получается надсерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

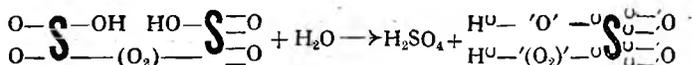


Она же получается на аноде при электролизе крепкой серной кислоты соединением анионов HSO_4' .

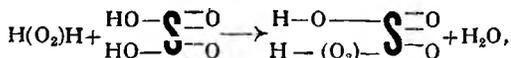
Эти анионы теряют на аноде свои электроны и, соединяясь, превращаются в $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



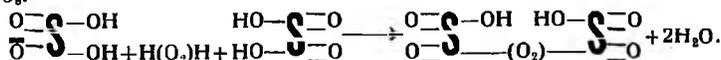
При стоянии раствора надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ она превращается в смесь серной и мононадсерной (кислота Каро):



Если мы представим себе, что из одной молекулы серной кислоты и одной молекулы перекиси водорода (также кислоты) уйдет молекула воды:

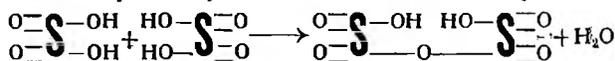


то у нас получится молекула мононадсерной. При выделении двух молекул воды и двух молекул серной и одной молекулы перекиси получится формула надсерной $H_2S_2O_8$:



Надсерные кислоты и вообще надкислоты представляют собой *смешанные ангидрокислоты*.

Такие кислоты, как пиросерная $H_2S_2O_7$, представляют собой *простые ангидро- или пирокислоты*. Формулу пиросерной можно вывести путем отнятия молекулы воды от двух молекул одной и той же кислоты, серной:



При отнятии молекул воды от двух или нескольких молекул двух различных кислот, мы приходим к формулам *смешанных ангидро-кислот*. Металлоиды образуют надкислоты, металлы — перекиси (соли перекиси водорода, например, $\text{Na}^{\text{U}} - (\text{O}_2)^{\text{V}} - \text{H}^{\text{U}}$ и $\text{Na}^{\text{U}} - (\text{O}_2)^{\text{V}} - \text{Na}^{\text{U}}$, см. общий очерк металлов).

Калиевая соль надсерной кислоты $K_2S_2O_8$ получается электролизом концентрированных растворов кислой калиевой соли серной кислоты.

Надкислоты и их соли, содержа в молекуле перекисно-водородный анион $[(\text{O}_2)]^{\text{V}}$, являются, подобно перекиси водорода, сильными окислителями.

Определение строения перекисей металлов и надкислот, образуемых металлоидами, имело в свое время очень важное значение, так как послужило подтверждением правильности той законности, по которой максимальная валентность элемента по кислороду (положительная валентность) равна номеру группы (от I до VII группы включительно).

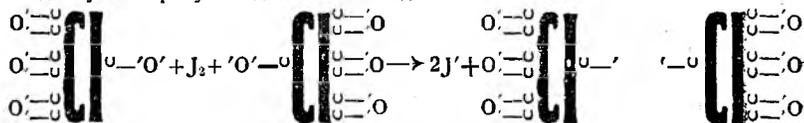
Такие соединения, как перекиси металлов, например: перекись натрия Na_2O_2 , перекись бария BaO_2 , и такие, как надсерные кислоты, например: мононадсерная $H_2S_2O_8$, казалось, опровергали эту законность.

Выходило, что натрий — двувалентен, барий — четырехвалентен, сера — восьмивалентна.

Исследование подобных соединений показало, что это либо соли перекиси водорода, например: $\text{Na}^{\text{U}} - (\text{O}_2)^{\text{V}} - \text{Na}$, $\text{Ba}^{\text{U}} (\text{O}_2)^{\text{V}}$, либо смешанные ангидриды кислот: перекиси водорода и какой-либо кислоты, как надсерные, где элементы, подобные соединения образующие (натрий, барий, сера), сохраняют свою максимальную валентность, полагающуюся им по их положению в периодической системе.

К соединениям типа перекисей и надкислот, вероятно, относятся и открытые в 1923 г. Гомбергом четырехокиси хлора и иода и кислота HClO_5 . О них было упомянуто в разделе о кислородных соединениях галоидов. По крайней мере, в пользу такого предположения говорят способы их получения и их реакции, особенно, если разбирать механизм этих реакций с электронно-ионной точки зрения.

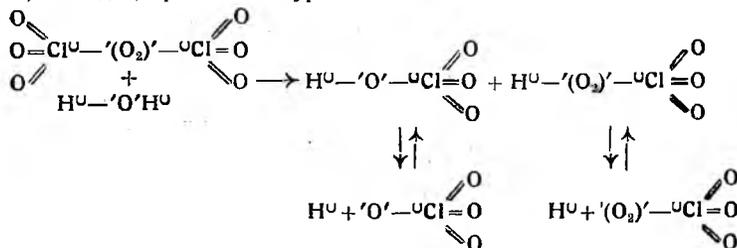
Четырехокись хлора получается при действии иода на раствор в эфире серебряной соли хлорной кислоты. При этом находящиеся в растворе ионы ClO_4^{V} отдадут по одному электрону каждому атомам иода:



Эти анионы, потеряв свои электроны, соединяются друг с другом, как потерявшие свои электроны при электролизе анионы серной кислоты (см. выше), соединяются, давая молекулу надсерной.⁽¹⁾ Потерявшие электроны анионы хлорной кислоты,

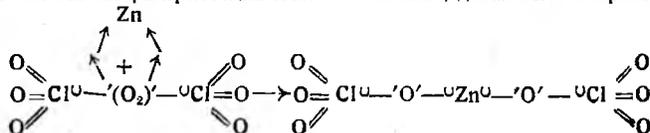
(1) Полученные ионы иода с имеющимися в растворе ионами серебра дают, конечно, осадок иодистого серебра.

соединяясь таким же образом, образуют в молекуле полученной при этом четырехкислорода (ClO₄)₂ перекисноводородную группировку атомов кислорода. Обладая таким строением, выведенным строго логично из реакции его получения, соединение должно быть ангидридом некоторой надкислоты, подобно ангидриду надсерной кислоты S₂O₇, обладающему аналогичным строением. (ClO₄)₂ должна быть смешанным ангидридом кислоты и надкислоты, что и доказывается взаимодействием ее с водой, при котором получаются кислоты: HClO₄ и HClO₅. Взаимодействие, очевидно, протекает по уравнению:

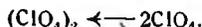


При этом одна из полученных кислот должна содержать группировку атомов кислорода, как в перекиси водорода.

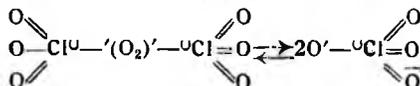
Четырехкислорода присоединяется к металлам, давая соли хлорной кислоты:



Автор, получивший четырехкислорода, считает, что она может существовать и в виде простых молекул:

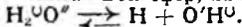


Если мы изобразим этот процесс формулами строения:



о увидим, что должны допустить существование остатков анионов, — анионов, потерявших свои зарядные электроны.

Мы такие знаем. Это гидроксилы. Не гидроксильные ионы. Мы знаем, что пары воды диссоциируют, как показал Бонгефер, на атомы водорода и гидроксилы:



Эти гидроксилы существуют в свободном состоянии.

Соединением этих гидроксильных образуется перекись водорода:



Поэтому, вполне возможно допустить, с современных точек зрения, существование простых молекул четырехкислорода.

Эти, подобные нейтральным гидроксильным, молекулы четырехкислорода должны обладать меньшим стремлением к соединению, чем гидроксилы при соединении в молекулы перекиси водорода. Стремлению к соединению в двойные молекулы перекисного типа будут больше противодействовать отталкивающие друг друга семизарядные ионы хлора, чем однозарядные ионы водорода. Поэтому

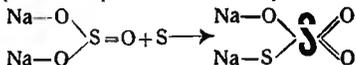
будет больше прав на свободное существование у O'-O=O, чем у O'H^{cup}, и теплота

соединения простых молекул четырехкислорода в двойные должна быть значительно

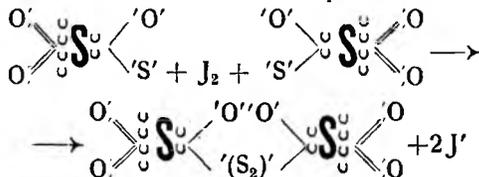
меньше, чем теплота соединения двух $O'H$ в H_2O . Четырехокись хлора бесцветное вещество. При действии на нее иода, последний вытесняет хлор и образует четырехокись иода такого же состава, что и четырехокись хлора.

Серноватистая кислота $H_2S_2O_3$

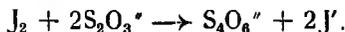
В свободном состоянии неизвестна. Натриевая соль ее легко получается при кипячении раствора сернистонатриевой соли с серой:



Анионы серноватистой кислоты при взаимодействии с атомами иода дают ионы последнего и анионы тетратионовой кислоты $H_2S_4O_6$:



или сокращенно:



Атомы иода отнимают по одному электрону от каждого из анионов серноватистой кислоты, причем образуется анион тетратионовой кислоты. При этом происходит переход окрашенных атомов иода в бесцветные его ионы.

Этой реакцией пользуются в аналитической химии для количественного определения иода.

При действии водородных ионов (кислот) на анионы $S_2O_3^{2-}$ (соли серноватистой кислоты) образуются молекулы очень слабо диссоциирующей $H_2S_2O_3$, которая тут же распадается на воду, ангидрид серной кислоты и серу (написать уравнение!).

ГЛАВА XVII

ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ПЕРВАЯ ПОДГРУППА

Подобно тому как элементы второй подгруппы шестой группы, стоящие в одних и тех же рядах с элементами второй подгруппы седьмой группы, являются еще достаточно резко выраженными металлоидами, точно так же элементы первой подгруппы второй группы, находящиеся в одних и тех же рядах со щелочными металлами первой группы, представляют собой еще достаточно хорошо выраженные металлы.

Увеличение числа промежуточных электронов и увеличение радиуса атома, т. е. расстояния валентных электронов от центра, вызывает уменьшение работы отрыва как первого, так и второго электрона, по мере увеличения атомного веса.

Это ведет за собой увеличение диссоциации атомов этих металлов в твердом состоянии на ионы и электроны по мере увеличения атомного веса.

Сравнительная таблица первой подгруппы второй группы

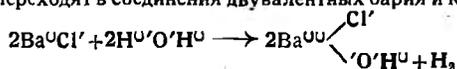
	Кальций	Стронций	Барий	Радий
Химич. знак	Ca	Sr	Ba	Ra
Порядковый номер	20	38	56	88
Атомный вес	40,07	87,63	137,36	225,97
Состояние при обыкновенной температуре	Т в е р д ы е			
Уд. вес	1,55	2,6	3,6	—
Температура плавления	851°	797°	658°	(Около 700°)
Схема строения атома	Я 10 2,6 2	Я 28 2,6 2	Я 46 2,6 2	Я 78 2,6 2
Валентность	Двувалентны. Валентность положительная			
Атомный объем A/d	26	35	37,5	42
Радиус атома, вычислен из атомн. объема (в ангстремах Å)	1,75	1,93	1,98	2,05
Радиус иона M^{++} (по Гольдшмидту)	1,06	1,27	1,43	—
Работа отрыва одного валентного электрона	139	130	119	—
Работа отрыва второго валентного электрона	271	251	228	—

Работа отрыва даже первого электрона больше, чем у соответствующих по ряду периодической системы металлов первой группы: калия, рубидия и цезия, у которых работы отрыва равны: 99, 95,5 и 89.

Однако все же работы отрыва первого электрона от атомов кальция, стронция и бария по своей абсолютной величине таковы, что указывают на достаточно хорошо выраженную диссоциацию атомов на ионы и электроны, т. е. на достаточно хорошо выраженную металлическую природу, — химическую активность, как металла.

Хотя отрыв второго электрона требует почти вдвое большей затраты работы, чем первого, однако следует ожидать, что атомы этих металлов при взаимодействии с металлоидами будут охотнее сразу отдавать оба электрона, переходя в состояние двувалентного катиона. При встрече, положим, атома кальция с атомом хлора, первый отдает последнему один электрон, образуя молекулу $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{I}}$. Деформация электронных оболочек катиона кальция, вызванная отрицательным зарядом аниона, поведет к тому, что оставшийся в ионе кальция Ca^{II} второй валентный электрон в большей части своей орбиты будет значительно дальше отстоять от центра иона, чем это было в атоме. Поэтому он теперь легко будет оторван подошедшим к $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{I}}$ атомом хлора с образованием $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}_2^{\text{I}}$.

Факты подтверждают этот вывод. При электролизе твердого $\text{Ba}^{\text{II}}\text{Cl}_2^{\text{I}}$ и расплавленного $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}_2^{\text{I}}$ на катоде образуются $\text{Ba}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{I}}$ и $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{I}}$. Точно также BaCl образуется при 850° при действии металлического бария на BaCl_2 . Однако эти соединения легко переходят в соединения двувалентных бария и кальция, например:



Значительная диссоциация на ионы и электроны должна выражаться в стремлении переходить в раствор в виде положительных ионов, — катионов.

Судя по работам отрыва электронов, здесь это стремление должно быть меньше, чем у соответствующих щелочных металлов (K, Rb и Cs). Но, с другой стороны, вдвое больший заряд ионов и их меньший радиус должны вести за собой большую способность к сольватации, — к соединению с молекулами растворителя (см. осмотическую теорию гальванического тока), что подтверждается фактами.

Отсюда вывод, что главнейшее химическое свойство металла — способность существовать в растворе в виде свободного катиона — выражена у кальция, стронция и бария достаточно хорошо, даже по сравнению с калием, рубидием и цезием, как это видно из величин потенциалов металл — раствор его ионов и из величин теплот ионизации, т. е. величин энергии перехода атомов металла в раствор в виде ионов:

	Ca	Sr	Ba	Ra
Потенциал металл—раствор его ионов	2,5	2,7	2,8	—
Теплота ионизации (на грамм-эквивалент)	кал.	60 кал.	Больше, чем у стронция	—
$\frac{M^{\text{O}}}{2}$				

Потенциал калий — раствор K^U равен 2,92. Теплота же ионизации K равна 62 кал и рубидия — 63 кал.

Отношение к воде	<p>В согласии с вышеприведенными выводами Ca, Sr и Ba, как и щелочные металлы, действуют на воду при обыкновенной температуре с выделением водорода и образованием едкой щелочи:</p> $M + 2H^O - OH' \longrightarrow M^U(OH')_2 + H_2$			
$M^UO'' + H_2^UO'' \longrightarrow M^U + 2^UO'H^U$	15,5 кал	17,7	22,3	—

Это увеличение теплот взаимодействия окислов с водой по мере увеличения атомного веса говорит опять таки об увеличении в этом направлении стремления к переходу в раствор в виде катионов, — об увеличении стремления к образованию оснований. Абсолютные цифры здесь значительно меньше, чем для соответствующих щелочных металлов (для $K...$ 67; $Rb...$ 70 и $Cs...$ 72 кал); следовательно, указанное стремление здесь менее ярко выражено, чем у последних.

И действительно, в группе щелочных металлов уже гидроокись натрия плавится при красном калении и испаряется при более высокой температуре без разложения на окисел и воду.

Тогда как гидроокись кальция быстро теряет воду, переходя в окись, уже при температуре немногим большей 450° , гидроокись стронция при 700° и только гидроокись бария плавится при красном калении, не теряя воды.

Однако эти отношения указывают все же на хорошо выраженное стремление окислов к образованию гидроокисей — оснований.

Эти основания $M^{UU}(OH')_2$ должны быть (см. общий очерк металлов) менее сильными основаниями, чем M^UOH' , но все же еще достаточно сильными, — в достаточной мере должны распадаться на ионы в растворе, причем как степень этого распада, так и сила основания и здесь должны возрастать по мере увеличения атомного веса. Данных для работы разрыва на ионы здесь, как и для щелочных металлов, не имеется. Там было указано, что для соединения с любыми анионами должны наблюдаться одни и те же отношения.

Приведем, поэтому, и здесь величины энергий кристаллической решетки U (или работы разрыва кристаллов на газообразные ионы) для галогидных соединений наших металлов, рассчитывая (для сравнения со щелочными металлами) на один грамм-катион-эквивалент, — на отрыв одного иона галоида:

	Ca	Sr	Ba	Ra
$UMF_2 : 2$	307	291	270	—
$UMCl_2 : 2$	257	245	226	—
$UMBr_2 : 2$	242	231	215	—
$UMJ_2 : 2$	230	218	202	—

И здесь, по мере увеличения радиусов M^{UO} и Gd' , уменьшаются работы разрыва: при одном и том же галоиде работа разрыва уменьшается по мере увеличения атомного веса, в связи с увеличением радиуса M^{UO} и связанного с этим уменьшения деформирующего действия катиона на электронные орбиты аниона.

То же должно наблюдаться и для $M^{UO}(OH')_2$.

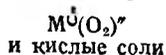
Работы разрыва фтористых соединений для Ca, Sr и Ba приблизительно в полтора раза больше (считая на отрыв одного Gd'), чем для K (196), Rb (188) и Cs (180). Принимая, однако, во внимание значительно большую способность к сольватации (соединению с молекулами растворителя) ионов M^{UO} , по сравнению с соответственными (по положению в рядах периодической системы) ионами M^U , мы должны ожидать, что гидроокиси Ca, Sr и Ba будут еще хорошо диссоциировать на ионы в растворе (хотя и меньше, чем KOH, RbOH и CsOH), причем ближе всего к $M^{UO}OH'$ щелочных металлов будет подходить $Ba(OH)_2$ и меньше всего $Ca(OH)_2$. Это и наблюдается в действительности. Параллельно этому растет растворимость гидроокисей:

	Ca	Sr	Ba	Ra
Растворимость $M(OH)_2$ (в 100 част. воды)	0,17 част.	0,8	3,9	

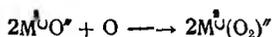
Хлористые соединения кальция, стронция и бария, как соли сильной соляной кислоты и сильных оснований, не подвергаются заметно гидролизу.

Соединения с водородом $[M^{UO}H_2]'$	<p>Подобны соединениям $M^{UO}H'$. Также, как и последние, не обладают свойствами кислот и взаимодействуют с водой по уравнению:</p> $M^{UO}H_2' + 2H^O - OH' \longrightarrow 2H : H + M^U + 2OH'$
--	---

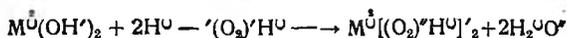
Перекиси:
средние соли пе-
реокси водорода



Средние соли образуются при окислении окисей кислородом: BaO_2 даже при окислении кислородом воздуха, CaO_2 и SrO_2 — чистым кислородом:



Кислые соли кальция и стронция выделяются в виде осадка при взаимодействии растворов соответствующих оснований с раствором $H_2U(O_2)^{\circ}$ (как кислоты):



Аналогия полная с образованием и свойствами перекисей щелочных металлов.

Радий по своим химическим свойствам является полным аналогом бария. Дает такие же соединения, что и последний.

М. Кюри получила амальгаму радия, подвергая электролизу раствор хлористого радия. При нагревании амальгамы в струе водорода ртуть испарилась и получился металлический радий. Это белый металл, похожий по виду и свойствам на барий.

Радий отличается от бария меньшей растворимостью хлористых и сернокислых солей. Сернокислая соль радия наименее растворима из всех сернокислых солей.

Углекислые и фосфорнокислые соли этой подгруппы и сернокислые соли Sr, Ba и Ra очень трудно растворимы в воде (принадлежат к так называемым нерастворимым атомам), причем растворимость сернокислых солей увеличивается с увеличением атомного веса элемента (в 100 г воды при 18° растворяется: 0,205 г $CaSO_4$, $11,4 \times 10^{-8}$ г $SrSO_4$ и $2,3 \times 10^{-4}$ г $BaSO_4$; $RaSO_4$ при 25° растворяется в 100 г воды всего $2,1 \times 10^{-8}$ г).

Как видно из сопоставления свойств Ca, Sr и Ba, радий должен быть химически еще более резко выраженным металлом, чем барий.

У элементов этой первой подгруппы второй группы достаточно резко выражены металлические свойства, увеличивающиеся с увеличением атомного веса.

Как в группе щелочных металлов, так и здесь физические и химические константы элемента с зарядом ядра и числом промежуточных электронов, равными среднему арифметическому из таковых же величин двух других (Ca, Sr и Ba), являются также средними арифметическими из констант двух последних.

Кальций

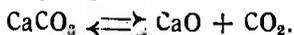
Кальций, стронций и барий называют щелочноземельными металлами. В прежнее время «землями» называли нерастворимые в воде окислы (Al_2O_3 , MgO , ZnO , SiO_2), неизменяемые при накаливании. Окиси кальция, стронция и бария не изменяются при накаливании, но в воде растворяются, хотя и немного (см. таблицу), образуя растворы гидроксидов со свойствами щелочей (гидроксидов щелочных металлов): Отсюда и название: «щелочноземельные».

Кальций часто встречается в природе, главным образом в виде солей угольной, серной и фосфорной кислот. Также в виде фтористого кальция CaF_2 (флуорит или плакиковый шпат). Кальций серебристо-белый металл, медленно тускнеющий на воздухе (*почему?*). Получают его электролизом расплавленного хлористого кальция в графитовых тиглях, служащих анодами, с катодом — железным стержнем.

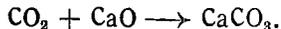
Окись кальция, кальциевая соль угольной кислоты и гидроксид кальция

CaCO_3 встречается в природе в виде *известняка* (плотная неясно кристаллическая масса), *мрамора*, обладающего явно кристаллическим сложением, *мела*, происшедшего из раковин крошечных организмов (скорлупа яиц, устриц, кораллы и жемчуг также представляют собой известковые соединения). Минералы кальцит и исландский шпат представляют собой чистые кристаллические формы CaCO_3 . Минерал арагонит — также кальциевая соль угольной кислоты.

При нагревании CaCO_3 диссоциирует на окись кальция (жуженая известь) и двуокись углерода:



Этот процесс применяется для получения извести. Чистая известь получается накаливанием чистого мрамора или кальцита. В большом масштабе известь получают обжиганием известняка в особых печах. Эти печи должны быть устроены так, чтобы образовавшаяся CO_2 легко уносилась током воздуха для воспрепятствования обратному процессу:



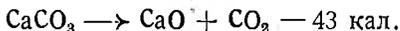
Чем лучше тяга воздуха, тем ниже может быть температура обжига.

Явление разложения CaCO_3 в замкнутом пространстве приводит к состоянию равновесия, аналогичному равновесию при диссоциации кристаллогидрата. Как там, так и здесь в равновесии находятся два твердых вещества и одно газообразное. Константа равновесия здесь равна концентрации газообразного вещества:



Определенной концентрации газа CO_2 в замкнутом пространстве (a) отвечает определенное давление (p миллиметров); это давление для данной температуры будет также величиной постоянной: $p = K$.

Разложение CaCO_3 требует затраты энергии — идет с поглощением тепла:



Так как это равновесный процесс, то при нагревании процесс будет идти (правило Де-Шателье) в сторону разложения, при охлаждении — обратно. Действительно, при обыкновенной температуре разложение незаметно; наоборот, при обыкновенной температуре известь соединяется с двуокисью углерода в CaCO_3 . Это происходит

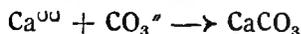
даже при лежании извести на воздухе, несмотря на очень малую концентрацию CO_2 в воздухе. При нагревании CaCO_3 в замкнутом пространстве разложение идет, давление CO_2 увеличивается, пока не достигнет своей максимальной для данной температуры величины, соответственно состоянию равновесия при этой температуре:

При температуре . . .	547°	745°	1120°	1270°
Давление (мм)	27	289	10 000	50 000

Если в замкнутое пространство, где находится CaCO_3 , ввести достаточно большое количество двуокиси углерода, чтобы концентрация и давление последней были достаточно велики, то тогда (см. о равновесии) даже при очень сильном нагревании CaCO_3 разложится очень незначительно. Пользуясь этим, можно довести температуру до точки плавления углекислого кальция без сколько-нибудь значительного его разложения. CaCO_3 в замкнутом пространстве плавится при давлении в 1025 атмосфер и 1389°. При этом получается жидкость — раствор 0,38% окиси кальция в 99,62% жидкой CaCO_3 . При остывании и затвердевании из нее получается мрамор. При обжигании известняка или мрамора с целью получения извести процесс, наоборот, ведут так, чтобы двуокись углерода могла свободно уходить.

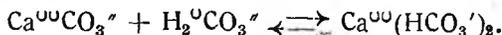
Для этого при обжиге должна быть в печи хорошая тяга воздуха. После всего сказанного понятно, почему температура обжига может быть тем ниже, чем лучше тяга воздуха.

CaCO_3 трудно растворима и может быть получена путем осаждения:

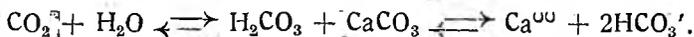


(см. общие способы получения металлов и их соединений).

В воде, содержащей угольную кислоту, она растворяется лучше, образуя растворимую кислоту соль:



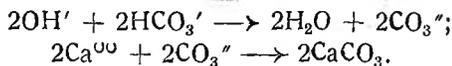
Процесс обратим (при 15° один литр воды, насыщенный двуокисью углерода при нормальном давлении, растворяет 0,385 г CaCO_3 , при более высоком давлении растворяются, конечно, большие количества). При кипячении раствора уходит CO_2 :



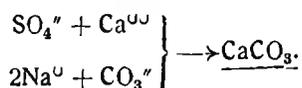
Нарушение равновесия притом ведет к появлению осадка CaCO_3 .

Вода, содержащая в растворе известковые или магниевые соли, называется *жесткой* водой. Осаждающаяся при кипячении соль угольной кислоты сообщает воде «преходящую жесткость», тогда как находящаяся в растворе кальциевая соль серной кислоты, при кипячении не выпадающая, дает «постоянную жесткость».

Воду можно лишить преходящей жесткости, прибавив к ней гашеной извести:



Постоянную жесткость можно уничтожить, прибавляя соду:

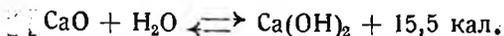


В обоих случаях выпавшей соли CaCO_3 дают осесть на дно или отфильтровывают от нее.

В паровых котлах при жесткой воде образуется на стенках накипь, содержащая все соли, находящиеся в растворе.

Чистая CaO представляет собой белое пористое твердое вещество, не плавящееся даже в пламени гремучего газа; плавится и кипит при нагревании вольтовой дугой (температура ее плавления 2570°).

Если жженную, негашеную известь CaO облить водой, то идет процесс гашения извести с выделением большого количества тепла:



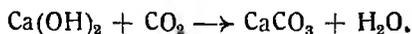
Гидрат окиси представляет собой тонкий порошок, занимающий больший объем, чем CaO . Процесс обратим. Выше 450° Ca(OH)_2 легко теряет воду, переходя в CaO . Известь, полученная из чистого известняка, гасится легко («жирная» известь). Из известняка, содержащего примесь песка или магниевой соли угольной кислоты, получается «тощая» известь, которая гасится медленно и неполно.

Раствор Ca(OH)_2 в воде — известковая вода — поглощает двуокись углерода из воздуха, отчего на поверхности раствора образуется пленка CaCO_3 (написать уравнение!).

Известь употребляется часто в виде эмульсии в воде — известкового молока. Она применяется при фабрикации щелочей, цемента, на кожевенных заводах для удаления волос с кож, для очистки светильного газа.

В смеси с водой и песком она образует «известку» или «известковый раствор», каковым скрепляются кирпичи при постройке, так как он затвердевает на воздухе.

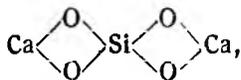
Процесс затвердевания сводится сначала к выкристаллизовыванию Ca(OH)_2 . В дальнейшем к образованию углекальциевой соли:



Процесс этот очень медленно проникает внутрь. Постепенно образуется твердая масса из маленьких кристаллов CaCO_3 и лежащих между ними зернышек песка. Последний препятствует образованию трещин и делает массу пористой, давая этим лучший доступ внутрь для CO_2 .

Затем CaCO_3 идет на приготовление цемента. Если смешать 75% CaCO_3 и 25% глины и обжигать смесь в печи при 1500° , то получается спекшаяся масса — клинкер. Размолотый в порошок клинкер и есть портландцемент. Смешанный с водой цемент, по истечении некоторого времени, затвердевает. Этот процесс затвердевания цемента можно объяснить таким образом.

Цемент можно рассматривать как твердый раствор CaO в кальциевой соли ортокремневой кислоты, силикате кальция, состава:



емешанный с алюминатом кальция (см. алюминий).

При смешении с водой происходит гидролиз кальциевых солей кремневой и алюминиевой кислот. Получаются $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Последние два в коллоидальном состоянии. Затем идет выкристаллизовывание из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ заполняют промежуток между кристаллами.

Цемент применяют при постройках как связывающее вещество в смеси с песком и водой. При подводных постройках к цементу прибавляют вещества, содержащие аморфную кремнекислоту (вулканические туфы); кремнекислота служит для заполнения пор цемента.

Бетон — смесь цементного раствора с песком, гравием, щебнем.

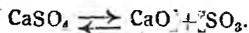
Кальциевая соль серной кислоты CaSO_4 встречается в природе в виде гипса или алебастра $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 .

Если гипс или алебастр ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) нагревать не выше 107° , то они теряют часть кристаллизационной воды; получается полуводный гидрат — $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 107° теряется вся кристаллизационная вода. Такой обезвоженный гипс по мере стояния притягивает влагу, переходя в полуводный гидрат, лучше растворимый в воде, чем двухводный. На воздухе он понемногу присоединяет воду и переходит частью в двухводный гидрат. Получается продажный жженый гипс. При смешении с водой он быстро твердеет. При смешении гипса с водой получается насыщенный раствор полуводного гидрата. В смеси есть кристаллики двухводного гидрата, менее растворимого, чем полуводный. Они служат зародышами, вызывающими быстрое выкристаллизовывание двухводного гидрата. Удельный вес его меньше, чем полуводного. Поэтому объем увеличивается и гипс, затвердевая, хорошо заполняет форму, воспроизводя все ее детали.

Выше 200° CaSO_4 переходит в другое свое видоизменение, очень медленно образующее с водой кристаллогидраты.

Такой «пережженный» гипс не «схватывается», т. е. не твердеет при смешении с водой.

Выше 800° CaSO_4 диссоциирует:

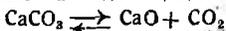


При 1375° разложение идет до конца. Температура разложения понижается в присутствии угля, глины, окиси железа и других веществ. Причем получаемый при разложении SO_3 разлагается далее на SO_2 и кислород (при 1000°).

В последние годы в качестве сырья для получения SO_2 (и из последнего H_2SO_4) в Германии применяют гипс или ангидрит, нагревая во вращающихся печах с песком, углем и глиной. Катализатором обычно служит окись железа. Твердый продукт обжига представляет собой хороший железосодержащий портландцемент.

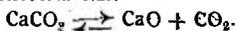
Физические и химические равновесные системы. Правило фаз Джибса

Физическая равновесная система: вода — водяной пар и химическая система:



являются вполне аналогичными. Условием равновесия как той, так и другой являются $a = K$ или $p = K$, т. е. концентрация, а, следовательно, и давление насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкой водой в замкнутом пространстве, точно так же концентрация и давление CO_2 , находящегося при таких же условиях в равновесии с CaCO_3 и CaO , являются для данной температуры величинами постоянными.

Рассмотрим подобные системы. Под равновесной системой понимается известное число веществ, находящихся в равновесии. Указанного типа системы являются неоднородными, т. е. состоящими из различных, в отдельности однородных комплексов, как, например, твердая соль в равновесии с ее насыщенным раствором, жидкость в равновесии с ее паром, твердое вещество и газообразные продукты его разложения, или такая система как



Составляющие неоднородную систему, физические и химически в отдельности однородные, комплексы называют *фазами* системы. Так, в равновесной системе диссоциации углекальциевой соли у нас три фазы: две твердых — CaCO_3 и CaO и одна газообразная — CO_2 .

Компонентами системы называют те участвующие в равновесии вещества, которые необходимы и достаточны для составления данной равновесной системы в различных ее состояниях. Так, например, казалось бы, что для составления системы равновесия при диссоциации кальциевой соли достаточно взять только одно вещество CaCO_3 , так как разложением его получаются два остальных. Однако таким образом нельзя было бы осуществить такого состояния равновесия этой системы, где CaO и CO_2 были бы не в эквивалентных количествах, но один из них в избытке.

Поэтому здесь надо взять два вещества: CaO и CO_2 . Компонентов в этой системе будет два. В системе вода — водяной пар — две фазы и один компонент и т. д.

Представим себе теперь систему вода — водяной пар в равновесии в цилиндре под поршнем. Поршень, следовательно, неподвижен. Весь прибор помещен в большой резервуар постоянной температуры t^* (термостат). Все время температура нашей системы равна t^* .

Если в ней произойдут какие-либо изменения, сопровождающиеся выделением тепла, то последнее сейчас же будет поглощено термостатом и температура системы останется равной t^* . Точно также процессы в системе, сопровождающиеся охлаждением, не изменяют ее температуры благодаря термостату. Пусть давление пара изнутри на поршень (уравновешиваемое внешним давлением и весом поршня) при этой температуре t^* равно p мм. Положим теперь на поршень небольшой груз. Поршень начнет опускаться и пар будет сгущаться в воду. Если бы не было термостата и система была изолирована от окружающей среды, она нагревалась бы теплом, выделяющимся при процессе сгущения пара в воду. От этого упругость пара воды и, следовательно, давление пара изнутри на поршень все время, по мере его опускания, увеличивалось бы и, наконец, стало бы равным $p' > p$, таким, какое производят внешнее давление плюс вес поршня плюс вес груза на поршне. В этот момент поршень остановился бы и система вновь пришла бы в состояние равновесия.

Но в термостате этого не будет. Температура системы все время будет равна t^* и давление p мм. Поэтому поршень будет опускаться до тех пор, пока не исчезнет вся газообразная фаза, — водяной пар, а с его исчезновением — и состояние равновесия.

Как только нами взята некоторая определенная температура t^* , этим уже определяется упругость пара p и давление его изнутри на поршень, присущее данной температуре.

Если мы повышаем это давление — исчезает газообразная фаза. Если мы его уменьшим, — исчезнет жидкая фаза, что можно легко показать рассуждением, аналогичным вышеприведенному. Также можно показать, что, задавшись целью иметь нашу систему в равновесии при некотором определенном давлении p , мы сможем это осуществить только при одной единственной температуре t^* , при которой упругость пара воды равна p мм.

Если же мы, держа давление равным p , повысим температуру до $t' > t^*$, то исчезнет жидкая фаза, при понижении температуры — исчезнет газообразная фаза.

Температура, давление, концентрации (объем) представляют собой те *изменяемые условия*, от которых зависит существование равновесия. Если при тех или иных изменениях этих условий число фаз не изменяется, то, значит, состояние равновесия остается осуществленным, — не уничтожается.

В указанном случае равновесия двух фаз одного и того же компонента — воды можно произвольно изменять только *одно* из условий: или температуру, или давление без уничтожения состояния равновесия.

Такую систему называют *моновариантной*.

Если к системе вода — водяной пар прибавить льда так, чтобы получилось состояние равновесия с тремя фазами (твердой, жидкой и газообразной) при одном компоненте, то нельзя будет произвольно изменить ни одно из указанных изменяемых условий: лед, вода и пар могут существовать одновременно друг возле друга, — находиться в равновесии, — только при давлении в 4,57 мм и температуре $+ 0,0076^\circ$.

Ни температура, ни давление не могут быть изменены без того, чтобы не исчезла одна из трех фаз.

Такая система называется *инвариантной*.

Прибавим к нашей системе вода — водяной пар немного соли так, чтобы получился разбавленный раствор соли в равновесии с водяным паром, положим, при температуре t^* и давлении p_1 . Держа постоянной температуру, увеличим немного давление до $p_2 > p_1$.

Так же, как и в случае системы вода — водяной пар, пар начнет сгущаться в воду. Но от этого раствор будет становиться более разбавленным и давление его пара будет увеличиваться, пока не станет равным p_2 . Тогда поршень перестанет опускаться, — система вновь окажется в состоянии равновесия при той же температуре t^* , но при ином давлении p_2 . Следовательно, взяв произвольно температуру t^* и держа ее постоянной, мы можем иметь нашу систему (из двух фаз и двух компонентов — соли и воды) в состоянии равновесия при целом ряде значений давления (p_1, p_2, p_3, \dots).

Здесь мы можем произвольно изменять *два* условия без уничтожения состояния равновесия. Система называется *бивариантной* (двувариантной).

Пусть в нашем приборе под поршнем будет равновесие между твердой солью, ее насыщенным раствором и водяным паром. Здесь при постоянной температуре и увеличении давления сгущение паров воды не сделает раствор более разбавленным, так как некоторое количество твердой соли сейчас же растворится, и раствор останется насыщенным, обладающим всегда одним и тем же, при данной температуре t^* , давлением пара.

А потому здесь увеличение давления, так же как в системе вода — водяной пар, поведет к исчезновению газообразной фазы, — к уничтожению состояния равновесия. Здесь система также будет *моновариантной*.

Химическая система $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, состоящая из трех фаз: двух твердых — CaCO_3 и CaO и одной газообразной CO_2 , осуществляется, если взять два компонента: CaO и CO_2 . Здесь три фазы и два компонента.

Так же, как и в системе вода — водяной пар, увеличение давления при постоянной температуре ведет и здесь к исчезновению газообразной фазы. Как в первой системе каждой данной температуре отвечает определенная упругость пара, так и здесь каждой данной температуре отвечает определенная упругость диссоциации — определенное давление двуокиси углерода.

Система *моновариантна*.

Сопоставим все эти пять случаев в нижеследующей таблице:

Равновесная система	Число фаз	Число изменяемых условий	Число компонентов
1. Лед, вода и пар	3	0	1
2. Вода и пар	2	1	1
3. Разбавленный раствор соли и пар	2	2	2 (вода и соль)
4. Твердая соль, ее насыщенный раствор и пар	3	1	2 (вода и соль)
5. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	3	1	2 ($\text{CaO} + \text{CO}_2$)

Если число фаз равно числу компонентов, то система является бивариантной; если число фаз на единицу больше числа компонентов, то система моновариантна; если число фаз на две единицы больше числа компонентов, то система инвариантна.

Вообще же (как видно из таблицы): число фаз плюс число изменяемых условий равны числу компонентов плюс два.

Выраженный этим уравнением закон, *правило фаз*, был установлен В. Джибсом.

Ему подчиняются как физические, так и химические состояния равновесия.

Сходство между химическим явлением диссоциации кальциевой соли угольной кислоты и других соединений и физическим явлением равновесия жидкости и ее пара обуславливается тем, что здесь во всех случаях число фаз на единицу больше числа компонентов.

Вторая подгруппа второй группы периодической системы

	Берил- лий	Магний	Цинк	Кадмий	Ртуть
Химический знак	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Порядковый номер	4	12	30	48	80
Атомный вес	9,02	24,32	65,38	112,41	200,61
Состояние при обыкно- венной температуре	Т в е р д ы е				Жидкая
Уд. вес	1,85	1,74	7,14	8,64	13,55
Температура плавления	1280°	650°	419,4°	321°	— 38,89°
Температура кипения	—	1120°	907°	770°	357°

Схема строения атома	Я 2 2	Я 2,2,6 2	Я 10 2,6,10 2	Я 28 2,6,10 2	Я 60 2,6,10 (2)
Валентность	Двувалентны. Валентность положительная				Hg ⁰ и (Hg ₂) ⁰
Атомный объем A/d	4,9	14	9	13,5	14,5
Радиус атома (из ат. объема) (ангстремов)	1,0	1,4	1,2	1,4	1,45
Радиус атома (по Гольдшмидту)	1,05	1,62	1,37	1,52	1,55
Радиус иона M ²⁺ по Гольдшмидту)	0,34	0,78	0,83	1,03	1,12
Работа отрыва одного валентного электрона	—	174,3	215	205	—
Работа отрыва второго валентного электрона	—	344	451	429	—
Потенциал металл—раствор его ионов	—	—1,55	—0,76	—0,4	Hg—(Hg ₂) ⁰ ... +0,8 Hg—Hg ⁰ ... +0,86
$M^{2+} + H_2O \rightarrow M(OH)_2$	—	5,0 кал.	—2,8	—	—

Температура разложения $M(OH)_2$ на MO и H_2O	440°	При слабо-красном калении	—	—	$(Hg_2)^{\overset{+}{O}}(OH^+)_2$ и $Hg^{\overset{+}{O}}(OH)_2$ непостоянные при обыкн. темп.
$U_{MF_2} : 2,$ близкая к... $U_{M(OH)_2}$	—	354	423	399	—
Растворимость $M(OH)_2$ в щелочах $M^{\overset{+}{O}}(OH^+)_2 + 2OH^- \uparrow$ \uparrow $[M^{\overset{+}{O}}(O^+)_2]^{2+} + 2H_2O^{\overset{+}{O}}$	Растворяется	Нет	Растворяется	Нет	В воде, содержащей $Ca(OH)_2$, гидроокись ртути лучше растворима, чем в чистой воде. Это указывает на амфотерный характер гидроокиси, на ее способность реагировать в качестве очень слабой кислоты
Растворимость $M(OH)_2$ в растворе аммиака. Способность к образованию комплексных катионов	Некоторые соли поглощают аммиак с образованием комплексных катионов, например, $[Be(NH_3)_3]^{\overset{+}{O}}J_2^-$	Не дает комплексных катионов	$M(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [M^{\overset{+}{O}}(N^{\overset{+}{O}}H_3)_4]^{\overset{+}{O}} + 2O^{\overset{+}{O}}H$	Не дает	
Способность к образованию комплексных анионов	У бериллия стремление к образованию комплексных	Дают комплексные анионы, например, $[M^{\overset{+}{O}}(CN)_4]^{2-}, [M^{\overset{+}{O}}J_4]^{2-}, [M^{\overset{+}{O}}Cl_4]^{2-}$			
	анионов больше, чем у первой подгруппы и магния. Выражается в способности образовать ряд двойных солей со щелочными металлами, в том, что большинство солей образуют кристаллогидраты, и в способности гидроокиси бериллия растворяться в растворах его солей.				

Перекиси



Образуют перекиси, причем здесь, как и в первой подгруппе: чем менее положительным характером обладает ион металла, тем легче разлагается перекись на окись и кислород. Наиболее прочные перекиси дают магний и кадмий. Перекись магния употребляется в медицине (новозон).

Все вышеприведенные данные этой сравнительной⁷ таблицы, в особенности же величины работ разрыва на ионы, отношение гидроокисей к растворам щелочей и к аммиаку, способность к образованию комплексных анионов, температуры разложения гидроокисей на окиси и воду, разложение перекисей на окиси и кислород, — все эти данные приводят к выводу, что здесь наиболее резко металлическая природа выражена у магния, затем у кадмия, но и магний уже гораздо менее резко выраженный металл, чем даже кальций, обладающий наименьшим атомным весом в первой подгруппе, что и следовало ожидать (ср. схемы их атомов, радиусы атомов, работы отрыва электронов, потенциалы; работы разрыва на ионы фтористых соединений, теплоты взаимодействия окислов с водой).

К сказанному в сравнительной таблице необходимо добавить еще некоторые данные, углубляющие понимание соотношений между двумя подгруппами, второй подгруппы данной группы со второй подгруппой первой группы, и, наконец, соотношение элементов этой подгруппы между собой.

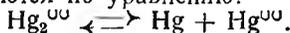
При рассмотрении строения атомов видно, что ионы Zn, Cd и Hg обладают 18-электронной оболочкой, отличающей их от Mg и Be (а также и от элементов первой подгруппы) с оболочкой типа благородных газов. Одно это приближает первые три элемента к Cu, Ag и Au, конечно, с соответствующими отклонениями, вытекающими как из двувалентности этих элементов (падение металлических свойств), так и некоторых других особенностей строения электронной оболочки атомов.

По строению атома Zn ближе всего стоит к Cu, отличаясь только постоянной двувалентностью. Гидроокиси их трудно растворимы, находятся в коллоидальном состоянии, растворяются в аммиаке и солях, образуя комплексные ионы. При действии едких щелочей $Zn(OH)_2$ дает цинкат, обнаруживая, таким образом, появление кислотных свойств [отличие от $Cu(OH)_2$].

Кадмий ближе всего по строению атома примыкает к серебру, отличаясь только двумя валентными электронами. Как очень неустойчивая одновалентная форма встречается закись $Cd_2^+O^+$, Cd^+Cl^- , легко переходящая в двувалентную форму. В этом отношении кадмий является переходным элементом от двувалентного цинка к способной быть и одновалентной ртути. Гидроокиси и окиси серебра и кадмия трудно растворимы и обладают слабоосновным характером. Сернистые соединения обоих окрашены и трудно растворимы в воде.

По строению атома ближе всего к ртути примыкает золото. Оба обладают переменной валентностью. Разница заключается в том, что оба валентных электрона ртути находятся на двух внешних орбитах, а у золота второй и третий валентные электроны уходят из промежуточной группы. Оба металла не окисляются на воздухе и поэтому относятся к группе благородных. Оба с трудом поддаются действию кислот. Золото растворяется только в царской водке, ртуть— и в концентрированных серной и азотной, причем растворение идет аналогично меди и серебру с выделением соответствующих окислов (окислов серы и азота).

Так же, как и соединения золота, соединения одновалентной ртути (Hg_2^{++}) легко разлагаются по уравнению:



Заиси и окиси металлов окрашены, слабоосновны и трудно растворимы в воде. Гидроокиси высшей валентности обнаруживают признаки амфотерности (у золота больше; для ртути см. таблицу). Au и Hg склонны к образованию комплексных соединений.

Даже из этого беглого очерка видно, как общность в строении атомов сближает две подгруппы различных групп.

Эта общность строения выражается в 18-электронной оболочке и относительно (по сравнению с первой подгруппой) малом радиусе иона.

Как и в первой группе (Cu, Ag и Au), это приводит к значительной деформации анионов, которая приводит к окраске, малой растворимости, образованию комплексных соединений, ассоциированных молекул (у Cd), фотоэлектрической проводимости (у ртути) и ряду других особенностей.

Бериллий и магний, которые обычно причисляются к этой подгруппе, в действительности обнаруживают сходство с Zn, Cd и Hg не в большей степени, чем с некоторыми элементами соседних групп. Так, бериллий, по растворимости в щелочах и амфотерности его гидроокиси, похож на цинк в той же мере, как и на алюминий. По ряду других свойств он настолько близко подходит к алюминию, что чрезвычайно долгое время его относили к третьей группе.

Сходство его с цинком, несмотря на различные устройства их электронных оболочек, связано с малым радиусом его иона, что наблюдается вообще у первых элементов в каждой группе. Магний сходен с кадмием по свойствам окисей, гидроокисей и другим, но не в меньшей степени с литием, что выражается нерастворимостью карбонатов и фосфатов и склонностью к образованию кристаллогидратов.

В таком же направлении как $\text{Be} \rightarrow \text{Al}$, $\text{Li} \rightarrow \text{Mg}$ наблюдается сходство и в других группах.

По всему сказанному ясно, что включение Be и Mg во вторую подгруппу может быть сделано только с оговоркой (см. таблицу периодической системы при восьмой группе, в конце книги).

Итак, при рассмотрении обеих подгрупп второй группы мы видим, что аналогичная разница в строении атомов элементов обеих подгрупп приводит к тем же выводам, что и в первой группе.

Бериллий

В природе бериллий встречается часто в виде солей кремневой кислоты вместе с алюминием.

В виде минералов: берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$, изумруда (берилл, окрашенный незначительной примесью силиката хрома), хризоберилла BeAl_2O_4 .

Металл получается электролизом расплавленного хлористого бериллия или K_2BeF_4 .

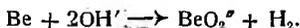
Металлический бериллий не получил еще пока большого технического применения, хотя и представляет большой интерес для металлургии. Производство его в заводском масштабе представляет большие трудности.

Хорошо изучены сплавы бериллия с медью, отличающиеся большой химической устойчивостью и механической прочностью. В сплаве он является прекрасным раскислителем. Металлический бериллий применяется в рентгеновских трубках. Его поглощающая способность в 17 раз ниже алюминия. Особо изучаются сплавы его с магнием и алюминием, главным образом как материал для воздухоплавания. Бериллий при умеренном нагревании соединяется непосредственно с хлором, при более высокой температуре — с бромом и иодом.

С кислородом соединяется только при нагревании, покрываясь пленкой окисла.

Растворяется в холодных разбавленных кислотах и в едких щелочах при нагревании.

В последнем случае образуются бериллаты:



Гидроокись бериллия также растворяется в кислотах и щелочах, что указывает на ее амфотерность.

Эти два последних факта говорят о падении металлических свойств.

Объяснение этого лежит в малом радиусе атома и иона его, двувалентности и простоте строения.

С малым радиусом несомненно связана склонность к образованию комплексных ионов и гидролиз его солей, чем он отличается от элементов первой подгруппы.

Магний

Магний находится в природе в больших количествах в виде минералов, а также в различных источниках и морях в виде солей (в растворе).

Из минералов известны: магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оливин Mg_2SiO_4 , тальк, асбест и многие другие.

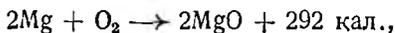
В источниках он находится в виде MgSO_4 , горькой соли, кристаллизующейся с семью молекулами воды. При 0° образуется двенадцативодный гидрат. Применяется в медицине как слабительное.

Металлический магний можно получать из карналлита, хлористого магния и окиси магния. В виду замещения в промышленности тяжелых металлов легкими, производство его имеет громадное значение в ряде отраслей промышленности: авиационной, транспорте, химической и др. В СССР производство металлического магния может быть построено на базе Соликамских месторождений.

В железном тигле производят электролиз расплавленного карналлита, к которому для понижения точки плавления прибавляют NaCl , CaF_2 и другие соли. Железо тигля служит катодом, анодом — уголь.

Металл употребляется для ряда сплавов, например, дуралюминия, кольчугалюминия (см. при последнем).

Кроме того, так как магний горит очень ярким пламенем, выделяя громадное количество тепла



то его используют во время войны для производства светящихся снарядов и для вспышек при фотографии; в последнем случае еще и потому, что в свете магния много коротких волн, действующих на фотографическую пластинку.

Для получения таких вспышек порошок магния смешивают с хорошими окислителями: КСЮ_3 , KMnO_4 и другими.

По сравнению с бериллием в атоме магния большее число промежуточных электронов, значительно больший радиус атома и иона, а поэтому в нем сильнее выражены металлические свойства, он ближе примыкает к Li, о чем уже говорилось выше.

Так, уже при обычной температуре он покрывается пленкой окиси, растворяется в разбавленных кислотах и при действии азотной кислоты восстанавливает ее даже до аммиака (см. при азотной кислоте); окись и гидроокись его только основные; уже при 100° разлагает пары воды с выделением водорода.

Благодаря относительно большому радиусу, он не дает комплексных соединений, давая, однако, двойные и основные соли.

Гидроокись его по сравнению с таковыми же элементами первой подгруппы (по той же причине) менее растворима.

Окись магния MgO , белый легкий порошок, так называемая «оженная магнезия», получается при прокаливании карбонатов (как и CaO , ZnO , CdO), нитрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (как и CdO), а также простым сжиганием магния, причем образуется небольшое количество Mg_3N_2 .

MgO употребляется в медицине как слабительное и, благодаря высокой температуре плавления ($>2500^\circ$), как огнеупорный материал при обмазке печей, конвертеров и т. д.

В виду своей необыкновенной прочности MgO не восстанавливается углем.

Гидроокись магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — белый труднорастворимый порошок. Раствор дает щелочную реакцию. Получается осаждением катионов солей гидроксилами оснований.

Хлористый магний MgCl_2 употребляется в текстильной промышленности, для пропитки дерева и придания ему огнестойкости и др., но главное его применение в новых строительных материалах — фибролите и ксилолите. Оба они легки, нетеплопроводны, огнестойки и звуконепропускаемы.

При гидролизе хлористый магний может дать либо окись магния и соляную кислоту, либо основную соль MgOHCl , хлорокись магния. Хлорокись магния очень твердое тело, употребляется для изготовления жерновов, точильных камней, ксилолитовых плит (см. выше) и др. Это так называемый «цемент Сореля».

В природе встречается в виде минерала брусита. Из солей магния, кроме указанных, интерес представляют основные углекислые соли. Так, например, «белая магнезия», применяющаяся в медицине,

имеет состав $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$. В аналитической химии имеет применение аммонийно-магниева соль фосфорной кислоты, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Хлористый магний гидролизуется при кипячении его раствора, что указывает на более сильно выраженную металлическую природу магния, чем бериллия, хлористая соль которого гидролизуется в растворе уже при 40° на 2,2% (!), и более слабую, чем элементов первой подгруппы (Ca, Sr, Ba и Ra).

Цинк

Цинк в природе встречается в виде руд. Главнейшие из них: каламин (галмей) $ZnCO_3$, цинковая обманка ZnS , цинкат ZnO .

В СССР производство цинка отставало до 1932 г. от потребностей, но уже в 1933/34 г. предполагается избыток в 45 300 т.

Главные районы месторождений свинца, серебра и цинка — Алтай, Нерчинский, Северный Кавказ, Киргизские степи; в последние годы разрабатываются месторождения также в области Тетюхе на Дальнем Востоке. Заводы по производству цинка: Константиновский, Кемеровский и Беловский (Кузбасс), Владикавказский, Риддеровский и др.

Металлический цинк получают в большом количестве, преимущественно в Германии, Бельгии, Соединенных Штатах Америки.

Первая стадия обработки руд заключается в получении ZnO . Для этого $ZnCO_3$ и ZnS обжигают, причем последний на воздухе; кроме окиси цинка, в случае обжига сернистого цинка получают SO_2 , идущую на производство серной кислоты.

Восстановление окиси цинка производится коксом; так как цинк горит на воздухе, то аппаратура для получения металла требует специальных приспособлений.

В печи в несколько рядов, идущих в вертикальном направлении, помещаются реторты с приемниками из шамота. В приемники поступает жидкий цинк. С этими приемниками соединены жестяные приемники для получения цинковой пыли. В ретортах загружается измельченная окись цинка с коксом. Температура поддерживается в ретортах генераторным газом около 1000° , а в приемниках для жидкого металла 450° , т. е. несколько выше точки плавления цинка; при более низкой температуре металл переходит прямо в твердую цинковую пыль.

После первой перегонки в цинковой пыли оказывается чистого металла 35—45%, остальное ZnO и Pb. После вторичной перегонки чистого цинка уже оказывается до 80%. Для получения чистого металла приготавливают из него хлористую или сернохлористую соль и подвергают электролизу.

При обыкновенной температуре цинк хрупкий, при $100—150^\circ$ делается тягучим и прокатывается в листы, при 200° он делается опять таким хрупким, что его можно истолочь в порошок.

Цинк бывает в трех модификациях: α — до $+174^\circ$, β — от 174 до 322° и γ — выше 322° .

Он входит в состав сплавов (см. при меди). Им покрывают железные листы для предохранения от ржавления, так как потенциал цинка больше такового же железа (ср. с желью при олове).

В настоящее время цинкование производят по способу Шоупа. Для этого в пламени гремучего газа или ацетилена плавят цинк и распыляют под большим давлением по железному листу.

Выше были указаны причины особенностей соединений типичных металлов второй подгруппы.

Цинк покрывается при обыкновенной температуре пленкой основной углекислой соли, защищающей его от дальнейшего окисления.

Он растворяется в кислотах и щелочах. В этом отношении он похож на Be. Образование цинкатов, солей цинковой кислоты $Me_2 \cdot ZnO_2$ при растворении металлического цинка и его гидроокиси в щелочах зависит, очевидно, не только от малой величины радиуса иона Zn^{++} , как это имеет место у бериллия. Радиус иона магния считают в настоящее время меньшим по величине, чем радиус иона цинка.

Между тем ни магний, ни гидроокись магния не растворяются в щелочах. Если правильно, что радиус иона магния меньше, то способность гидроокиси цинка быть кислотой приходится поставить в зависимость от строения электронной оболочки иона цинка.

Он обладает 18-электронной оболочкой, что сообщает ему сильное деформирующее действие. Благодаря сильной деформации ионов кислорода гидроокиси они очень прочно соединяются с ионами цинка. Это ослабляет связь их с ионами водорода, т. е. последние становятся способными играть роль ионов водорода кислоты.

При процессе растворения цинка в щелочах, как и в случае других подобных металлов, атомы цинка в конечном счете передают свои электроны ионам водорода, входящим в состав гидроксильных ионов щелочи:

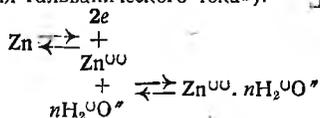


Но ион водорода очень прочно связан в гидроксиде, он наверное помещается внутри электронной оболочки иона кислорода.

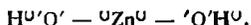
Передача ему электронов настолько затруднена, что натрий при действии на воду отдает электроны только одному из ионов водорода воды, т. е. водороду гидроксильного иона он не может передать электрон. Между тем при растворении цинка в щелочах это происходит.

Дело здесь сводится к способности иона цинка сильно притягивать к себе кислородные ионы гидроксида.

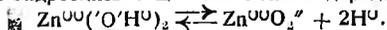
При опускании цинка в раствор щелочи он выделяет в раствор свои ионы (см. «Осмотическая теория гальванического тока»):



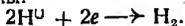
Если в растворе есть гидроксильные ионы, то ионы цинка переходят в раствор, образуя:



Образовавшаяся гидроокись отщепляет ионы водорода:



Эти же последние получают от палочки цинка оставшиеся в ней (за уходом ионов Zn^{++} в раствор) электроны:



Что касается растворимости цинка в кислотах, то процесс этот заслуживает подробного рассмотрения.

Самый чистый цинк, какой мы в состоянии в настоящее время приготовить, все же содержит еще около 0,01% посторонних металлов (свинца, железа, меди и кадмия). Такой «химически чистый» цинк растворяется в разбавленной серной кислоте в высшей степени медленно. При опыте растворения такого цинка в 5%

водном растворе серной кислоты в течение семи дней выделилось всего 130 см³ водорода. В час, следовательно, выделялось около 0,8 см³ водорода. (1)

При опускании подобного цинка в серную кислоту мы вначале довольно долгое время совсем не замечаем выделения водорода, до такой степени медленно оно происходит. Но стоит прибавить к раствору несколько капель раствора хлорной платины PtCl₄ или медного купороса CuSO₄, как сейчас же начнется энергичное выделение водорода.

Если вместо «химически чистого» цинка мы возьмем обыкновенный «продажный» цинк, содержащий значительные примеси посторонних металлов, то процесс выделения сразу пойдет очень энергично. Когда мы к раствору серной кислоты, в котором находится кусочек чистого цинка, приливаем несколько капель раствора PtCl₄ или CuSO₄, то происходит процесс «вытеснения» цинком платины или меди из этих соединений:

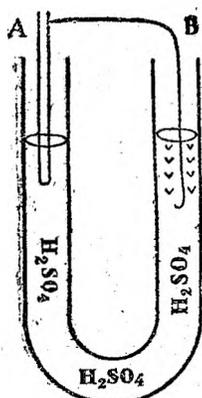
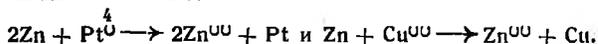


Рис. 63.

Выделившиеся платина или медь осядут на кусочке цинка, — получится цинк со значительной примесью постороннего металла, — «нечистый цинк», и выделение водорода пойдет энергично, как при продажном цинке.

Также энергично пойдет выделение водорода, если мы кусочек чистого цинка обмотаем платиновой или медной проволочкой и опустим затем в раствор серной кислоты. При этом заметим, что пузырьки водорода выделяются на платине. Что это действительно так, мы хорошо увидим на следующем опыте.

В изогнутую трубку (рис. 63) нальем раствор серной кислоты и поместим в него палочку чистого цинка А. Выделения водорода мы не заметим. Опустим теперь в другое колено трубки платиновую проволочку В и другого конец ее соединим с выдающимся из жидкости концом цинковой палочки. Немедленно начнется выделение водорода на опущенном в раствор конце платиновой проволочки. Между тем платина сама по себе не выделяет водорода из серной кислоты.

При опускании палочки цинка в раствор она выделит в раствор ионы, что приведет к известному уже нам равновесию между атомами цинка, его ионами, электронами и сольватами его ионов. Платина, опущенная в раствор, не содержащий ее ионов, также выделит ионы в раствор, что также приведет к такому же равновесию. И цинк, и платина при этом получают отрицательные заряды, только заряд цинка будет значительно больше.

Вокруг палочки цинка находятся сольваты его ионов. Этот слой положительных зарядов защищает электроны цинка (находящиеся в его палочке) от водородных ионов H⁺ (или вернее H₃O⁺ — сольват H⁺), не дает последним подходить к палочке и получать от нее электроны. Поэтому процесс выделения водорода протекает здесь крайне медленно.

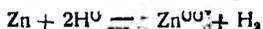
Когда с цинком соединена платина, как в нашем приборчике (рис. 63), то электроны цинка пойдут в платину (см. величины потенциалов металлов — раствор Zn и Pt). Пойдет процесс соединения ее ионов с электронами и в результате этого из раствора уйдут ионы платины.

Теперь доступ ионам водорода H⁺ к платине совершенно свободен и отрицательный ее заряд притянет их легко. Они получат электроны и выйдут здесь в виде газа H₂.

По мере же ухода из цинковой палочки электронов ионы цинка будут переходить в раствор.

(1) В настоящее время приготовлен такой чистый цинк, который при двухчасовом стоянии в кислоте не показывает ни малейших следов взаимодействия с последней.

Водород будет выделяться в одном колене трубки, цинк — растворяться в другом, т. е. в нашем гальваническом элементе $[Zn(H_2SO_4)Pt]$ пойдет процесс:



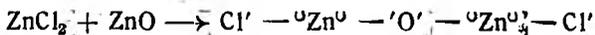
на расстоянии.⁹

Если мы кусочек цинка обмотаем платиновой проволокой или вообще проволокой из металла, обладающего меньшим потенциалом, чем цинк, то получится то же самое.

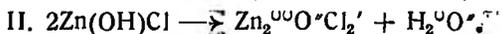
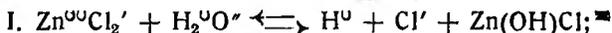
Если на поверхности цинка находятся маленькие частички металла (как это имеет место у химически нечистого, обычного продажного цинка) меньшего потенциала, то это даст ряд гальванических элементиков: на очищенных от солей ватонных частичках такого металла будет идти энергичное выделение водорода:

Оксид цинка ZnO — порошок белого цвета, при нагревании желтеет, не плавится даже при температуре пламени гремучего газа, испуская ослепительный блеск. Применяется в качестве белил, краски, не чернеющей от сероводорода. Концентрированный раствор хлористого цинка с порошком ZnO дает быстро затвердевающую пасту, употребляемую при пломбировке зубов.

Это основная соль:



хлорокись цинка. Та же соль получается при выпаривании раствора хлористого цинка; здесь, как результат гидролиза:



Процессом гидролиза хлористого цинка пользуются при паянии для очистки поверхности металла соляной кислотой от окислов. По мере потребления соляной кислоты (см. уравнение I) процесс все время сдвигается в сторону ее дальнейшего образования.

Кроме того, хлористый цинк (дает ряд кристаллогидратов) употребляется для пропитывания дерева (например, шпал) с целью предохранения его от гниения, так как ионы цинка ядовиты и губительны для организмов, вызывающих гниение.

Из солей цинка имеет применение в медицине еще один кристаллогидрат: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; он изоморфен $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и другими сульфатами.

Ртуть

В природе ртуть редко встречается в самородном состоянии, чаще всего в виде киновари, HgS , в Испании, Италии, США, Югославии и др.

В СССР разрабатывается ртутное месторождение в Никитовке (Донбасс). Разведано 6000 т.

При обжиге киновари освобождается металлическая ртуть, а сера сгорает в SO_2 . Соединения с кислородом не получается, так как окись ртути начинает заметно разлагаться уже при 460° .

Для очистки ртути имеются специальные приборы, в которых ртуть медленно пропускается через азотную кислоту, и она выходит из отверстия прибора мелкими капельками.

При этом большинство металлов, загрязняющих ртуть, растворяется в кислоте как имеющие больший потенциал. Ртуть очищают также фильтрованием через кожу. Совершенно чистую ртуть получают дистиллированием в вакууме.

Выше было указано, что ртуть может быть одно- и двухвалентной. Одновалентная ртуть представляет собой обычно молекул-ион ртути $(\text{Hg}_2)^{\text{I}}$ (вероятно $^{\text{I}}\text{Hg} : \text{Hg}^{\text{I}}$). Такой молекул-ион существует как в твердых соединениях, так и в растворах; только в чрезвычайно разбавленных растворах существует простой Hg^{I} -ион.

При сравнении одновалентных соединений золота с аналогичными соединениями ртути указывалось на склонность одновалентных соединений ртути давать реакцию такого типа:



Так, закись ртути $\text{Hg}_2^{\text{I}}\text{O}$ при хранении или на свету дает металлическую ртуть и окисел двухвалентной ртути (некоторые авторы даже указывают на этот процесс и в темноте).

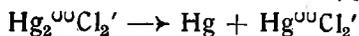
То же наблюдается и для ряда солей.

С другой стороны, это же равновесие указывает на способ получения соединений одновалентной ртути.

Хлористую ртуть, каломель $\text{Hg}_2^{\text{I}}\text{Cl}_2'$ получают сублимацией ртути и *хлорной ртути* $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}_2'$ (сулемы).

Вообще в ряде процессов наблюдается легкий переход атомов ртути и одно- и двухвалентных ионов друг в друга, — процессы окисления и восстановления.

Каломель на свету медленно разлагается (ср. с AgCl):

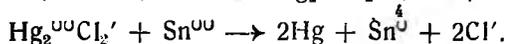
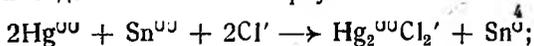


с образованием ртути и сулемы ($\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2'$), окись ртути на свету в незначительной степени, но все же разлагается на Hg и O . Такая легкая отдача кислорода приводит к тому, что HgO легко восстанавливается и применяется широко как окислитель в органической химии.

$\text{Hg}_2^{\text{I}}\text{S}$ уже при обыкновенной температуре переходит в $\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{S}$ и S .

$\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{S}$ хорошо восстанавливается водородом уже при 80° .

При действии ионов двухвалентного олова на Hg^{I} легко идет и восстановление до металлической ртути:

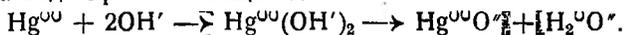


Ртуть ведет себя как типичный металл с переменной валентностью. Способность легко восстанавливаться, приобретать электроны указывает на сильное падение металлических свойств.

Эти факты связаны с деформирующей способностью ионов ртути. С деформацией же связаны и свойства закиси и окиси ртути.

При действии гидроксильных ионов на ионы одно- и двухвалентной ртути выпадают: *черная закись* и *желтая окись*. Очень малая

растворимость и окраска указывают на значительную деформацию. Несомненно как промежуточная стадия существуют гидроокиси, на что указывает щелочная реакция раствора. $\text{Hg}_2^{\text{II}}(\text{OH}')_2$ существует при -42° . Переход же в закись и окись происходит, вероятно, благодаря деформации иона кислорода, который подтягивается к иону ртути, а вода при этом отщепляется:



Меньшее деформирующее влияние одновалентного иона приводит к более основным свойствам $(\text{Hg}_2^{\text{I}})^{\text{II}}\text{O}'$ и меньшему гидролизу солей одновалентной ртути.

Окись ртути $\text{Hg}^{\text{II}}\text{O}'$ получается при нагревании ртути на воздухе до 357° (около точки кипения). Можно получить ее и разложением соли азотной кислоты. Такими способами полученная окись красного цвета. Возможно, что желтая и красная—две модификации, а, может быть, различная окраска объясняется различной степенью раздробленности.

Сернистая ртуть $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}'$ встречается в двух модификациях. При осаждении ионов двувалентной ртути сероводородом выпадает черного цвета осадок. Этот черный осадок в соприкосновении с раствором Na_2S переходит в красную $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}'$.

Обе модификации очень трудно растворимы в воде (меньше CuS), они растворяются только в царской водке.

Обладают фотоэлектрической проводимостью (см. о деформации).

Последний факт, окраска и трудная растворимость, указывает на существование и здесь сильной деформации. $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}'$ — ценная красная краска — киноварь (вермильон) (см. о $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}'$ и $\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{S}'$ выше).

Из галлоидных солей ртути наиболее важными в практическом отношении являются *каломель* и *сулема*.

Об одном из способов получения и нестойкости каломели $\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2'$ было сказано выше. Ее получают также сублимацией смеси $\text{Hg}^{\text{II}}\text{SO}_4'$ со ртутью и хлористым натрием. При этом она осаждается в виде волокнистой, кристаллической массы на холодных частях сосуда, при отгонке пара ее в камеру — в виде порошка. Растворимость очень мала: $0,38 \cdot 10^{-6}$ г в 100 г воды.

Каломель сублимируется при атмосферном давлении не плавясь, так как давление ее паров достигает 760 мм ниже точки плавления. Часть паров распадается на $2\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2'$.

Каломель применяется в медицине как слабительное.

Сулему $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2'$ получают либо прямым соединением ртути и хлора, либо сублимацией смеси $\text{Hg}^{\text{II}}\text{SO}_4'$ с NaCl . Она растворима значительно лучше каломели. При 20° в 100 г воды 7,4 г соли. Лучше в спирте и эфире. Растворимость в воде повышается при прибавлении растворимых хлористых соединений: HCl , NaCl и т. п. благодаря образованию комплексных солей (см. сравнительную таблицу). Этим пользуются при применении сулемы как дезинфицирующего средства, готовя таблетки сулемы с NaCl . Ионы Hg^{II} очень ядовиты.

Иодистая ртуть $\text{Hg}_2^{\text{II}}\text{I}_2'$ образуется взаимодействием иода с избытком ртути или же действием ионов иода на Hg_2^{II} -ионы. Она зеленовато-желтого цвета. Легко разлагается [ср. $(\text{Hg}_2^{\text{II}})^{\text{II}}\text{Cl}_2'$].

Иодная ртуть $\text{Hg}^{\text{II}}\text{J}_2$, кирпично-красного цвета получается соединением иода со ртутью или действием иод-ионов на Hg^{II} -ионы.

Выше $116,5^\circ$ переходит в желтую, которая ниже этой температуры снова переходит в красную с выделением тепла. В избытке KJ растворяется с образованием комплексной соли (см. сравнительную таблицу) K_2HgJ_4 .

Иодная ртуть обладает фотоэлектрической проводимостью. 13

Галоидные соли двувалентной ртути в противоположность подавляющему большинству солей плохо диссоциируют: в $0,01\%$ растворе диссоциирует всего 1% . Обладают склонностью к образованию комплексных солей, причем эта склонность достигает максимума у иодных.

Эти данные аналогичны в общих чертах таким же для галоидных соединений меди и, как и там, могут быть объяснены деформацией. Одновалентные ионы обладают меньшей деформирующей способностью, как и следовало ожидать; они и не дают комплексных соединений.

В заключение необходимо остановиться на ртутно- или ртуть-аммонийных соединениях; их можно рассматривать как соединения замещенного иона аммония, в котором два иона водорода замещены ионами ртути.

Так, при действии аммиака на ионы двувалентной ртути выпадает белый преципитат NH_2HgCl ; при действии же гидроксиды аммония на соль одновалентной ртути (чаломель) образуется «черный преципитат» $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$.]

ГЛАВА XVIII

ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Подгруппа: бор, алюминий, галлий, индий, таллий

Сравнительная таблица

	Бор	Алюминий	Галлий	Индий	Таллий
Химический знак	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковый номер	5	13	31	49	81
Атомный вес	10,82	26,97	69,72	114,8	204,39
Уд. вес	1,73 (аморф.)	2,7	5,9	7,25	11,85
Температура плавления	2300°	658°	$29,75^\circ$	154°	302°
Температура кипения	—	с 2000°	2300°	—	1306°
Схема строения атома	$[2 2,1]$	$[2 2,6 2,1]$	$[10 2,6,10 2,1]$	$[28 2,6,10 2,1]$	$[60 2,6,10 2,1]$
Валентность	3 полож. вал.	3 полож. вал.	2, 3 полож. вал.	1, 2, 3 полож. вал.	1, 2 полож. вал.

	Бор	Алюминий	Галлий	Индий	Таллий
Атомный объем	4	10	11,5	16	17
Радиус атома (из атомного объема)	0,93	1,27	1,33	1,49	1,52
Радиус атома (по Гольдшмидту)	—	1,43	1,33	1,57	1,71
Радиус иона M^{3+} (по Гольдшмидту)	(0,2)	0,57	0,62	0,74	1,49 (Tl^{3+}) 1,05 (Tl^{+})

Общая характеристика

Наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий, имеющие наиболее широкое распространение в природе и наиболее важное значение в практическом отношении.

Как показывает строение атомов этой подгруппы, только первые два элемента В и Al имеют электронную оболочку типа благородных газов, остальные же — 18-электронную, что, как было отмечено уже для вторых подгрупп первой и второй группы, ведет к падению металлических свойств. Поэтому и здесь, несмотря на увеличение числа промежуточных электронов и радиуса атомов, нельзя в общем отметить у Ga, In и Tl (в их трехвалентной форме) заметного повышения металлических свойств по сравнению с В и Al.

Бор, как первый элемент группы, обнаруживает относительное падение металлических свойств.

Из сказанного видно, что при наличии в этой группе положительной валентности, равной трем, можно ожидать еще большего падения металлических свойств, чем у элементов второй группы, и наибольшую аналогию можно, пожалуй, провести со второй подгруппой второй группы и с Ве. Более ясно выраженных металлических свойств можно ожидать у элементов этой группы только в одновалентной их форме (см. таблицу).

Что же касается сходства элементов этой группы с соседней четвертой, то его можно изобразить схемой:



Бор, как и углерод, дает кислоту (конечно, более слабую), образует, как и он, ряд водородистых соединений — бороводородов.

При рассмотрении элементов предыдущей группы было указано, что между Be и Al больше сходства, чем между Be и бором, так же и в этой группе сходство между бором и кремнием больше, чем между бором и углеродом (см. дальше).

Для выяснения соотношений между элементами внутри самой группы иона более интересны соотношения гидратов их окисей и комплексных соединений.

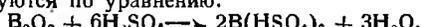
Общая формула гидрата окиси трехвалентной формы $R^{\text{III}}(\text{OH})_3$.

H_3BO_3 — очень слабая кислота, константа диссоциации ее равна $5,5 \times 10^{-10}$ (для H_2SO_4 $K = 4,5 \times 10^{-1}$), степень диссоциации 0,01%. Притяжение иона водорода так велико, что диссоциация идет главным образом по уравнению:



H_2BO_3 в некоторых случаях проявляет свойства основания. Так, при стоянии раствора ангидрида борной кислоты в дымящей серной из него выпадают кристаллы $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$.

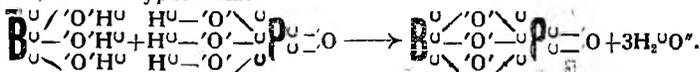
Очевидно, они образуются по уравнению:



т. е. ангидрид борной кислоты взаимодействует с серной кислотой как основание.

Известна также соль бора и фосфорной кислоты: BPO_4 .

Последняя получается кипячением борной кислоты с концентрированной фосфорной, т. е. по уравнению:



Соль эта представляет собою белую трудноплавкую землистую легко улетучивающуюся в пламени массу. Она нерастворима в воде. Влажную лакмусовую бумажку окрашивает в красный цвет вследствие гидролиза.

Увеличение числа промежуточных электронов и радиуса атома у алюминия приводит к повышению металлических свойств. Но его гидроокись также амфотерна. Константа диссоциации ее как кислоты меньше, чем у H_3BO_3 , она равна $6,3 \times 10^{-13}$.

При растворении гидроокиси алюминия в избытке основания образуется соответственная соль алюминиевой кислоты M_3AlO_3 — алюминат.

Здесь, как и у бора, очевидно, при деформации иона кислорода происходит отталкивание ионов водорода (ср. с цинком). Два иона водорода могут при этом уйти, уведя с собой один ион кислорода; тогда образуется кислота с меньшим содержанием воды — метакислота: $\text{H}^{\text{u}}\text{BO}_2$, $\text{H}^{\text{u}}\text{AlO}_2$.

Кислота с минимальным содержанием воды называется метакислотой. В противоположность ей, кислота с наибольшим содержанием воды ортокислотой.

Такими в данном случае будут H_3BO_3 и H_3AlO_3 .

Соответственные гидроокиси галлия, индия и таллия также являются амфотерными электролитами.

Что же касается гидратов окисей этих металлов низшей валентности, то $\text{In}^{\text{u}}\text{O}^{\text{u}}$ обнаруживает ряд свойств, аналогичных окисям одновалентных меди, ртути и золота.

Очень большое число промежуточных электронов у Tl приводит к увеличению металлической природы, что сказывается в образовании гидроокиси $\text{Tl}^{\text{u}}\text{OH}$, растворимой хорошо в воде, с резко выраженной щелочной реакцией и рядом других свойств, аналогичных гидроокисям щелочных металлов.

В других отношениях, например, в смысле меньшей, чем у щелочных металлов, растворимости солей одновалентного таллия, он скорее приближается к серебру и другим подобным элементам.

Было указано на существование орто- и метаборной кислот. Интересна особенность бора давать еще более сложные анионы. Так, известны соли тетраборной кислоты, например: бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующаяся с десятью H_2O . Тетраборная кислота получается путем отнятия пяти молекул воды от четырех молекул ортоборной кислоты. Известны еще более сложные кислоты бора, в анион которых входит до 12 его атомов.

Аналогичное явление наблюдается и у сходного с бором кремния.

Образование таких сложных анионов зависит, вероятно, так же как и обычных комплексных анионов, от деформирующей способности иона бора, обусловленной достаточно большим числом его зарядов и очень малым радиусом.

Бор образует и настоящие комплексные анионы; например, известна борфтористоводородная кислота:

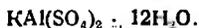


Все это, вместе взятое, указывает на достаточно хорошо выраженную металлоидную природу бора. Но его способность образовывать соли с серной и фосфорной кислотами указывает на существование в нем и металлических свойств.

На это же указывает и способность галоидных соединений бора образовывать комплексы, в которых бор входит в состав сложного катиона. Например,

$[\text{B}(\text{NH}_3)_3]^{\oplus}\text{Cl}_3^{\ominus}$ и ряд других, но такие соединения очень непрочны, например, только что указанное разлагается уже при 0° , выделяя аммиак.

Алюминий, благодаря более определенно выраженной металлической природе, не дает *сложных* кислородных анионов (ион кислорода менее деформирован), но дает ряд двойных солей, из которых наиболее интересными являются квасцы. Квасцами вообще называют ряд изоморфных двойных солей, кристаллизующихся в правильных октаэдрах с одинаковым числом молекул кристаллизационной воды. Примером могут служить калиевые квасцы:



Можно принять, что во всех этих двойных солях имеется комплексный анион $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^{\ominus}$, который чрезвычайно легко, однако, распадается в растворе на свои ионы. Галоидные соединения алюминия также дают ряд двойных солей со щелочными металлами. Например,



Как и бор, алюминий дает ряд комплексных катионов с аммиаком. В соответствии с более чем у бора выраженной металлической природой $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{\oplus}\text{Cl}_3^{\ominus}$ только при 180° переходит, теряя NH_3 , в комплекс с 5NH_3 .

Алюминий встречается в растворе как свободный катион металла Al^{\oplus} .

Галлий и индий образуют, как и алюминий, квасцы, изоморфные с алюминиевыми.

Таллий дает довольно устойчивые комплексные соли, например $\text{M}^{\oplus}\text{TiCl}_4^{\ominus}$. Существует также кислота $\text{H}^{\oplus}\text{TiCl}_4^{\ominus}$, вполне аналогичная таковой же золота $\text{H}^{\oplus}\text{AuCl}_4^{\ominus}$ [ср. $\text{Au}(\text{OH})_3$ и $\text{Ti}(\text{OH})_3$].

Интересны комплексные соединения таллия, где ярко обнаруживается зависимость свойств элементов от валентности, например, $\text{Tl}^{\oplus}(\text{Tl}^{\oplus}\text{Cl}_4)^{\ominus}$, в которых одновалентный ион таллия существует как катион, а трехвалентный входит в состав комплексного аниона.

Tl^{\oplus} -ион напоминает катионы щелочных металлов.

Из всего сказанного видно, что все элементы данной группы представляют собой переходные элементы, обнаруживающие свойства как металлов, так и металлоидов.

Это определяется для бора и алюминия тремя зарядами иона и относительно малым радиусом, а для галлия, индия и таллия 18-электронной оболочкой, очевидно, компенсирующей то нарастание металлических свойств, которое могло бы здесь быть вследствие увеличения числа промежуточных электронов и радиусов ионов.

Бор (В)

В природе бор встречается в виде кислородных соединений.

В Тоскане борная кислота находится в выделяющемся из fumaroll водяном паре. Ее получают выпариванием водных растворов теплотой вулканического пара. Теперь только небольшая часть борной кислоты (3%₁₀) добывается таким путем, главная же масса добывается в Калифорнии, где имеются громадные озера, содержащие ее соли, в Неваде и Малой Азии, где найдены минералы: пандермит и $B_4O_7 \cdot nH_2O$, Colemanit $Ca_2B_2O_{11} \cdot nH_2O$ (соль кислоты $H_4B_2O_{11}$, см. дальше) Сзв Чили, где существуют большие залежи борнатрокальцита:

$Na_2Ca_2B_10O_{21} \cdot 18H_2O$ (соль кислоты $H_4B_{10}O_{21}$, см. дальше).

В небольшом количестве борная кислота находится в фруктах, ягодах и некоторых других растениях.

Получение и свойства бора

Аморфный бор — порошок цвета от светлокоричневого до черного. Получается накаливанием борного ангидрида B_2O_3 с натрием, калием, магнием и алюминием.

Технически получают В электролизом расплавленных солей борных кислот, причем на угольном аноде выделяется B_2O_3 , который восстанавливается тут же углем до бора.

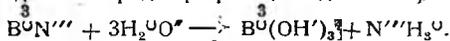
Аморфный бор проводит электрический ток, но очень плохо.

Он горит на воздухе при 700°; в кислороде горит блестящим зеленого цвета пламенем.

Бор соединяется с очень большим числом элементов, причем лучше с металлоидами, чем с металлами. С резко выраженными металлоидами, галоидами, он дает соответственные соединения, в которых он является катионом, галоиды же — анионами.

В соединении же с азотом, если принимать данные рентгенографического анализа для нитрида алюминия, AlN, надо было бы принять и для нитрида бора еще в большей мере неполярную связь. Однако характер химических процессов скорее говорит за то, что в обоих случаях надо принимать связь полярную, но не так резко выраженную.

При действии воды на нитрид бора реакция идет как при гидролизе:



Аналогично процесс идет и для $Al^{\text{III}}N^{\text{III}}$.

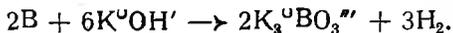
Нитрид можно рассматривать как солеобразное соединение, производное аммиака, водородные ионы которого замещены катионом бора.

Тогда процесс действия воды, принимая во внимание продукты реакции, является процессом гидролиза соли. Подобные же процессы имеют место и при действии воды на карбид алюминия Al_4C_3 , карбид кальция $Ca^{II}(C_2)$ и т. д. (см. об этом при углеводе).

Нитрид бора в небольших количествах получается при горении бора на воздухе, лучше при 1230°.

Кристаллический бор дает те же реакции, но менее энергично. Все сказанное отмечает опять таки наличие металлических свойств бора.

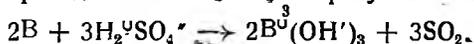
Обе модификации бора реагируют с расплавленным едким кали, давая соль борной кислоты и водород:



Al и Zn реагируют аналогично со щелочами, разница заключается в том, что процессы эти проходят в растворе.

Кремний, как и бор, реагирует по аналогичному уравнению с расплавленной щелочью.

Бор окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, причем при действии $H_2^{10}SO_4$ образуется борная кислота:



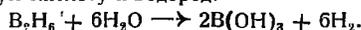
Действие кислот на бор роднит бор с углеродом.

Кристаллический бор получается при охлаждении его раствора в расплавленном алюминии, причем алюминий растворяют расплавленной щелочью.

Имеет вид прозрачных желтых кристаллов.

Бороводороды. Бороводороды в отличие от углеводородов не находятся в природе, а получают искусственно.

Бороводороды по своим свойствам более сходны с кремневодородами, чем с углеводородами. Так, водородистый кремний (SiH_4 — газ) получают действием соляной кислоты на кремнистый магний. Точно также и бороводороды получают действием соляной кислоты на соединения бора с магнием, в то время как метан, например, получают действием просто воды на карбид алюминия — соединение алюминия с углеродом. Далее, углеводороды — мало способные к реакциям вещества, в то время как кремневодороды и бороводороды очень реакционно-способны. Они сами по себе возгораются на воздухе, переходя в кислородные соединения и воду. Поэтому в природе они не встречаются, тогда как углеводороды встречаются в природе в больших количествах. Такие углеводороды как метан CH_4 и этан C_2H_6 не вступают во взаимодействие ни с водой, ни с соляной кислотой. Бороводороды и кремневодороды легко реагируют с этими веществами. Например, B_2H_6 дает с водой борную кислоту и водород:

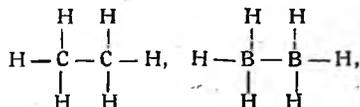


Таким образом, сходство бороводородов с углеводородами ограничивается сходством по формулам и по агрегатному состоянию.

Как мы увидим дальше (см. кремний и кремневодороды), весьма вероятным является присутствие в молекулах кремневодородов отрицательных ионов водорода. Большое сходство по химическим свойствам между ними и бороводородами делает вероятным существование и в молекулах бороводородов отрицательных ионов водорода. Положение бора в третьей группе, близкой к группам настоящих металлов, подкрепляет это предположение. Водородистые соединения металлов (натрия, кальция) также легко реагируют с водой с образованием гидроокисей и выделением водорода. Присутствие отрицательного иона водорода в водородистых соединениях металлов объясняет легкость выделения водорода при соприкосновении этих соединений с водой (см. при кремневодородах).

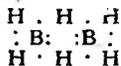
Простейшему бороводороду B_2H_6 отвечают этан C_2H_6 и кремнеэтан Si_2H_6 . Существуют другие бороводороды: B_4H_{10} , B_5H_9 , B_8H_{10} , $B_{10}H_{14}$ и т. д.

Аналогичный состав B_2H_6 , Si_2H_6 и C_2H_6 как будто подсказывает заключение, что B_2H_6 обладает строением, аналогичным строению двух остальных:



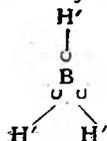
т. е. что бор здесь является четырехвалентным. Положение бора в третьей группе периодической системы и строение его атома, отвечающее этому положению, не дают никаких оснований предполагать, что атом бора может проявлять себя как четырехвалентный. Поэтому из всех предложенных формул строения бороводоро-

дов следует считать наиболее вероятными те типы этих формул, которые даны Льюисом, например, для B_2H_4 :



По Льюису пара электронов равняется одной черточке обычных формул строения. Поэтому ясно, что в такой формуле сохраняется трехвалентность бора. Это очень остроумное решение вопроса. Но остается непонятным, почему нет среди кремневодородов аналогично построенных молекул.

Если мы представим себе, что молекулы бороводородов полярны, например, так, что в них бор является положительным ионом, а водород отрицательным, то ороводороды можно и следует рассматривать как аналоги комплексных ионов. Молекула BH_3

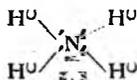


подобно молекуле аммиака может притянуть еще один ион водорода

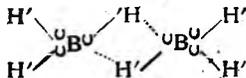
(см. комплексные соли). Положительный ион бора обладает очень малым радиусом. Поэтому он будет притягивать к себе очень легко еще один отрицательный ион водорода. Если бы в молекуле BH_3 были отрицательный ион бора и положительные ионы водорода, то она легко образовывала бы BH_4Cl , — соединение, аналогичное хлористому аммиону. Точно также, если бы эта молекула обладала неполярным строением, какое придает молекулам бороводородов Льюис, она могла бы образовать такое соединение. Неспособность давать подобные соединения также говорит в пользу предположения о существовании в молекулах бороводородов отрицательных ионов водорода.

В виду всего сказанного молекулы BH_3 должны при встрече притягивать друг друга. Каждый из ионов бора будет тянуть к себе ионы водорода другой молекулы. В результате образуется удвоенная молекула, молекула B_2H_6 , образованная по типу образования комплексных ионов (см. комплексные ионы).

Если мы для ясности будем соединять лишние, притягиваемые при образовании комплексного соединения, ионы с центральным ионом пунктиром, то ион аммония изобразится так:



Аналогично этому молекула B_2H_6 ; как молекула комплексного соединения, должна изображаться:



SiH_4 не дает подобных комплексных кремневодородов. вероятно потому, что положительный ион кремния должен обладать гораздо большим радиусом, чем таковой же ион бора. Положительный ион кремния образует комплексные ионы только с резко выраженными отрицательными ионами, как, например, с ионом фтора.

Формулами, подобными приведенной, могут быть изображены и другие бороводороды. Формулы, данные Льюисом, также, по существу, являются формулами молекул комплексного типа.

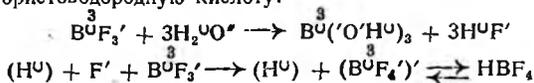
Ни формулы Льюиса, ни предлагаемые нами не могут считаться установленными. Но во всяком случае они, нам кажется, более правдоподобны, чем формулы с четырех- и даже пятивалентным бором, даваемые некоторыми авторами

Галоидные соединения бора

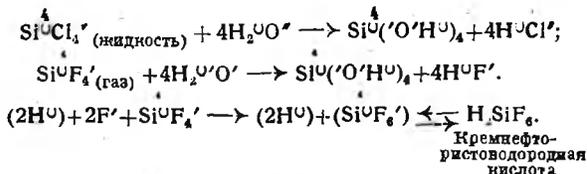
B^3F_3 — газ, B^3Cl_3 и B^3Br_3 — жидкости и B^3J_3 — твердое кристаллическое вещество.

Все они при действии воды дают борную $B(OH)_3$ и соответствующую галоидоводородную кислоту.

В случае фтористого бора образующийся фтористый водород соединяется с BF_3 в борфтористоводородную кислоту:

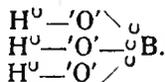


Эти реакции галоидных соединений бора указывают на большое сходство его с кремнием:

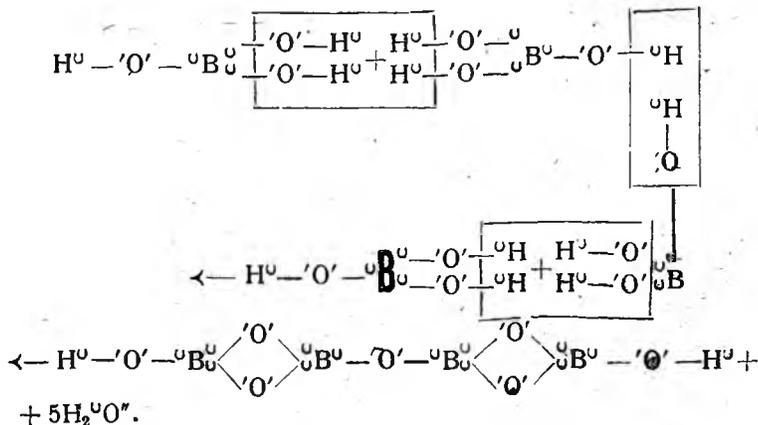


Кислоты бора и их соли

Борная кислота, известная в общежитии, есть ортоборная кислота:



Она выкристаллизовывается из раствора в виде белых прозрачных гибких пластинок. При нагревании до 100° теряет молекулу воды, переходя в метаборную $H^u - O' - B^u_2O$, а при 140° при дальнейшей потере воды переходит в тетраборную, $H_2^u B_4O_7$, стекловидную хрупкую массу:

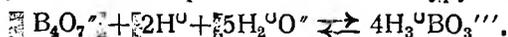


При еще большем нагревании переходит в ангидрид борной кислоты B_2O_3 — прозрачную стекловидную массу, которая, поглощая воду, снова медленно переходит в борную кислоту.

Соли ортоборной кислоты почти неизвестны.

Соли же метаборной и пирокислот (тетраборной) известны в большом количестве. Из последних легко получить борную кислоту действием на них более сильной кислоты: серной или соляной.

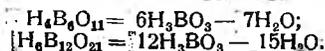
Например, действием серной кислоты на буру:



Реакция идет почти до конца, так как борная кислота очень мало растворима (в литре воды при 20° растворяется 39,92 г, при 102° — 291,16 г).

В начале главы о боре указан ряд солей, из которых можно получить борную кислоту.

Это соли полиборных кислот:



Способность образовывать поликислоты сближает бор с кремнием (в поликислотах см. при последнем).

Выше была указана степень диссоциации ортоборной кислоты (0,01%), еще более слабая, чем угольной (степень диссоциации — 0,17%). Лакмус окрашивает раствор H_3BO_3 в цвет красного вина. Особенностью ее является действие на куркумовую бумажку. Желтая бумажка, смоченная водой, окрашивается в бурый цвет, смоченная же раствором борной кислоты, подкисленной соляной, окрашивается в розовый.

Распознается еще она по зеленому окрашиванию пламени.

Борная кислота и бура применяются в медицине как дезинфицирующие вещества.

Бура, соль тетраборной кислоты, в продаже существует как кристаллогидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в виде больших прозрачных кристаллов (она выкристаллизовывается из раствора при 27°, при 56° выделяется пятиводный кристаллогидрат).

Искусственно ее можно получить действием соды на раствор серной кислоты.

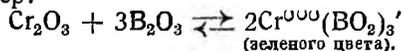
Бура служит для производства эмалей, глазури, оптического стекла и т. д.

Это применение вытекает из некоторых ее свойств.

Так, при сплавлении бура теряет часть воды и переходит в соль метаборной кислоты и B_2O_3 :



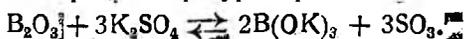
При сплавлении с ней некоторых окисей металлов последние в ней растворяются, образуя с B_2O_3 характерно окрашенные соли (стекло), например:



Этим пользуются и при анализе, употребляя ее в виде шарика (перла), а также при паянии, очищая поверхность металла от окислов, которые растворяются в буре.

Здесь образуется соль из двух окислов, причем B_2O_3 играет роль кислотного окисла.

Как нелетучий окисел, B_2O_3 может вытеснять из солей более сильные кислоты при температуре красного $\frac{1}{2}$ каления. Например:

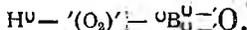


Существование же солей $B^{III}(HSO_4)_3$ и некоторых других указывает и на основные свойства борной кислоты (см. выше).

B_2O_3 — амфотерный окисел

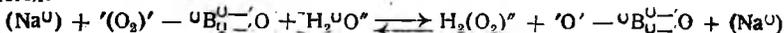
Надборная кислота

Известны соли этой кислоты. Как и другие надкислоты, надборная представляет собой смешанную ангидрокислоту (см. при надсерных кислотах). Строение ее молекулы:



Наиболее прочной является ее натриевая соль (Perborol) $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, кристаллизующаяся с четырьмя молекулами воды. Является превосходным дезинфицирующим средством. По опытам, произведенным в 1898 г. в клиниках Новороссийского университета, раны, посыпанные порошком этой соли, все время находятся в совершенно чистом состоянии.

Соль эта мало растворима в воде (1 г в 100 г воды) и в водном растворе разлагается:



на перекись водорода и соль мегаборной кислоты. Такой раствор также прекрасное дезинфицирующее средство.

Карбид бора. Существует два: B_2C_2 и B_6C . Второй карбид бора получается прямым соединением бора и углерода в электрической печи. Это очень устойчивое вещество. Оно так тверд, что полирует алмаз.

Алюминий (Al)

Алюминий встречается в природе только в виде своих соединений. Он является одним из самых распространенных в природе элементов, уступая в этом отношении только кремнию и кислороду. $\frac{1}{12}$ часть земной поверхности состоит из алюминия.

Оксид алюминия Al_2O_3 — глинозем — встречается в виде корунда. Прозрачные и окрашенные экземпляры ее являются драгоценными камнями, как, например, рубин и сапфир.

Al_2O_3 с примесью окиси железа называется наждаком.

Кроме безводной окиси алюминия, известен ряд ее гидратов, находящихся в природе в виде минералов: $Al(OH)_3$ — гибсит,

$H^+Al^3+(O_2)^-$ — диаспор и $Al_2^3+O^-(O'H^+)_4$ — боксит. Впрочем, последний считают иногда состоящим из смеси первых двух. Боксит очень важный в технике минерал. Гибсит является ортоалюминиевой кислотой, а диаспор — метаалюминиевой.

В природе встречается ряд минералов, представляющих собой соли метаалюминиевой кислоты: алюминаты: шпинель $Mg^{II}(AlO_2)_2$, хризоберил $Be^{II}(AlO_2)_2$.

Бирюза представляет собой фосфат алюминия с примесью соединений меди и железа.

В техническом отношении большое значение имеет комплексное соединение алюминия — криолит $\text{Na}_3\text{U}(\text{Al}^3\text{F}_6)'''$.

Алюминий входит в состав минералов — силикатов (солей кремневой кислоты), например: полевого шпата, глины и многих других (подробно см. при кремнии — силикаты).

Получение металлического алюминия и сплавы его

Получают металл электролизом окиси алюминия, растворенной в расплавленном криолите.

Электролиз производят в прямоугольном железном ящике, стенки которого служат катодом. Ящик этот выложен угольными пластинами. Сверху вниз в ящик спускаются 8 — 12 угольных анодов в виде кубов.

Выделяющийся при электролизе окиси алюминия кислород соединяется с углем, давая CO , окись углерода.

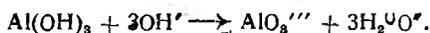
Электрическое сопротивление при прохождении тока так велико, что развивающегося тепла достаточно для плавления; внешнего нагрева не производят.

Процесс идет непрерывно, так как в электролитическую ванну все время подается свежий глинозем.

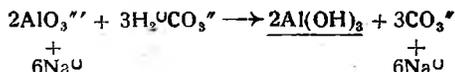
Температура плавления алюминия 658° , ниже температуры плавления криолита (около 1000°); алюминий собирается на дне ванны и от времени до времени выпускается оттуда.

Употребляющийся для этой цели боксит предварительно очищается от примесей: окиси железа и кремнезема.

Боксит обжигается (для перехода примеси: закиси железа в окись), затем под давлением нагревается с раствором едкого натра или спекается с содой:



Из полученного раствора алюмината осаждается пропусканием CO_2 чистая гидроокись:



Вытеснение здесь происходит потому, что угольная кислота сильнее алюминиевой. Полученная сода снова идет в работу. Гидроокись алюминия высушивается, прокаливается, и только тогда чистая Al_2O_3 идет в производство.

По способу Байера, прямо при стоянии раствора алюмината, благодаря гидролизу выделяется гидроокись алюминия, часто до 70% , особенно если предварительно прибавлена гидроокись и раствор взбалтывается.

Способ Байера применим только к хорошим сортам бокситов. Бокситы же СССР характеризуются относительно малым содержанием окиси алюминия — около $41,96\%$ и большим содержанием окиси железа ($15,92\%$) и кремнезема ($10,67\%$). Между тем лучшие сорта бокситов, французские, содержат $76,4\%$ окиси алюминия, окиси железа — $4,8\%$ и кремнезема — $0,80\%$.

Главные месторождения бокситов в СССР: Тихвинское, Алапаевское (Урал). Методы получения окиси алюминия из наших бокситов были разработаны Институтом прикладной химии в Ленинграде.

В дореволюционной России алюминиевой промышленности не было. В 1932 г. был получен первый советский алюминий на Волховском алюминиевом комбинате и в 1933 г. на Днепровском алюминиевом комбинате, построенных на базе Волховстроя и Днепростроя.

На Волховском алюминиевом комбинате применяется метод Мюллер — Яковкина. Боксит смешивают с содой и мелом. Смесь спекают во вращающихся печах при температуре в 1000° . Сплав обрабатывают слабым раствором соды, при этом образуется алюминат натрия. В осадок (красный шлам) переходят

соединения железа и часть соединений кремния. Путем дальнейших операций освобождаются полностью от соединений кремния. Аллюминат натрия обрабатывают углекислым газом. Образуется гидрат окиси алюминия и сода. Гидрат окиси алюминия прокаливают для получения окиси алюминия, а сода идет в следующий цикл.

На Днепровском алюминиевом комбинате применяется метод Кузнецова—Жуковского. Боксит спекают с углекислым барием, железными стружками и некоторым количеством антрацита. Полученный сплав подвергают плавке в электрических печах. При этом более легкий аллюминат бария всплывает наверх, а более тяжелое соединение железа с кремнием, ферросилиций, оседает на дно. Аллюминат бария дальше подвергают такой же обработке, как и в методе Мюллер—Яковкина. Ферросилиций используется в металлургии.

Ввиду громадной потребности в алюминии, плохого качества наших бокситов и относительной ограниченности их запасов ищутся иные источники сырья для алюминиевой промышленности.

Так, разработано несколько способов использования глин, запасы которых у нас огромны. Это способы Фокина—Россея, где побочным продуктом является сернокислый аммоний (очень ценное удобрение), Казарановского, Шматько и некоторых других.

Далее, загликские (Азербайджан) алуниты $K_2SO_4 \cdot 3Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, запасы которых исчисляются в 78 244 075 т, могут служить мощным источником сырья. Имеются и другие источники сырья, хибинские нефелины и ряд иных.

Аллюминий употребляется как восстановитель для получения металлов из окислов (см. аллюминотермия). Большое применение имеет для сплавов.

Важнейшие сплавы: магналий с 8 — 10% магнезия, аллюминиевые бронзы (медь с 5 — 10% аллюминия).

В автомобильном и аэропланном производстве употребляется сплав дураллюминий, твердый аллюминий; кроме Al, там содержится магнезий (2—4%), медь (4%) и небольшие количества других металлов (Fe, Mn и другие).

Еще лучше кольчугаллюминий (на заводе в Москве), в котором медь заменена никелем.

Аллюминий применяется в авиации, в автомобильной промышленности, в трамвайном и железнодорожном транспорте, в военном судостроении, в станко- и машиностроении, в электротехнике, химической промышленности, в пищевой (консервной и др.), производстве посуды, мебели и т. д.

Потребность в алюминии на конец второго пятилетия определена в пределах 200—300 тыс. т.

Свойства аллюминия

Аллюминий при обыкновенных условиях на воду не действует. Интересен однако следующий факт. Если амальгамировать аллюминий действием сулемы на его стружки, промыть спиртом и эфиром, тогда и при обыкновенной температуре при действии на воду образуется гидроксид аллюминия.

Кислоты на аллюминий действуют различно. Так, в сущности, одна соляная кислота реагирует с ним нормально с выделением водорода.

Разбавленная серная действует медленно, концентрированная — гораздо лучше с выделением SO_2 (см. медь, серебро, ртуть, бор и другие).

При обыкновенной температуре ни разбавленная, ни концентрированная азотная кислота на алюминий не действует. Только при кипячении наступает сильная реакция с выделением окислов азота.

Разбавленные органические кислоты, например, уксусная и лимонная, заметно реагируют только около 100°.

Возможно, что незначительное действие вышеуказанных разбавленных кислот зависит от гидролиза получающихся солей, образующаяся пленка гидроокиси препятствует дальнейшему действию кислоты.

Сильные щелочи растворяют алюминий с образованием алюминатов и выделением водорода.

Так как слабые органические кислоты слабо действуют на алюминий, его употребляют для выделки посуды.

Алюминий при обыкновенной температуре медленно окисляется; образующаяся пленка защищает его от дальнейшего окисления. Энергичное окисление при высоких температурах делает удобным применение его в металлургии.

При нагревании алюминий соединяется с галоидами и азотом.

Нитрид алюминия, AlN (см. выше о строении его и характере соединения) применяется для получения аммиака (см. при аммиаке).

Оксид алюминия (глинозем)

К сказанному раньше надо прибавить еще некоторые данные. Al_2O_3 в воде нерастворима. Отношение к кислотам зависит от модификации. Модификаций две: аморфная и кристаллическая. Аморфная — в разбавленных кислотах растворяется с трудом, в концентрированных — легко. Сильное прокаливание сильно понижает растворимость.

Кристаллическая — в кислотах нерастворима:

Глинозем углем не восстанавливается. Только в электрической печи при температуре, при которой и оксид алюминия и уголь переходят в газообразное состояние, идет процесс восстановления, при этом уголь является карбидом алюминия Al_4C_3 .

При действии угля и окиси кальция на Al_2O_3 при 3 000 — 4 000° также идет восстановление, причем здесь как промежуточный продукт образуется карбид кальция, который затем действует на Al_2O_3 с выделением алюминия:



орунд — чистый глинозем; по твердости приближается к алмазу. Поэтому его употребляют для полировки и шлифовки стекла, металлов и т. п., а также как материал для некоторых частей весов, часов, где требуется малое трение.

В наждаке см. выше.

Драгоценные камни: рубин и сапфир представляют оксид алюминия с примесью соединений хрома для первого и алюмината кобальта для второго.

В настоящее время их готовят искусственно сплавлением окиси алюминия со следами окиси хрома для рубина и окиси железа и титана — для сапфира.

Соли алюминия

Большое техническое применение имеют серноалюминиевая соль и квасцы. Сульфат алюминия получается действием серной кислоты на гидроокись алюминия или чистую глину, каолин (см. при кремнии).

Соль выкристалливывается в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, образуя агрегат листочков.

Эта соль употребляется для «проклеивания» бумаги, чтобы не расплывались на ней чернила.

Сульфат алюминия, квасцы и уксуснокислый алюминий и другие соли его употребляются как протрава при крашении (о квасцах см. в общей характеристике).

Как и в случае проклейки, действие солей как протрав основано на гидролизе этих солей.

Обыкновенные квасцы получают действием раствора сульфата калия на сульфат алюминия.

Такие квасцы употребляют для изготовления несгораемых тканей. Кристаллы пронизывают ткань и при повышении температуры плавятся в массу, которая защищает таким образом ее от доступа кислорода.

При более сильном прокаливании квасцы теряют воду и некоторое количество SO_2 , давая слабоосновную безводную соль, «ожженные квасцы», которая, как и обыкновенные, применяется в медицине.

Из обыкновенных алюминиевых квасцов действием на них гидроокиси алюминия — натрия или соды — получают основную соль «нейтральные квасцы» $\text{K}^{\text{O}}\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_2$. Раствор таких квасцов реагирует нейтрально.

Эти квасцы преимущественно применяют в качестве протравы при крашении, так как они легко выделяют гидроокись алюминия.

Один из способов крашения основан на соединении краски с веществом, называемым протравой, в данном случае основной протравой $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

В случае краски, представляющей собой кислоту, как ализарин, например, протрава берется основная, т. е. здесь имеет несомненно место и химический процесс соединения кислоты и основания. Имеет значение и то, что гидроокись алюминия, как коллоид (см. коллоиды), имеет большую поверхность, поэтому в большой степени происходит адсорбция краски.

Применяют в качестве протрав и другие коллоидальные гидраты окисей: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и т. д., причем, конечно, окраска получается иная. Так, при ализарине, если взять $\text{Al}(\text{OH})_3$, окраска яркокрасная, в случае же $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — фиолетовая.

Кроме «нейтральных квасцов», в качестве протрав употребляют сульфат алюминия, алюминат натрия и ацетат алюминия. Все эти соли гидролизуются и выделяют гидроокись алюминия.

ГЛАВА XIX

ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Группа азота: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут

Сравнительная таблица

	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Химический знак	N	P	As	Sb	Bi
Порядковый номер	7	15	33	51	83
Атомный вес	14,008	31,02	74,96	121,76	209

	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Состояние при обыкновенной температуре	Газ	Твердые вещества			
Цвет при обыкновенной температуре	Бесцветный	Белый, красный, фиолет., черный	Серый блестящий, желтый и черный	Серебристо-белая	Серебристо-белый с розовым отливом
Уд. вес	0,879 (жидкий)	1,82—2,7	4,69—5,73	6,69	9,3
Температура плавления	—210,1°	44° бел.	817° (давл.)	630°	271°
Температура кипения	—195,7°	280,5°	630° (сублим.)	1440°	∞ 1500°
Схемы атомов	$\boxed{2 2,3}$	$\boxed{2 2,6 2,3}$	$\boxed{10 2,6,10 2,3}$	$\boxed{28 2,6,10 2,3}$	$\boxed{60 2,6,10 2,3}$
Отриц. валентность	3	3	3	3	3
Максим. положит. валентность	5	5	5	5	5
Атомный объем		В среднем около 13,5		18	20,5
Радиус атома из ат. объема А	0,7 ¹	В среднем около 1,41		1,55	1,62
Прочность водородистых соединений RH_3	Разлагается при действ. электрических искр, а также при сильном нагревании	Легко разлагается при нагревании	Еще легче	Еще легче	Очень непрочен

¹ По Гольдшмидту.

	Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
Способность образовывать ионы ($R''''H_4^{\nu}$) ⁰	Хорошо выражена	Менее резко выражена	Менее резко выражена	Отсутствует	
Химическая природа окислов типа R_2O_3 и R_2O_5	Ангидриды кислот	То же	As_2O_3 проявляет и слабо основные	Sb_2O_3 преимущественно основной. Sb_2O_5 кислотный окисел	Bi_2O_3 основной. Окислу Bi_2O_5 отвечает очень слабая метависмутотная кислота
Химическая природа элемента	Металлоиды		Металлоид. Внешний вид одной из модификаций и некоторые свойства соединений указывают на присутствие и металлических свойств	По внешнему виду и свойствам трехокси — металл. По другим свойствам и свойствам пятиокси — металлоид; металлометаллоид	Металл. Металлоидо-металл

Схемы атомов азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута, в связи с величинами радиусов их атомов, указывают на увеличение способности отдавать электроны и на уменьшение способности их воспринимать по мере увеличения атомного веса.

Это в общем подтверждается уменьшением в этом направлении прочности водородистых соединений типа RH_3 .

Хотя надо отметить, что прочность соединения определяется не только способностью к отдаче и восприятию электронов. Это будет понятно на примере кислородных соединений.

Атомы, положим, фосфора, отдали свои электроны ионам кислорода. Полученные ионы соединились в молекулу окисла фосфора. Прочность этой молекулы измеряется работой разрыва ее на атомы.

Величина работы разрыва определяется не только величиной радиусов ионов и их способностью превращаться в атомы, давая или воспринимая электроны, но и в значительной мере величиной деформации электронных орбит отрицательных ионов.

Положительный пятивалентный ион азота N^{V} , входящий в состав $N^{\text{V}}_2O_5$, с пятью положительными зарядами и очень малым радиусом — 0,1—0,2 ангстрема обладает большой деформирующей способностью.

Мы знаем, что значительная деформирующая способность шестизарядного положительного иона серы вызывает значительную деформацию ионов кислорода, влекущую за собой укрепление электронных орбит и относительную прочность иона SO_4 и ангидрида SO_3 .

Радиус иона азота N^{V} (0,1 — 0,2) меньше радиуса иона S^{VI} (0,34).

Поэтому деформация электронных оболочек ионов кислорода в N_2O_5 будет больше, чем в SO_3 . А это может повлечь за собой, вместо укрепления электронных орбит, их нестойкость и нестойкость соединения, что и наблюдается на деле для N_2O_5 . Здесь эта нестойкость еще усиливается малым стремлением атома азота к отдаче своих валентных электронов, зависящим от малого радиуса атома (0,7)⁽¹⁾ и отсутствия промежуточных электронов (если не считать пары гелиевых).

Атом фосфора уже обладает достаточным числом промежуточных электронов, а потому и гораздо большим стремлением к их отдаче, чем атом азота; и, действительно, величина работы отрыва его первого валентного электрона (248) немногим больше таковых же величин для металлов цинка (215) и кадмия (205). Радиус иона P^{V} (0,35)⁽¹⁾ больше радиуса иона азота (как и радиус иона S^{VI}). Поэтому, в P_2O_5 деформация электронных оболочек ионов кислорода должна быть меньше, чем в N_2O_5 , и P_2O_5 должна быть прочнее, чем N_2O_5 .

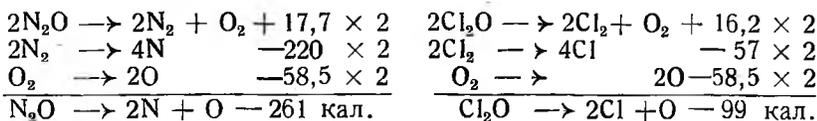
Ион мышьяка As^{V} , с одной стороны, должен обладать радиусом большим, чем P^{V} , с другой — он обладает 18-электронной оболочкой и, следовательно, сильно выраженной деформирующей способностью.

Преобладание этой последней должно вызвать несколько более сильную деформацию ионов кислорода в As_2O_5 и, как результат этого, меньшую прочность (по сравнению с P_2O_5). И действительно, As_2O_5 , превращаясь в пары при сильном нагревании, разлагается на As_2O_3 и O_2 , что не наблюдается у P_2O_5 .

Из сказанного видно, что к вопросу о прочности надо подходить с осторожностью за исключением тех, конечно, случаев, когда известна работа разрыва молекул на атомы, дающая ее «истинную» прочность.

Здесь следует указать, что величиной теплоты образования из молекул нельзя измерять прочность. Так, например, теплоты образования $N_2O = -17,7$ и $Cl_2O = -16,2$ кал. указывают на почти одинаковую непрочность молекул N_2O и Cl_2O .

Но вычисление работы разрыва на атомы:



показывает, что N_2O почти втрое прочнее. Но, так как после разрыва на атомы происходит соединение атомов азота, хлора и кислорода в их молекулы, причем у азота выделение энергии в четыре раза больше, чем у хлора (220 и 57), то и получается почти одинаковое выделение энергии при образовании молекул азота и кислорода из N_2O и Cl_2 и O_2 из Cl_2O .

Однако большое поглощение энергии при образовании какого-либо соединения в общем обычно указывает на его малую прочность

(1) Величины радиусов по Гольшмидту.

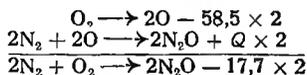
при обычных условиях давления и температуры. И молекулы окислов азота, как очень непрочные, образуются из молекул своих элементов в общем с поглощением энергии, иногда очень значительным:

Теплоты образования газообразных молекул окислов азота из молекул азота и кислорода б. кал.	Работы разрыва на атомы молекул окислов азота, считая на 1 граммом N кал (¹)	Работы отрыва одного атома кислорода от молекул окислов азота б. кал.
N ₂ O -17,7	$\frac{N_2O}{2}$ 130,5	41
NO -20,9	NO 147	147
NO ₂ - 4,1	NO ₂ 219	72
N ₂ O ₅ - 1,2	$\frac{N_2O_5}{2}$ 256	74

Приведенные здесь работы разрыва на атомы дают *сравнительную прочность* окислов азота по отношению к разрыву их молекул на составляющие их атомы.

Что касается работ отрыва одного атома кислорода от молекул окислов азота, то они рассчитаны следующим образом.

Для N₂O, исходя из предположения, что в этой молекуле соединены друг с другом положительный молекул-ион азота (N₂)⁺⁺ с отрицательным ионом кислорода: (N₂)⁺⁺O⁻ и что, следовательно, при образовании этой молекулы не происходит распада молекулы азота на атомы:

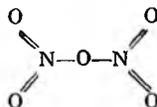


Отсюда: $Q - 58,5 = -17,7$ и $Q = 41$, т. е. теплота образования молекулы N₂O из молекулы азота и атома кислорода $N_2 + O \rightarrow N_2O + 41$ равна 41 б. кал.

Отсюда работа отрыва атома кислорода от молекулы закиси азота равна 41 б. кал.

Для молекулы NO₂ расчет сделан путем вычета из работы разрыва NO₂ на атомы работы разрыва NO на атомы: $219 - 147 = 72$.

Для молекулы N₂O₅ — исходя из следующего рассуждения. Строение этой молекулы:

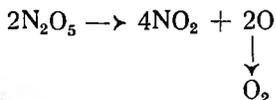


Вычитая из работы разрыва этой молекулы на атомы: $256 \times 2 = 512$ удвоенную работу разрыва на атомы группы NO₂: $219 \times 2 = 438$, получаем $512 - 438 = = 74$, — работу отрыва среднего атома кислорода.

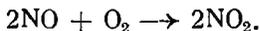
Данные работ отрыва атома кислорода отвечают химическим отношениям окислов азота. Так, N₂O₅ легко распадается, отделяя как раз

(¹) При расчетах работ разрыва на атомы и работ отрыва одного атома кислорода работа разрыва на атомы молекулы азота принята равной 220 б. кал. (А. Еucken, Lehrbuch d. chemischen Physik, 1930, стр. 879).

средний атом кислорода:



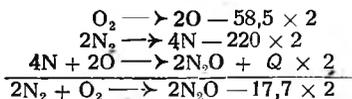
NO легко присоединяет к себе еще один атом кислорода даже при взаимодействии с молекулами последнего:



NO₂ сравнительно легко отдает один из своих атомов кислорода. И по энергетике этой молекулы отнятие одного атома кислорода требует 74 кал. работы, отнятие же следующего — вдвое большего количества работы — 147 кал.

Легче же всего отдает свой атом кислорода молекула N₂O. Глеущая лучина воспламеняется в закиси азота, как в чистом кислороде.

Если бы при образовании молекул N₂O происходил разрыв молекул азота на атомы, то в молекуле N₂O существовали бы два отдельных положительных иона азота: N⁺—O⁻—N⁺, а не молекул-ион его: (N₂)⁺⁺O⁻. Но тогда работа отрыва атома кислорода от молекулы N₂O была бы больше. Это была бы величина, обратная величине теплоты образования молекул N₂O из атомов азота и кислорода:



Отсюда $Q=261$, т. е. $2\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 261$ б. кал.

Итогда отрыв атома кислорода требовал бы работы в 261 кал, т. е. большей, чем для какого-либо другого из окислов азота. А это не соответствует действительности. Отсюда вывод, что в состав молекулы закиси азота действительно входит положительный молекул-ион азота (N₂)⁺⁺O⁻. Это подтверждается изучением спектра молекулы азота.

Спектр молекулы азота подобен спектрам щелочноземельных металлов. Следовательно, в молекуле азота должны находиться два внешних, относительно прочно связанных электрона. Остальные восемь (по четыре валентных электрона от каждого атома азота) очень прочно связывают между собой оба ядра молекулы. Два упомянутых внешних электрона ослабляют эту связь: при возбуждении молекулы азота, когда эти два внешних электрона дальше отстоят от ядер, последние сближаются. Это значит, что прочность связи двух атомов в молекуле азота (работа разрыва очень велика, равна 220) действительно создается указанными восемью электронами.

Присутствие в молекуле азота двух внешних электронов, подобных валентным электронам атомов щелочноземельных металлов, делает вероятным существование молекул таких соединений азота, куда он входит как положительный молекул-ион, т. е. как целая его молекула, потерявшая два своих внешних электрона.

Этот вывод согласуется вполне со сделанным нами выше заключением о составе молекулы закиси азота (N₂)⁺⁺O⁻.

Для P₂O₅ и As₂O₅ известны только теплоты их образования, равные + 370 и + 219 кал. Для вычисления работ разрыва на атомы нет данных. Но уже из теплот образования видно, что они были бы очень велики.

Для сравнения приходится все же пользоваться теплотами образования.

Отрицательные теплоты образования окислов азота и большие положительные теплоты образования окислов фосфора и мышьяка указывают на значительно большую прочность последних по сравнению с первыми, что в общем согласуется с приведенным выше теоретическим выводом.

Характер водородистых соединений этой группы выясняется из сравнения водородистых соединений типа $R''''H_3^U$, $R''H_2^U$ и $R'H^U$, образуемых металлоидами (азотом и фосфором, кислородом и серой, фтором и хлором).

Как мы уже знаем, работы разрыва на ионы в условных единицах для $H^UR' = 1$, для $H_2^UR'' = 3,5$, для $R''''H_3^U = 7,3$. Мы знаем, что уже H_2S является очень слабой кислотой. Поэтому нельзя и думать, чтобы $N''''H_3^U$ и $R''''H_3^U$ могли распадаться в растворе на ионы, отщепляя ионы водорода, т. е. быть настоящими кислотами.

Наоборот, мы знаем, что $N''''H_3^U$ своим отрицательным полем иона азота притягивает еще один ион H^U (см. о комплексных ионах), образуя положительный катион $(N''''H_4^U)^U$ или просто NH_4^U , существующий в растворе как свободный металлический катион.

Но, с другой стороны, нитриды металлов, например $Mg_3^{UU}N_2'''$, $Ca_3^{UU}N_2'''$ и другие, могут быть рассматриваемы как соли $N''''H_3^U$ и не только формально; действие на них воды: $Mg_3^{UU}N_2''' + 6H^U - OH' \rightarrow 3Mg^{UU}(OH')_2 + 2N''''H_3^U$ — реакция, аналогичная обычному гидролизу солей слабых кислот.

У $R''''H_3^U$ способность притягивать еще один ион водорода, образуя катион $R''''H_4^U$, ослаблена по сравнению с NH_3 . У AsH_3 , SbH_3 и BiH_3 она совершенно отсутствует. Весьма возможно, что это связано с иным строением этих молекул.

Быть может, AsH_3 и SbH_3 являются неполярно построенными молекулами, молекулы же водородистого висмута построены по типу водородистых соединений металлов $Bi^{UU}(H')_3$. Такие молекулы должны быть особенно непрочны, так как висмут достаточно отличается от настоящих металлов, образующих сравнительно прочные водородистые соединения, содержащие в молекуле отрицательные ионы водорода.

Азот (N_2)

Несомненно, М. В. Ломоносову был известен азот (1756 г.), но точное описание способов получения его мы встречаем лишь у Д. Резерфорда (1772). А. Лавуазье назвал его азотом.

Азот в свободном состоянии находится в атмосферном воздухе и встречается в природе в виде многочисленных соединений; так, например, он входит в состав селитр (KNO_3 и $NaNO_3$, см. дальше) и является существенной составной частью растительных и животных веществ.

Если удалить каким-нибудь образом кислород из воздуха, то остаток будет состоять главным образом из азота.

Для удаления кислорода его заставляют соединяться с каким-нибудь веществом: так, например, сжигают под колоколом кусочек фосфора в чашке, помещенной на пробке, плавающей на воде.

Фосфор, сгорая, соединяется с кислородом в окисел фосфора, который растворяется в воде; под колоколом остается азот с небольшой примесью других газов воздуха и занимает приблизительно $\frac{4}{5}$ прежнего объема.

Можно отнять кислород и при помощи меди. Для этого нагревают до каления медные стружки в стеклянной трубке и медленно пропускают через трубку освобожденный от CO_2 воздух; газ, выходящий из этой трубки, собирают в опрокинутом над водой наполненном водой цилиндре с делениями для измерения объема собранного газа или в газометре.

О получении совершенно чистого азота будет сказано при рассмотрении аммиака.

Азот — бесцветный, безвкусный, не обладающий запахом газ; при сильном охлаждении он сгущается в жидкость, которая при дальнейшем охлаждении превращается в белое твердое вещество (см. сравнительную таблицу).

Литр чистого азота весит 1,2507 г. В 100 объемах воды растворяется 1,6 таких же объемов азота: растворимость его в воде меньше растворимости кислорода.

Непосредственно азот соединяется только с небольшим числом элементов, да и то лишь при высокой температуре. Так, например, при пропускании электрических искр через смесь азота с водородом или с кислородом образуются небольшие количества соединений его с этими элементами; соединяется он при высокой температуре и с некоторыми металлами, например: с кальцием и магнием.

Азот не поддерживает горения, что ясно из только что приведенного описания его.

Человек и животные потребляют при дыхании кислород воздуха, но не могут получить необходимый, входящий в состав веществ их организма азот непосредственно из воздуха; они получают его, поедая растения; большинство последних также не может усваивать (ассимилировать) азот воздуха. Они получают необходимый для их произрастания азот из азотистых веществ почвы или удобрений. Но существуют растения, способные пользоваться азотом воздуха. Это бобовые растения, как горох, бобы, клевер; у них на корешках находятся узелки, образуемые бактериями, обладающими способностью поглощать проникающий в землю азот воздуха и превращать его в азотистые соединения. Поэтому вблизи таких корешков количество азота (главным образом в виде белковых соединений) в почве часто бывает больше 5%; эти соединения азота поглощаются растениями; при гниении содержащих азот органических веществ выделяется из них в свободном виде лишь часть азота. Большая же часть его остается при этом в связанном состоянии, в виде аммиака, азотной кислоты и т. д.

Атмосферный воздух

Атмосфера, или атмосферный воздух—это газообразная, окружающая земной шар оболочка, принимающая непосредственное участие в жизни растений и животных. Она состоит главным образом из смеси азота с кислородом. Что воздух — смесь, а не химическое соединение этих элементов, ясно из следующего.

1. Если смешать в подходящих отношениях азот и кислород, то не происходит ни выделения, ни поглощения тепла (происходящих обычно при образовании химического соединения) и получается во всех отношениях похожий на воздух газ.

2. Объемные отношения газов воздуха не так просты, как те отношения, которые наблюдаются при химическом соединении. Отношение это близко, но не точно, равно 4 : 1. Кроме того, состав воздуха с высотой изменяется (см. дальше), хотя в общем он постоянен вблизи земли не выше 10 км.

3. Свойства химического соединения отличаются от свойств его составных частей, между тем свойства воздуха являются средними между свойствами его составных частей; например, азот не поддерживает горения, в кислороде же вещества горят очень легко; в воздухе они горят, но не так легко и бурно, как в кислороде; величина способности воздуха преломлять световые лучи равна сумме таких же величин кислорода и азота.

4. Состав воздуха, растворенного в воде, иной, чем в атмосфере: отношение N к O здесь равно 65 : 35; если бы воздух был химическим соединением, то отношение N к O не изменилось бы при растворении в воде.

5. При кипении жидкого воздуха сначала улетучивается азот и в кипевшем некоторое время жидком воздухе оказывается очень много кислорода и мало азота, значительно меньше, чем в обыкновенном атмосферном.

Кроме кислорода и азота, воздух содержит еще *аргон* (недейтельный в химическом смысле газ, принадлежащий к группе благородных газов, см. далее); кроме того, в воздухе находятся в очень незначительном количестве и другие газы этой группы (о них см. дальше), водяные пары, двуокись углерода (углекислый газ), водород, аммиак, озон и перекись водорода. Кроме того, в виде случайных примесей в нем встречаются SO₂ и другие газы. В нижних слоях воздуха находятся еще пыль (частички различных твердых веществ) и микробы.

Воздух — смесь газов различной плотности. Поэтому наиболее тяжелые из этих газов должны находиться внизу, наиболее легкие — наверху. Однако в атмосфере до 10 км высоты существуют вертикальные течения, хорошо перемешивающие нижние слои воздуха. Поэтому до высоты 10 км состав воздуха остается почти тем же самым, что и у поверхности земли. Выше 10 км состав начинает меняться. На высоте 50 км уже нет аргона, выше 80 км исчезает кислород, около 100 км — азот. На высоте 200 км атмосфера состоит только из водорода (99,8%) и гелия.

**Состав воздуха в объемных процентах на различных высотах
(по А. Вегенеру)**

Газы	Км									
	0	10	20	40	60	80	90	100	200	
Азот	78,03	81,2	84,5	86,9	79,7	57,9	6,6	1,4	0,3	0,0
Водород	0,01	—	0,1	2,9	12,9	37,6	92,5	98,1	99,2	99,8
Кислород	20,99	18,1	15,2	10,1	7,3	4,2	0,3	0,0	0,0	0,0
Аргон	0,94	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Гелий	0,00015	—	—	—	0,1	0,3	0,6	0,5	0,5	0,1

Давление воздуха в миллиметрах на различных высотах										
Км	0	10	20	40	50	60	80	90	100	200
мм	760	217	41,7	1,78	0,38	0,11	0,03	0,028	0,024	0,0067

Жидкий воздух

Для того чтобы превратить воздух в жидкость при обыкновенном атмосферном давлении, нужно его охладить до -191° .

В настоящее время получение жидкого воздуха (и превращение других газов в жидкое состояние) основано на факте охлаждения газа при его расширении. Идеальный (т. е. такой, у которого нет отклонений от закона Бойля-Мариотта) газ при расширении в пустоте не охлаждается, так как он при этом не преодолевает сопротивления, не производит поэтому работы и, следовательно, энергия движения его молекул (тепловая энергия) не затрачивается на производство работы; между тем, обыкновенные газы при таком расширении охлаждаются; следовательно, они при этом производят работу; работа эта состоит в преодолении притяжения, существующего между молекулами газов.

На этом факте и основано устройство машины для быстрого и легкого получения больших количеств жидкого воздуха.

Если опустить в жидкий воздух ртуть, налитую в пробирку, то она быстро замерзает и становится такой твердой, что ею можно забивать гвозди в деревянную доску. Если опустить в жидкий воздух резиновый мяч, то он делается твердым и хрупким, как стекло; при бросании его на пол он разбивается на мелкие куски.

Если бросить кусочек накаленного угля на поверхность налитого в плоскую чашку жидкого воздуха, то уголек загорается и горит ярким пламенем, бегая по поверхности жидкости. Если на кусок льда поставить обыкновенный металлический чайник и влить в него жидкий воздух, то последний сейчас же бурно закипает, нагреваясь горячим для него льдом (во льду 0° , в жидком воздухе -191°), из чайника с шумом выходят пары, совершенно так, как при кипении воды в чайнике на горячей плите.

Жидкий воздух содержит значительно больше кислорода, чем газообразный атмосферный; это потому, что жидкий азот более летуч, чем жидкий кислород (жидкий азот кипит уже при температуре около -196° , жидкий же кислород лишь при температуре -183° ;

при стоянии жидкого воздуха в открытом сосуде из него испаряется преимущественно азот, и он постепенно обогащается кислородом; на этом основан технический способ получения азота и кислорода).

Благородные газы

Литр чистого азота, полученного из его соединений, весит 1,2505 г; литр азота, полученного из воздуха, — 1,2572 г. Отсюда вытекает заключение, что к азоту воздуха примешан какой-то более тяжелый и трудно отделимый от азота газ.

В 1894 г. Рамзаю удалось отделить этот газ от азота. Он пропустил ток полученного из воздуха азота через накаленную, наполненную магнием трубку.

Азот поглощался магнием, образуя с ним азотистый магний, а примешанный к нему газ, не соединяющийся с магнием, выходил из трубки и собирался в газометре.

Он не способен к химическому соединению с другими элементами и назван поэтому *аргоном* (по гречески *argos* — ленивый). Молекулярный вес его, вычисленный на основании определения плотности пара, равен 39,94.

Атомный вес его оказался также равным 39,94; его молекула, следовательно, состоит из одного атома.

Это было определено следующим образом. При нагревании газа теплота затрачивается на повышение скорости движения его молекул. Можно вычислить, что для нагревания объема, занимаемого одной граммолекулой какого-нибудь газа, на 1° нужно затратить 3 кал. тепла. На деле же для нагревания такого объема на 1° приходится затрачивать обыкновенно больше 3 кал., и притом тем более, чем больше атомов в молекуле газа; отсюда ясно, что при нагревании газа теплота идет также и на повышение скорости движения атомов внутри молекулы; для тех газов, молекулы которых состоят каждая из одного атома, очевидно, нужно будет затратить лишь 3 кал. (как это вычислено в предположении, что теплота идет лишь на повышение скорости движения самих молекул). Найдено, что для нагревания аргона на 1° нужно всего 3 кал. Следовательно, его молекула состоит из одного атома и его атомный вес равен 39,94.

После открытия аргона были найдены в воздухе еще четыре газа: гелий, неон, криптон и ксенон.

Молекулы всех этих газов одноатомны, как и молекулы аргона, и все они, подобно аргону, неспособны вступать в соединения. Валентность их равна нулю (см. о валентности).

Электронные внешние оболочки атомов благородных газов все очень прочно «спарены». Поэтому они при обычных условиях не образуют пар с непарными электронами других атомов, т. е. не вступают с последними в химические соединения. Поэтому же атомы благородных газов не легко ионизируются. Только при таких внутриатомных катастафах, как радиоактивный распад атомов, из последних вылетают α -частицы, т. е. ионы гелия, его атомы, потерявшие по два электрона каждый, и только при очень сильном возбуждении атомы благородных газов ионизируются. При этих условиях сильного возбуждения, вызывающего их ионизацию, атомы благородных газов становятся способными к соединению с атомами других

элементов. Так, при действии искровых разрядов или бомбардировки электронами удалось получить соединения гелия со ртутью, иодом, серой и фосфором.

Точно также при разрядах в атмосфере гелия удалось получить молекулы гелия He_2 . В возбужденном атоме гелия один из электронов удален от ядра на значительное расстояние. Возбужденный атом гелия — аналог атома водорода. Оставшийся близко у ядра другой электрон вместе с ядром играет роль однозарядного ядра атома водорода. Электрон же на возбужденной орбите — роль валентного электрона атома водорода: $[(+2e-e) + \dots -e]$. Атом водорода проявляет большую склонность к образованию молекул, состоящих из двух атомов. Возбужденный атом гелия образует поэтому, хотя и в ничтожном количестве, молекулы He_2 путем спаривания находящихся на возбужденных орбитах электронов своих двух атомов.

Известны также кристаллогидраты благородных газов, аналогичные кристаллогидратам других газов, например, кристаллогидрату хлора, содержащие шесть молекул кристаллизационной воды. Их получают при низких температурах. Это твердые кристаллические вещества.

Кристаллогидрат криптона разлагается уже при $-39,2^\circ$. Кристаллогидрат аргона при $-24,8^\circ$. Кристаллогидрат ксенона — только при 0° . Под давлением же в 23,5 ат он существует и при $+23,5^\circ$.

Образование кристаллогидратов атомами благородных газов указывает на их способность к поляризации.

Рамзай выделил эти газы из аргона, к которому они примешаны в очень незначительных количествах.

Из них самым интересным является гелий. Он обладает самыми низкими температурами плавления и кипения.

Путем испарения жидкого гелия при низком давлении (0,012 мм) была достигнута Каммерлинг-Оннесом температура $-272,18^\circ$ или $0,82^\circ$ по абсолютной шкале и позднее Кеесомом $0,71^\circ$.

В 1933 г. де-Газ, Виерсма и Крамерс, вызывая охлаждение жидкого гелия при помощи адиабатического размагничивания фтористого церия, получили температуру ниже $0,18^\circ$ по абс. шкале.

Жидкий гелий кипит при $-268,8^\circ$. Температура плавления твердого гелия -272° при 26 ат.

Гелий нашел себе применение для наполнения воздушных шаров и дирижаблей. Литр воздуха весит при нормальных условиях 1,293 г, литр водорода — 0,08987 г и литр гелия — 0,1782 г. Подъемная сила гелия составляет около 90% подъемной силы водорода, но зато он вполне негорюч. Даже смесь гелия с 20% водорода негорюча.

Техническое добывание его разработано в США в 1917 г. Для этого в Америке и Канаде пользуются природными газами, содержащими до 2% гелия. Отделение гелия облегчается тем, что гелий не сжижается в тех условиях, когда остальные части природных смесей газов переходят в жидкое состояние. Гелий находит себе применение также в электрических лампах накаливании с вольфрамовой проволокой и для получения низких температур.

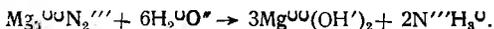
Аммиак (NH₃)

Аммиак известен давно. В чистом виде он получен Пристлеем в 1774 г. при нагревании нашатыря (хлористого аммония) с известью. Он встречается в воде и воздухе. Образуется при гниении азотсодержащих органических веществ. В лабораториях мы и до сих пор получаем аммиак по способу Пристлея.

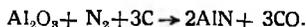
В заводском масштабе аммиак в прежнее время получали перегонкой животных отбросов (волос, рогов, кожи) с известью. В настоящее время аммиак получают как побочный продукт при сухой перегонке каменного угля, содержащего часто до 2% связанного азота (добывание светильного газа). Смесь получаемых при этом газов пропускают через воду, в которой и растворяется большая часть аммиака. Эту *аммиачную воду* нагревают с небольшим количеством гашеной извести и выделяющийся аммиак поглощают разбавленной серной или соляной кислотой, причем получают соответствующие соли аммония, например:



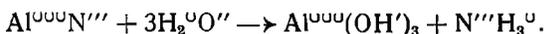
Азотистые металлы, нитриды металлов, дают при действии воды аммиак, например:



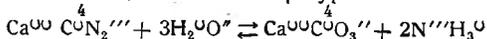
На этом основан заводской способ получения аммиака из нитрида алюминия. Последний получают, накаливая смесь окиси алюминия и кокса в струе азота при 1400—1500°:



При действии на азотистый алюминий водяным паром выделяется аммиак:



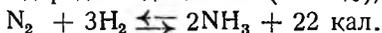
Получают аммиак также и из цианамид кальция, действуя водой в присутствии щелочи при высоких давлениях и температуре:



(цианамид кальция получают действием азота на карбид кальция, см. при углеводе).

Большое значение имеет технический синтез аммиака из элементов. В Германии еще в 1913 г. начали получать аммиак по этому способу на химических заводах.

Давно известно, что под действием электрических искр аммиак распадается (на 94—98%) на водород и азот. Наоборот, при тех же условиях азот и водород соединяются (2—6%), образуя аммиак:



Процесс обратим. По правилу Ле-Шателье (см. о равновесии) при нагревании процесс должен идти в сторону разложения, при увеличении же давления — в сторону образования аммиака.

При нормальном давлении (760 мм) и 700° в системе находится всего лишь 0,02% аммиака в равновесии с азотом и водородом.

Отсюда вывод, что при заводском получении аммиака нужны большое давление и по возможности низкая температура. Но понижение температуры ведет к замедлению процессов. Поэтому оказывается выгодным не понижать температуру ниже 600° и употреблять катализатор.

По способу Габера в Германии применяют давление в 200 ат и катализатор — окись железа при температуре 600°. При этом получается 13% аммиака. Из охлажденной смеси газов (H_2 , N_2 и NH_3) последний извлекают водой, причем получают 25% раствор. При этом способе смесь водорода с азотом пропускают под давлением 200 ат в стальной конвертер со стенками толщиной в 17 см, который содержит катализатор и температура которого равна 600°.

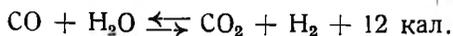
Клод усовершенствовал способ Габера. Его конвертер (из сплава хрома с никелем) гораздо меньших размеров (длина всего около 2 м, наружный диаметр 24 см, толщина стенок 7 см).

Подогревают его только вначале. Затем конвертер приходится охлаждать (расплавленным свинцом), так как теплота реакции нагревает его до слишком высокой температуры. Температура при способе Клода 500—550° и давление 1000 ат (1922 г.). При таком высоком давлении сравнительно небольшого охлаждения достаточно, чтобы выделить из смеси газов 97% образовавшегося там аммиака в жидком виде. При этом способе выход аммиака достигает 50%.

В настоящее время считается экономически наиболее выгодным способом фиксации азота воздуха через аммиак.

При синтезе аммиака чрезвычайно важным является получение водорода. Один из методов, которым пользуются, это метод конверсии.

В основе процесса лежит восстановление водорода окисью углерода при температуре 600—800°:



Это процесс обратимый, экзотермический. Наибольший выход водорода при 400—500°. Но, так как процесс при этих температурах проходит медленно, то вводят катализатор (окись железа с окисью хрома и др.).

Источником окиси углерода служит водяной газ или смешанный (водяной + генераторный). В водяном газе 40—45% CO , 45—50% H_2 и 4—6% азота, в смешанном — 34% CO , 39% H_2 и 22% азота. Последний представляет преимущество, так как содержит необходимую пропорцию азота. В конвертированном газе 3% CO , 51% H_2 и 17% азота.

Эти газы получают в генераторах из кокса. Ведутся научно-исследовательские работы по получению газа непосредственно из углей, причем вопрос стоит в использовании и более низкосортных углей (лисицанские угли, подмосковный уголь и др.).

Для получения азотоводородной смеси прибегают к глубокому охлаждению газов (коксового, водяного и др.) путем фракционной конденсации составных частей газов при понижении температуры. Водород получают также и электролизом.

Конверсионный метод выдвигается как ведущий во втором пятилетии.

Исходными являются районы: Московский (Окский комбинат), Дагестан, УССР, Урал (Кизеловский комбинат) и Казакстанский.

Путем окисления аммиак перерабатывается главным образом на азотную кислоту (см. ниже) и соли азотной кислоты.

Соединения азота играют решающую роль в военной и мирной химии, в частности в производстве удобрений (см. при фосфоре).

Аммиак бесцветный газ с острым своеобразным запахом.

Жидкий аммиак кипит при $-33,4^\circ$. Твердый представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при $-77,7^\circ$. В воде, очень легко растворяется. При 0° и 760 мм в одном объеме воды растворяется около 1 300 таких же объемов аммиака, при 20° — 710 объемов.

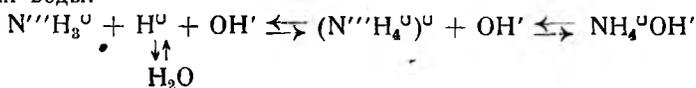
35% водный раствор, насыщенный при 15°, поступает в продажу под названием «концентрированного аммиака».

В общежитии водный раствор аммиака называют нашатырным спиртом. Жидкий аммиак служит охладительным средством в холодильных установках; охлаждение достигается испарением жидкого аммиака.

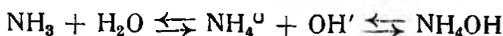
Водный раствор аммиака обладает щелочной реакцией, осаждает гидроокиси солей металлов из их растворов и с кислотами образует соли, т. е. ведет себя как раствор основания.

Это является следствием способности молекул аммиака $N'''H_3^0$ притягивать отрицательным полем иона азота еще один ион водорода, образуя ион аммония ($N'''H_4^0$)⁰, или сокращенно NH_4^0 (см. о комплексных ионах и начало этой главы в общей характеристике группы азота).

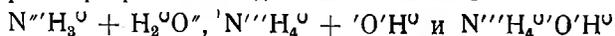
Поэтому в водном растворе часть молекул аммиака дает с молекулами воды:



или сокращенно:

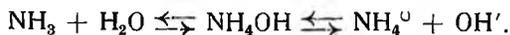


ионы аммония NH_4^0 на ряду с гидроксильными ионами, которые затем соединяются частью в молекулы гидроокиси аммония NH_4OH . Подсчет работ разрыва на отдельные ионы систем:

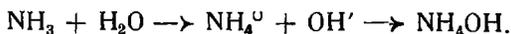


показывает, что наиболее прочной из них будет первая, затем вторая и наименее прочной является последняя. Поэтому в водном растворе аммиака находятся в равновесии, по указанному выше уравнению, много молекул аммиака, немного ионов аммония и OH' и еще меньше молекул NH_4OH .

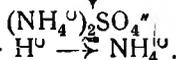
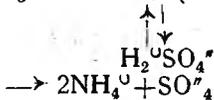
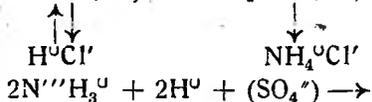
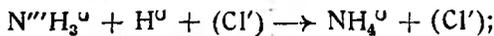
В нормальном растворе содержится около 0,4% аммиака в виде ионов аммония и еще меньше, следовательно, неразложенных молекул. Обычно говорят о небольшой диссоциации на ионы молекул NH_4OH , как слабого основания, изображая приведенный выше процесс так:



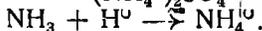
Однако оказывается, что в растворе меньше молекул NH_4^0OH' , чем ионов NH_4^0 , что изображается правильно не этим уравнением, но приведенным выше. При некоторых процессах, где встречаются в растворе ионы NH_4^0 и OH' , часто говорят, что (вследствие слабой диссоциации на ионы молекул NH_4OH) они соединяются, образуя эти молекулы. Правильнее было бы говорить, что они превращаются главным образом в NH_3 и H_2O и лишь частью в NH_4OH :



Если молекулы аммиака в растворе встречаются со значительным количеством свободных ионов водорода (т. е. с кислотой), то образование ионов аммония идет еще легче, — получается раствор соли аммония:



Вообще:



Соли аммония образуются также при встрече газа аммиака с парами кислоты. Так, например, газообразный аммиак и газообразная HCl образуют при встрече густые белые облака, осаждающиеся на стенках сосуда в виде мельчайших кристалликов NH_4Cl .

Ион аммония очень похож по своим химическим свойствам на ионы щелочных металлов. Соли аммония и его гидроксид и оксид по своим кристаллическим формам и по свойствам такие же, как и соответствующие соединения щелочных металлов.

Но только соли аммония при сильном нагревании распадаются на аммиак и кислоту.

Если кислота при этом не разлагается, то происходит при охлаждении обратное соединение с аммиаком:

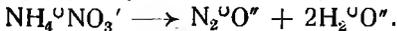


Это свойство отличает аммонийные соли от типичных металлических солей.

Если кислота соли при нагревании разлагается, как, например, азотная и азотистая, то разложение идет иначе, например:

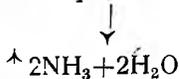
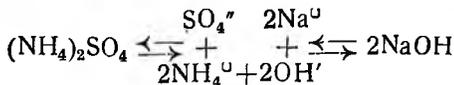


(способ получения чистого азота)

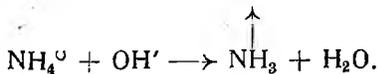


(способ получения закиси азота)

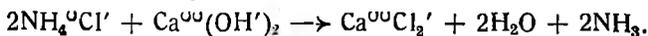
При действии на раствор аммонийной соли раствором основания образуется:



или



Чем концентрированнее раствор, тем легче, понятно, выделяется аммиак. Поэтому при лабораторном способе его получения нагревают в колбе смесь порошков аммонийной соли и гашеной извести:



Стремление молекулы аммиака притягивать к себе еще один положительный заряд проявляется также в способности его соединяться с катионами металлов в комплексные катионы (см. о комплексных ионах и различных металлах).

Гидроокись аммония получена в виде кристаллов NH_4^+OH^- при -79° . Кристаллы ее похожи на кристаллы NaOH .

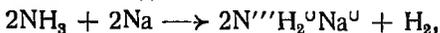
Получены также в кристаллическом виде при низкой температуре перекиси аммония: $(\text{NH}_4^+)_2(\text{O}_2)^{--}$ и $\text{NH}_4^+(\text{O}_2)^{-}$, аналоги перекисей щелочных металлов.

Все это указывает на полное сходство аммония со щелочными металлами. На это указывает и способность аммония образовывать амальгаму, хотя и очень нестойкую, легко разлагающуюся при обыкновенной температуре с выделением аммиака и водорода.

В общей характеристике группы было указано, что NH_3 не может в растворе отщеплять ионы водорода, как кислота, но что все же азотистые металлы (нитриды металлов) можно рассматривать как солеобразные соединения.

Нитриды некоторых металлов, например, магния $\text{Mg}_3^{++}\text{N}_2^{--}$, образуются действием при высокой температуре аммиака на эти металлы.

Многие из них разлагаются водой с образованием NH_3 (см. выше). С натрием сухой аммиак дает:

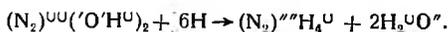


амид натрия, который также дает с водой аммиак (и едкий натр).

Аммиак горения не поддерживает, на воздухе не горит, но горит в кислороде, причем получаются: вода, азот, немного окислов азота (NO_2) и азотная кислота. Применяя катализаторы, можно заставить аммиак окислиться и кислородом воздуха. На этом основан способ получения азотной кислоты (см. при азотной кислоте).

Кроме аммиака, азот с водородом дает еще другие соединения.

Гидразин N_2H_4 — едкая жидкость, бесцветная, на воздухе дымит. Получается легко восстановлением азотноватистой кислоты.

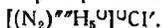


Вероятно, в молекуле гидразина находится отрицательный молекул-ион $(\text{N}_2)^{--}$, подобный молекул-иону кислорода $(\text{O})^-$ в перекиси водорода.

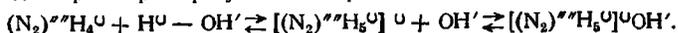
Сильное отрицательное поле этого четырехзарядного иона может притягивать не только один лишний водородный ион, как NH_3 , но даже два, образуя с кислотами соли катиона $[(\text{N}_2)^{--}\text{H}_6^+]^{++}$, например:



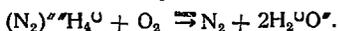
(или, как обычно пишут, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$), $[(\text{N}_2)^{--}\text{H}_6^+]^{++}\text{J}_2^-$. Но, конечно, должны существовать и существуют соли, получающиеся соединениями одной молекулы кислоты с одной гидразина, например



С водой гидразин соединяется молекула на молекулу, образуя гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$, причем большинство считает, что это молекулярное соединение, а не гидроокись, подобная гидроокиси аммония. Но все таки весьма вероятно, что в водном растворе образуется и гидроокись:



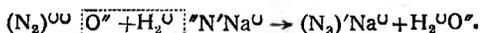
Гидразин очень легко окисляется, например, действием кислорода:



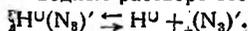
Он является поэтому энергичным восстановителем. Водный раствор его уже при обыкновенной температуре восстанавливает ионы серебра, выделяя из растворов солей последних металлическое серебро.

[Азотистоводородная кислота (HN_3)

Натриевая соль ее получается взаимодействием амида натрия с закисью азота:



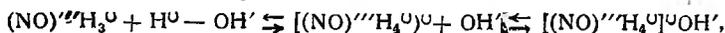
Внутреннее строение иона $(N_3)'$ точно неизвестно. Во всяком случае он очень непрочен: как сама кислота, так и ее соли легко взрываются. Чистая кислота — жидкость, кипящая при $+37^\circ$. В водном растворе это сильная кислота:



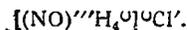
Гидроксилламин NH_3O — бесцветные кристаллы с температурой плавления $+33^\circ$; получается восстановлением окиси азота. Весьма вероятно, что при этом получается отрицательный ион состава $(NO)''''$:



Гидроксилламин с водой образует слабое основание (еще более слабое, чем гидроокись аммония), растворимое в воде:



с кислотами дает соли, например:



Вообще очень похож на аммиак. Он гораздо более сильный восстановитель, чем аммиак. Подобно гидразину восстанавливает ионы серебра до металлического серебра.

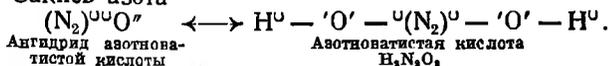
Галоидные соединения азота

При действии хлора на насыщенный раствор хлористого аммония или при взаимодействии безводных жидких аммиака и хлора получается хлористый азот N^UCl_3' (в виде желтых тяжелых капель), — одно из сильнейших взрывчатых веществ. Иод с водным раствором аммиака дает $N'''H_3^U \cdot N^UJ_3'$, коричневые кристаллы, в сухом состоянии легко взрывающиеся от прикосновения лучинкой или перышком.

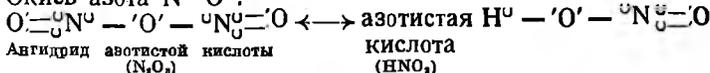
Нестойкость этих соединений зависит от того, что азот должен отдавать электроны хлору и иоду еще труднее, чем кислороду (ср. схемы их атомов), и от большой деформации электронных орбит ионов хлора и иода, производимых пятизарядным с очень малым радиусом ионом азота.

Окислы азота и кислородные его кислоты

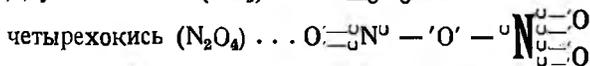
Закись азота



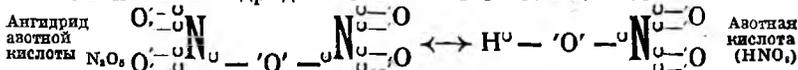
Окись азота $N^{IV}O_2$.



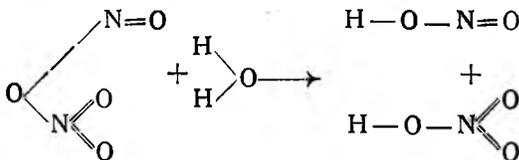
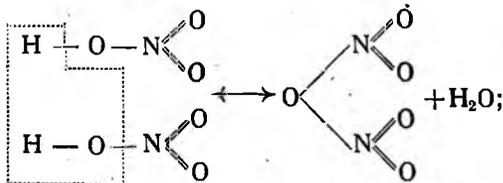
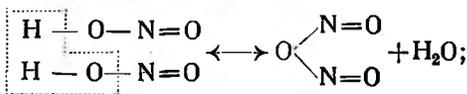
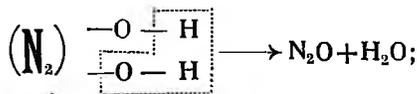
Двуокись азота (NO_2) . . . $O' - {}^{IV}N^{\oplus} - O$ и



или смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот



Схемы, уясняющие соотношения между кислотами и их ангидридами

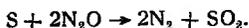


В общей характеристике группы было уже указано, что окислы азота являются непрочными соединениями.

Закись азота N_2O , как было уже выше указано, получается путем разложения при нагревании аммонийной соли азотной кислоты, а также при разложении азотноватистой кислоты.

Закись азота — газ при обыкновенной температуре. Тлеющая лучинка воспламеняется в закиси азота, как в чистом кислороде.

Фосфор и сера горят в ней так же энергично, как и в кислороде. При процессах горения в закиси азота выделяется свободный азот, например:

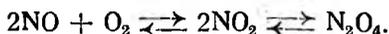


Легкое горение в закиси азота указывает на ее большую непрочность. Закись азота, «веселящий газ», в смеси с воздухом употребляется для анестезии.

Окись азота NO, газ при обыкновенной температуре, получается при действии меди на азотную кислоту (см. дальше), при действии электрических искр на смесь азота с кислородом, при взаимодействии аммиака с кислородом воздуха при высокой температуре в присутствии катализатора (см. дальше). Зажженный фосфор продолжает гореть в окиси азота, горящая сера и свеча затухают. Следовательно, окись азота менее непрочна, чем закись.

Характерна для окиси азота ее способность легко соединяться с различными солями, давая молекулярные соединения, например, $FeSO_4 \cdot NO$.

Особенно же характерным для NO является свойство легко соединяться при обыкновенной температуре с кислородом, образуя *двуокись* азота:



NO₂ — красно-бурый газ. При охлаждении цвет его становится все бледнее и бледнее. При дальнейшем охлаждении получается светло-желтая жидкость, кипящая при 21,2°; при еще большем охлаждении она превращается в твердое бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при —10°.

Измерения плотности пара показали, что с повышением температуры она уменьшается, а следовательно, уменьшается и молекулярный вес. При +13° молекулярный вес вычисляется равным 84, при 70° — 56, при 135° — 46,3, при 140° — 46.

Наименьший возможный молекулярный вес NO₂ равен 46, N₂O₄ — 92.

Отсюда выводы. Твердое вещество, существующее при —10° и ниже, состоит из молекул N₂O₄. При повышении температуры происходит диссоциация этих молекул на молекулы NO₂. При температурах ниже 140° между —10 и +140° имеется смесь находящихся в равновесии молекул NO₂ и N₂O₄.

Выше 140° существуют только молекулы NO₂ (двуокись), приблизительно до 150°. Выше этой температуры начинается уже диссоциация молекул NO₂ на молекулы NO и O₂. При 184° уже 5% их диссоциировано, при 620° не существует уже молекул NO₂, но только молекулы O₂ и NO.

Равновесный процесс образования NO₂ из NO и кислорода



сопровождается выделением тепла. Поэтому при повышении температуры он должен идти, и действительно, как было только что указано, идет в сторону разложения молекул NO₂ на молекулы NO и O₂.

Точно также равновесный процесс образования молекул N₂O₄ из молекул NO₂:



идет с выделением тепла и при повышении температуры сдвигается влево, т. е. опять таки идет в сторону разложения.

Образование NO из азота и кислорода представляет собой также равновесный процесс:



По правилу Ле-Шателье при повышении температуры равновесие должно сдвигаться здесь вправо — в сторону образования NO.

Скорость обоих процессов (и разложения и образования) будет расти с температурой, но относительные количества NO будут увеличиваться.

Опыт это подтверждает.

При 1538° в смеси (N₂, O₂ и NO) содержится 0,37% NO, при 1922° — 0,97%, при 2300° — 2,05% и при 2930° — около 5% NO.

Двуокись азота — сильный окислитель, окисляющий при нагревании углерод, фосфор и серу. Окись углерода при обыкновенной температуре окисляется им в двуокись:



При взаимодействии с холодной водой NO₂ дает азотную и азотистую кислоты:



при взаимодействии с горячей водой:



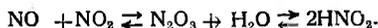
Ангидрид азотистой кислоты

При охлаждении смеси окиси с двуокисью азота до —30° получается синеватая жидкость состава:



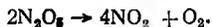
Смесь эта при сильном охлаждении превращается в синее твердое вещество, плавящееся при —111°. При этой температуре вещество представляет собою N₂O₃. Но уже при —100° разлагается на NO и NO₂.

При взаимодействии с холодной водой получается в растворе азотистая кислота:



Ангидрид азотной кислоты N₂O₅ при обыкновенной температуре — твердое бесцветное вещество, плавящееся при +30° и кипящее при +45° — +50°.

При кипении заметно разлагается



Получается путем отнятия воды от азотной кислоты. Этот процесс идет легко при действии ангидрида фосфорной кислоты:



(метафосфорная кислота, см. дальше при фосфоре).

Обратно, соединением N₂O₅ с водой получается азотная кислота.

Азотная кислота HNO₃ представляет собой бесцветную подвижную жидкость, кипящую при 86° и затвердевающую при —41,3°.

Продажная азотная это 68% водный раствор ее. С водой образует гидраты: HNO₃ · 3H₂O и HNO₃ · H₂O, плавящиеся при низких температурах.

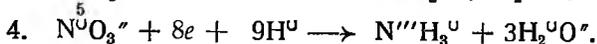
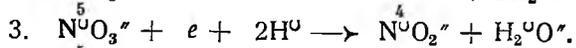
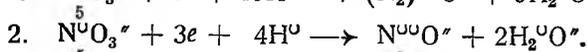
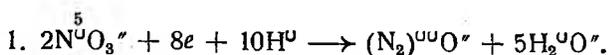
Азотная кислота на ряду с соляной принадлежит к самым сильным кислотам.

Она является сильным окислителем, так как ион азота $N^{\overset{5}{O}}$, входящий в состав ее аниона, легко соединяется с электронами. Окисление ею как металлов, так и металлоидов сводится к переходу их атомов в положительные ионы путем отнятия электронов, которые в конечном счете соединяются с ионами азота (и даже в некоторых случаях с его атомами).

При этих процессах окисления азотная кислота раскисляется до различных своих окислов, иногда даже до аммиака.

Мы сначала напишем общие уравнения окисления азотной кислотой с раскислением ее до N_2O , NO , NO_2 и NH_3 , а затем применим их к частным случаям.

Вот эти уравнения:



Составлять такие уравнения очень легко. Например, последнее. При превращении иона NO_3' в молекулу NH_3 пятивалентный положительный ион азота переходит в трехвалентный отрицательный его ион. Значит, он должен присоединить к себе восемь электронов ($8e$). Полученному таким образом иону N''' надо три иона водорода (H^{\cup}) для образования молекулы аммиака. Три же освободившиеся иона кислорода требуют для образования молекул воды шесть ионов водорода. Итого девять H^{\cup} .

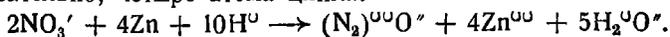
Разберем прежде всего действие азотной кислоты на металлы. Сначала остановимся на металлах с большим потенциалом, как, например Zn , Mg , очень энергично выделяющих водород из кислот. Они будут выделять водород из азотной кислоты, передавая его ионам свои электроны.

Полученные атомы водорода в момент своего выделения будут легко действовать на ионы NO_3' , отдавая свои электроны ионам азота $N^{\overset{5}{O}}$ и восстанавливая, раскисляя, таким образом, ионы NO_3' . Чем легче атомы металлов отдают электроны, тем энергичнее будет идти выделение водорода, тем больше будет получаться его атомов, тем дальше будет идти раскисление NO_3' -ионов.

Это зависит также и от того, будет ли кислота концентрированной или разбавленной. Если возьмем чистую HNO_3 , а не раствор ее, то концентрация свободных водородных ионов будет невелика, в водном же растворе HNO_3 концентрация их больше. Поэтому и процессы взаимодействия с металлами будут идти энергичнее, что поведет к более глубокому раскислению ионов NO_3' .

Так, например, концентрированная азотная кислота, реагируя с цинком, превращается в N_2O . Один атом цинка отдает два электрона.

По уравнению (1) для превращения NO_3' в N_2O надо на два NO_3' 8e, следовательно, четыре атома цинка.



При действии же разбавленной азотной кислоты (т. е. ее водного раствора) на цинк раскисление идет до аммиака:



(причем дальше NH_3 с избытком HNO_3 дает NH_4NO_3).

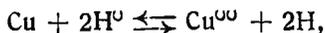
Такие металлы, как медь, с потенциалом, меньшим потенциала водорода, видимо, не выделяющие водород из кислот, восстанавливают даже водный раствор азотной кислоты только до $N^{uo}O'$, концентрированную же только до $N^{u}O_2''$.

В последнем случае ион N^u присоединяет к себе только один электрон.

Медь, видимо, не выделяет водорода из кислот. Наоборот, водород под давлением или в присутствии катализатора выделяет медь из растворов ее солей:



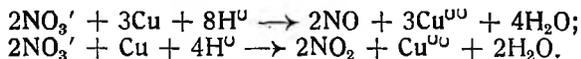
Процесс этот, хотя мало, но все же обратим. Можно считать, что при действии меди на раствор кислоты вытеснение водорода все же идет:



но очень быстро уравнивается обратным процессом, действием водородных атомов в момент выделения на ионы меди.

Если же в растворе присутствуют такие ионы как NO_3' , то они будут потреблять атомы водорода, отнимая у них электроны, этим нарушать равновесие и заставлять процесс вновь и вновь идти слева направо.

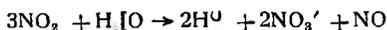
Ясно, конечно, что действие меди на азотную кислоту будет гораздо менее энергично, чем цинка, в результате чего восстановление NO_3' пойдет в лучшем случае до NO :



Выделяющийся в первом случае NO с кислородом воздуха дает сейчас же NO_2 . Поэтому при действии меди и на разбавленную азотную кислоту выделяются бурые пары.

Существует и другое мнение, именно, что атомы меди непосредственно отдают электроны ионам N^u . Тогда приходится считать, что этот процесс идет легче со свободными NO_3' -ионами, чем с молекулами HNO_3 , или, что и в водном растворе

азотной кислоты при действии меди образуется сначала NO_2 , которая с водой дает NO и ионы азотной кислоты:



благодаря происходящему при взаимодействии выделению тепла (выше было указано, что так NO_2 реагирует с горячей водой).

Как бы там ни было, процессы окисления меди и других металлов азотной кислотой сводятся, в конечном счете, к потере электронов

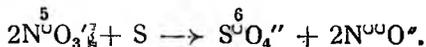
атомами металла и к приобретению их ионом азота N^{V} аниона NO_3^-

При окислении азотной кислотой металлоидов процессы по существу сводятся к тому же, т. е. к потере атомами металлоидов электронов и к приобретению их ионами N^{V} .

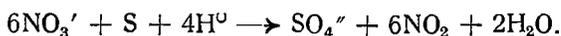
Но металлоиды не могут существовать в водном растворе в виде свободных положительных ионов и образовывать молекулы солей, как металлы. Они образуют при этом анионы кислот или их ангидриды.

Например, сера кипящей азотной кислотой окисляется в серную кислоту, уголь — в двуокись углерода: зажатый уголь продолжает гореть при опускании его в нагретую до кипения азотную кислоту.

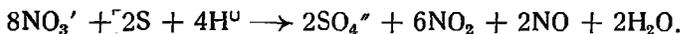
Это отличие от металлов надо принимать во внимание при составлении уравнений окисления металлоидов азотной кислотой. Составим его для серы. При этом образуется и NO и NO_2 . По общему уравнению окисления с образованием NO мы видим, что на один атом серы надо 2NO_3^- . Ионов водорода вовсе не нужно, так как образовавшийся шестивалентный положительный ион серы будет соединяться с освободившимися ионами кислорода и как раз соединится с четырьмя:



При образовании же NO_2 процесс пойдет по уравнению:



Сложив оба эти уравнения почленно, получим:



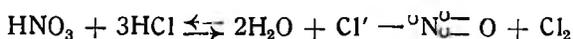
Только что мы встретились с целым рядом сложных процессов, для протекания которых, повидимому, необходимо одновременное столкновение, встреча многих молекул. Например, судя по последнему уравнению, для протекания изображаемого им процесса необходима встреча, столкновение 8 ионов NO_3^- с 2 атомами серы и 4 ионами H^+ .

Процесс протекает быстро, следовательно, такие столкновения должны происходить очень часто. Между тем совершенно невероятны даже редкие случаи таких столкновений. Изучение хода химических процессов показало, что весьма редки случаи одновременного столкновения даже трех молекул, атомов или ионов.

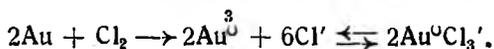
А потому следует думать, что указанные процессы, изображаемые такими сложными уравнениями, протекают в нескольких последовательных стадиях, в каждой из которых одновременно сталкиваются и реагируют не более трех молекул (атомов или ионов).

Написанные же выше сложные уравнения изображают только конечный результат. Они говорят нам только, что из данного числа различных родов молекул, атомов и ионов получается, в конечном счете, некоторое определенное число других молекул, ионов и атомов.

Смесь 2—3 объемов концентрированной соляной и одного объема чистой (безводной) азотной растворяет золото и платину (нерастворимые в кислотах), поэтому алхимики называли смесь эту царской водкой (золото они называли царем металлов). При смешении соляной и азотной кислот они взаимодействуют, выделяя свободный хлор, который и растворяет золото и платину, переводя их в растворимые хлористые соли:



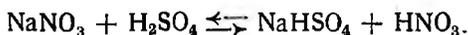
и



Получаемое при этом вещество NOCl называют хлористым нитрозом (желтый газ при обыкновенной температуре).

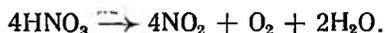
Способы получения азотной кислоты

1. *Получение HNO_3 из селитры* действием серной кислоты при нагревании:



Этот равновесный процесс идет нацело вправо, вследствие летучести азотной кислоты, которая кипит при 86° (объяснение см. при соляной кислоте). На химических заводах реакцию ведут в чугунных ретортах. Пары получающейся азотной кислоты сгущаются в керамиковых змеевиках.

Полученную кислоту очищают перегонкой. При этом азотная кислота частью разлагается:



Двуокись азота, растворяясь, придает кислоте желтую окраску. Чтобы этого избежать, на некоторых заводах производят получение и перегонку под уменьшенным давлением. Тогда кислота кипит и улетучивается при такой низкой сравнительно температуре, что разложения почти совершенно не происходит.

Азотная кислота с большим количеством растворенного NO_2 бурого цвета; из открытой склянки с такой кислотой выделяются бурые пары двуокиси. Это — «дымящая» азотная кислота.

Натриева соль азотной кислоты, или чилийская селитра, встречается в виде залежей на границе между Перу и Чили.

Толщина слоя главной залежи селитры около 1,5 м, ширина — около 1 км и длина — 350 км.

Калиева соль азотной кислоты, или индийская селитра, встречается в почве вблизи городов в Индии, а также в Персии и в других восточных странах. Она образуется путем окисления особыми (нитрифицирующими) бактериями аммиака, выделяющегося при гниении животных отбросов (см. дальше: круговорот азота в природе).

В настоящее время для получения азотной кислоты применяются почти исключительно другие два способа: окисление азота воздуха и окисление аммиака.

2. *Получение HNO_3 окислением азота воздуха.* Соединение азота с кислородом происходит в электрических печах при помощи вольтовой дуги высокого напряжения между

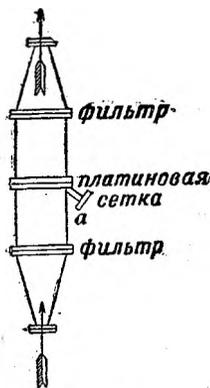


Рис. 64.

толстыми медными электродами, охлаждаемыми изнутри водой. Дуга помещается между полюсами электромагнита, под действием которого она становится дискообразной.

Через такую печь с дугой-диском, 2 м в диаметре, продувают воздух. При этом небольшая часть азота и кислорода соединяются в NO . Выходящий из печи воздух содержит до 2% окиси азота. Он поступает в окислительные камеры, где NO соединяется с кислородом в NO_2 . Далее газы проходят в высокие башни, где NO_2 поглощается известковым молоком (вода со взмученной гашеной известью). Или же сначала NO_2 поглощают горячей водой; при этом наряду с двумя молекулами азотной кислоты получается одна молекула окиси азота (см. при двуокиси азота).

Последняя вновь окисляется кислородом в двуокись, полученную же в растворе азотную кислоту переводят в ее кальциевую соль действием известняка:

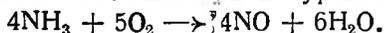


и последующим выкристаллизовыванием. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в продаже называют норвежской селитрой.

Этот способ получения азотной кислоты был осуществлен в 1905 г. Биркеландом и Эйде в Норвегии, где водопады дают возможность дешево получить электрическую энергию.

3. *Получение HNO_3 окислением аммиака.* В Германии почти вся азотная кислота получается из аммиака, изготовляемого там же синтетически из азота и водорода (см. выше при аммиаке).

Аммиак при температурах выше 750° окисляется кислородом воздуха в присутствии катализатора по уравнению:



Если пропускать профильтрованную через вату смесь 87,5 объемов воздуха с 12,5 объемами аммиака через трубку с платинированным асбестом или платиновыми сетками (или с окисью железа) при

температуре выше 750°, то 96% взятого аммиака превращаются в кись азота.

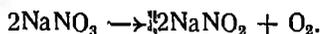
Этот процесс лежит в основании заводского способа получения азотной кислоты, очень распространенного в Германии.

Окисление аммиака на заводах ведут в особых конвертерах (рис. 64), высотой в 3 м при температуре 800°. Для того чтобы пустить в ход прибор, сначала, пропуская через него указанную выше смесь газов, нагревают платиновую сетку через отверстие сбоку конвертера (а) докрасна. Далее необходимая температура поддерживается теплотой реакции окисления аммиака.

Выходящую из конвертера смесь паров воды и окиси азота охлаждают и смешивают с воздухом для превращения NO в NO₂. Двухкись поглощают раствором соды для получения селитры NaNO₃ и водой для получения азотной кислоты (50% азотная кислота)

Азотистая кислота HNO₂

Калиевая и натриевая соли азотной кислоты переходят, выделяя кислород, при нагревании в соли азотистой:

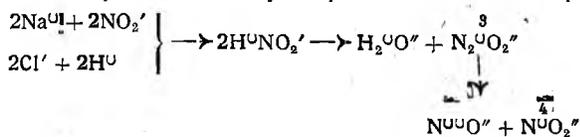


Отщепление кислорода облегчается прибавлением свинца

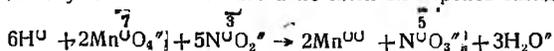


Полученную массу обрабатывают водой, которая растворяет натриевую соль азотистой кислоты.

При действии на раствор ее солей сильными кислотами образуется в растворе азотистая кислота, разлагающаяся уже при обыкновенной температуре:

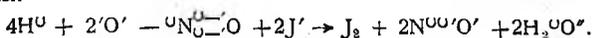


Ион азота N^U, входящий в состав аниона NO₂', может терять еще два электрона; следовательно, анионы азотистой кислоты могут действовать как восстановитель, причем они сами превращаются в анионы азотной; азотистая, восстанавливая другие вещества, сама окисляется в азотную. Так, например, она восстанавливает семивалентные положительные ионы марганца анионов марганцевой кислоты MnO₄' до свободных двувалентных катионов марганца. При этом семивалентные ионы марганца получают от ионов азота по пяти электронов каждый:



и анионы азотистой окисляются в анионы азотной кислоты. Реакция сопровождается исчезновением красного (малинового) цвета, так как обладающие этим цветом MnO₄'-ионы исчезают, превращаясь в бесцветные ионы Mn^U (см. при марганце).

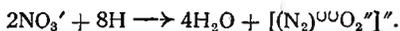
С другой стороны, ионы азота N^U могут соединяться с электронами, отнимать их от других ионов или атомов, т. е. могут окислять последние. Азотистая кислота, следовательно, может быть и окислителем. Например, она окисляет ионы иода в его атомы:



Соли азотистой кислоты применяются главным образом для изготовления азокрасок (см. Курс органической химии).

Азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{O}[(\text{N}_2)\text{O}_2]'$

При восстановлении водородом в момент выделения водных растворов NaNO_2 или KNO_2 анионы этих солей переходят в анионы азотноватистой кислоты. например:



Сама кислота представляет собой кристаллическое, нестойкое, легко взрывающееся вещество. Она легко растворяется в воде, в водном растворе гораздо более постоянна, но все же медленно разлагается на воду и закись азота. Диссоциация ее на ионы очень невелика: по своей силе она близко стоит к угольной кислоте (степень диссоциации последней всего 0,17%).

Надзотная кислота $\text{H}^{\text{O}} - (\text{O}_2)' - \text{N}^{\text{O}} \begin{matrix} \text{O}' \\ \text{O}' \\ \text{O}' \end{matrix}$, или $\text{H}^{\text{O}}\text{NO}_4'$

Эта кислота подобно надсерным кислотам представляет собой производное азотной и перекиси водорода, — смешанную ангидрокислоту (см. при надсерных).

Получена ее серебряная соль. В свободном состоянии кислота неизвестна. Получены также соли надфосфорной и надмышьяковой кислот, а также надкислоты и их соли для ряда других кислот. Несомненно, что все кислоты, при определенных условиях, могут переходить в надкислоты.

Круговорот азота в природе

Азот воздуха при грозовых разрядах переходит в азотную кислоту. Азотная кислота, попадая в почву, дает соли азотной кислоты;

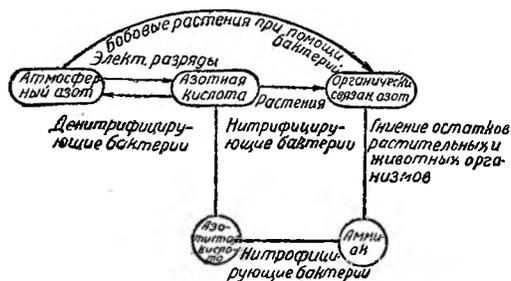


Рис. 65. Схема круговорота азота в природе.

помощи особых бактерий аммиак в почве переходит в азотистую кислоту.

Азотистая кислота окисляется дальше в азотную бактериями другого типа. Затем в почве существуют денитрифицирующие бактерии, переводящие соли азотной кислоты в азот.

Существует еще и другой путь связывания азота. На корнях бобовых растений находятся особые клубеньковые бактерии, которые умеют непосредственно утилизировать азот воздуха, переводя его в органически связанный азот. Дальше путь тот же, что и в первом случае.

последние утилизируются растениями, переводящими их в органически связанный азот. Органически связанный азот попадает потом в животные организмы. При гибели растений и животных, при гниении растительных и животных остатков выделяется аммиак (вот почему вблизи навозных куч пахнет аммиаком). При

Для доставления необходимого растениям азота искусственно удобряют почву селитрой, аммонийными солями серной и азотной кислот и другими.

Фосфор (P₄)

Фосфор широко распространен в природе, большей частью в виде солей фосфорной кислоты: фосфорит Ca₃(PO₄)₂; вивианит Fe₃(PO₄)₂ · H₂O; апатит 3Ca₃(PO₄)₂CaF₂ или 3Ca₃(PO₄)₂CaCl₂.

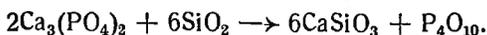
Кальциевая соль фосфорной кислоты Ca₃(PO₄)₂ является существенной составной частью костей и зубов.

Существенной частью протоплазмы, нервного и мозгового веществ являются фосфорсодержащие органические соединения.

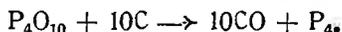
Фосфор был открыт в 1669 г. алхимиком Брандтом при перегонке остатка выпаренной мочи. Шееле в 1771 г. получил фосфор из костяной золы. В настоящее время для получения его пользуются встречающейся в природе Ca₃(PO₄)₂.

В заводском масштабе для этой цели накаливают до 1400° в электрической печи смесь указанной соли с песком (SiO₂) и коксом.

Ангидрид кремневой кислоты (SiO₂), как нелетучий при температуре печи, вытесняет из кальциевой соли летучий при данных условиях ангидрид фосфорной кислоты:

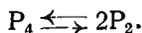


Далее идет восстановление углем ангидрида фосфорной кислоты



Пары фосфора улетучиваются. Их собирают в приемнике под водой. Далее фосфор очищают перегонкой с водяным паром в атмосфере CO₂ и отливают под водой в палочки в формах из олова или из стекла.

При этом получается *белый фосфор*. Вначале он прозрачен, бесцветен и мягок; удельный вес 1,82. Плавится при 44,3°. Кипит при 280,5°. При температурах около 300° молекулы его паров состоят из четырех атомов. При 1700° начинается диссоциация:



Растворим в сероуглероде. Легко загорается на влажном воздухе около 30°, в сухом значительно выше. На воздухе при обыкновенной температуре соединяется медленно с кислородом, давая белый дымок своих окислов. Это медленное окисление сопровождается в темноте зеленоватым свечением.

Белый фосфор энергично соединяется с галоидами. Вообще, является химически очень деятельным элементом и реагирует много энергичнее остальных своих модификаций: пурпурового, рубинового и черного, следовательно, обладает большим напряжением химической энергии (см. главу об измерении сил сродства). Белый фосфор обладает неприятным запахом и очень ядовит.

При освещении белого фосфора, при действии на него электрических разрядов, при нагревании его в пустоте или в газе, с которым он не взаимодействует, получается обычный продажный красный фосфор.

В настоящее время работами академика В. Н. Ипатьева и его сотрудника В. И. Николаева твердо установлено существование четырех кристаллических аллотропических модификаций фосфора: бесцветной, пурпуровой, рубиновой и черной. В нижеследующей таблице сопоставлены их удельные веса и температуры вспышки.

Ц в е т	Температура вспышки	Температура плавления	Удельный вес
Бесцветный фосфор .	55°	44,3°	1,82
Пурпурный фосфор .	200°	—	1,9
Рубиновый (со слабо-фиолетовым оттенком) фосфор	346°	—	2,11
Черный фосфор	около 490°	—	2,7

Эти четыре модификации дают ряд твердых растворов. Такими являются, например, оранжевый фосфор (с темп. вспышки 66,5° и уд. в. 1,85) и фиолетовые фосфоры. Последние представляют собой твердые растворы черного и рубинового фосфоров (с температурами вспышки от 352 до 425° и уд. в. от 2,17 до 2,5). Неопределенное понятие «красного» фосфора заменяется двумя: рубиновый и пурпуровый!

Бесцветный фосфор получается при нагревании раствора желтого фосфора в бензоле под давлением или возгонкой одного из фиолетовых фосфоров под уменьшенным давлением.

Пурпуровый фосфор получается при нагревании продажного красного фосфора с водой от 260 до 290° при давлении 30 — 60 ат.

Рубиновый фосфор получается при нагревании желтого фосфора до 335° при 165 ат в атмосфере азота и в присутствии свинца. Кристаллы этого фосфора в отраженном свете обладают слегка фиолетовым оттенком, в проходящем свете — имеют прекрасную рубиновую окраску.

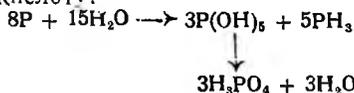
Черный фосфор, крупнокристаллический с металлическим блеском, получается при нагревании до 300 — 350° под давлением 90 — 250 ат желтого фосфора в атмосфере азота или углекислого газа 4 — 5 суток.

При нагревании в стеклянной трубке рубинового фосфора под уменьшенным давлением, начиная с 400° можно наблюдать возгонку его. При этом он превращается в пары бесцветного фосфора, оседающего на более холодных частях трубки в виде бесцветных капель.

Соединения фосфора с водородом (PH_3 , P_2H_4 и P_2H_6)

Акад. Б. Н. Ипатьев, действуя водой под давлением на белый и продажный «красный» фосфоры в пределах температур от 240° до 360° и давлений от 57 до 360 ат, получил фосфористый водород

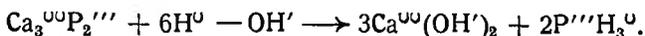
PH_3 и фосфорную кислоту:



При этом процессе, в конечном счете, три атома фосфора отдают 15 электронов другим пяти атомам, которые превращаются в трехзарядные отрицательные ионы фосфора, соединяющиеся с ионами водорода воды в $\text{P}'''\text{H}_3^{\ominus}$.

Ионы же P^{\ominus} соединяются с пятью гидроксильными ионами воды. Полученный нормальный гидрат, теряя воду, превращается в H_3PO_4 .

Подобно тому как при действии воды на некоторые нитриды металлов получается аммиак, образуется его аналог PH_3 также действием воды на некоторые фосфиды, например:



При этом получают и другие два фосфористых водорода, так как фосфористый кальций состоит из смеси фосфидов кальция: Ca_3P_2 и Ca_2P_2 .

Фосфин PH_3 представляет собой очень ядовитый бесцветный газ; P_2H_4 — жидкость, на свету или выше 58° разлагающаяся на PH_3 и твердый фосфористый водород P_{12}H_6 .

[Строение этих последних по аналогии с N_2H_4 , вероятно, таково: $(\text{P}_2)'''\text{H}_4^{\ominus}$ и $(\text{P}_{12})'''\text{H}_6^{\ominus}$].

Жидкий фосфористый водород воспламеняется на воздухе. Поэтому при действии воды на фосфористый кальций выделяющиеся пузырьки газа воспламеняются. Для получения чистого PH_3 выделяющийся газ пропускают через охлаждаемую U-образную трубку, в которой остаются P_2H_4 и P_{12}H_6 .

$\text{P}'''\text{H}_3^{\ominus}$, подобно аммиаку, может присоединить еще один ион водорода с образованием иона *фосфония* $(\text{P}'''\text{H}_4^{\ominus})^{\ominus}$ или PH_4^{\ominus} , дающего гидроокись $\text{PH}_4^{\ominus}\text{OH}'$, $\text{PH}_4^{\ominus}\text{Cl}'$, $\text{PH}_4^{\ominus}\text{Br}'$, $\text{PH}_4^{\ominus}\text{J}'$ и некоторые другие.

Гидроокись фосфония образуется при обыкновенной температуре при действии PH_3 на воду под давлением около 15 ат и при $+2^\circ$ около 3 ат., т. е. она очень непрочна. Она нерастворима в воде и представляет собой более слабое основание, чем $\text{NH}_4^{\ominus}\text{OH}'$. Хлористый и бромистый фосфонии также очень непрочны. Иодистый несколько прочнее.

Но все эти соли много легче распадаются на PH_3 и соответствующую кислоту, чем соли аммония (см. сравнительную характеристику).

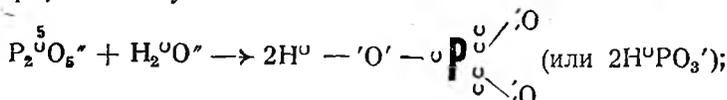
Кислородные соединения и кислоты фосфора

При горении фосфора в избытке воздуха образуется пятиокись фосфора, или ангидрид фосфорной кислоты, плотность пара которого приводит к формуле P_4O_{10} (точка плавления 563°). Мы будем в наших уравнениях для простоты пользоваться формулой P_2O_5 . Это белое твердое вещество, существующее в трех видоизменениях: аморфное, кристаллическое и стекловидное. При горении фосфора

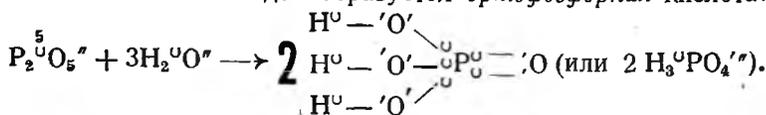
в ограниченном объеме воздуха образуется трехокись фосфора (P_4O_6 или просто P_2O_3) или ангидрид фосфористой кислоты — белое, твердое, с запахом чеснока вещество (плавящееся при $+23,8^\circ$ и кипящее при $+173^\circ$). Обычно при горении фосфора образуются оба эти окисла. Их легко отделить друг от друга, пользуясь низкой температурой кипения трехокси.

При взаимодействии с водой оба ангидрида дают кислоты фосфорные и фосфористые.

P_2O_5 чрезвычайно жадно соединяется с водой с большим выделением тепла (41 калория для аморфного видоизменения и 29 для кристаллического). При взаимодействии с холодной водой дает *метафосфорную* кислоту:

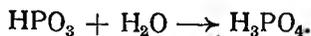


при кипячении же с водой образуется *ортофосфорная* кислота:



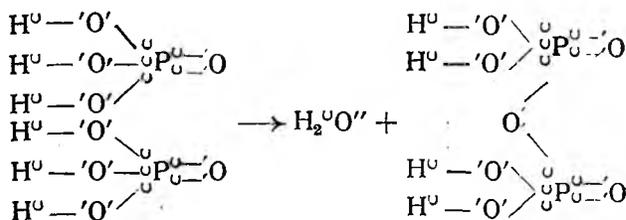
При стоянии P_2O_5 на влажном воздухе она превращается, притягивая воду, в вязкую массу метафосфорной кислоты.

Последняя бесцветна и прозрачна; ее отливают в палочки, похожие на стеклянные. Она хорошо растворима в воде и в растворе, при обыкновенной температуре, медленно переходит в фосфорную:



При кипячении это превращение идет быстро.

Фосфорная кислота — бесцветные кристаллы (плавящиеся при 42°). При ее нагревании до 255° каждые две ее молекулы, теряя одну молекулу воды, переходят в молекулу пирофосфорной кислоты:



или ($H_4^uP_2O_7''$).

Чистая пирофосфорная обыкновенно представляет собой бесцветную стекловидную массу, но может быть и в кристаллическом виде (темп. плавления 61°).

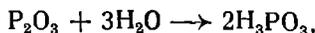
В растворе пирофосфорная медленно (присоединяя воду) переходит в ортофосфорную.

В лабораториях наиболее употребительна двунариевая соль ортофосфорной Na_2HPO_4 . В аналитической практике магний и фосфорную кислоту выделяют из растворов в виде аммонийно-магниевого соли $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При прокаливании она переходит в магниевую соль пирофосфорной:

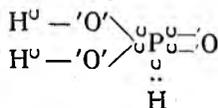


При взаимодействии P_2O_3 с водой получается ортофосфористая кислота:

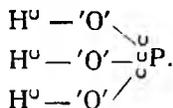


Чистая кислота — кристаллическое вещество (темп. плавления $73,6^\circ$).

Обычно она ведет себя как двусосновная кислота, но иногда и как трехсосновная, т. е. обычно только два иона водорода замещаются ионами металлов; поэтому ей придают строение:



Очевидно, она существует и в другой форме, когда реагирует как трехсосновная:



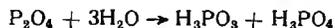
Только в этой последней фосфор является трехвалентным (положительно). Надо думать, что при действии воды на P_2O_3 сначала получаются молекулы, содержащие трехвалентный фосфор. Затем большая часть их перегруппировывается в молекулы, содержащие пентавалентный фосфор.

Вероятно, ортофосфористая кислота состоит главным образом из этих последних молекул, находящихся в равновесии с небольшим количеством других:



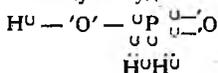
Существуют также и метафосфористая HPO_2 , аналог азотистой, и пирофосфористая $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

При нагревании продуктов горения фосфора в пустоте до 290° получается четырехокись фосфора $2\text{P}_4\text{O}_6 \rightarrow 3\text{P}_2\text{O}_4 + \text{P}_2$ в виде блестящих бесцветных кристаллов (на более холодных частях трубки, в которой протекает процесс). При растворении в воде, сопровождающемся выделением значительного количества тепла, получается:



фосфористая и фосфорная кислоты. Можно поэтому считать четырехокись (подобно четырехокиси азота) смешанным ангидридом этих обеих кислот.

Кроме указанных кислородных кислот фосфора, существуют и другие. Из них назовем еще фосфорноватистую H_3PO_2 . В ней только один водород замещается металлами. Поэтому строение ее молекулы будет:



Важнейшими из кислот фосфора являются ортофосфорная H_3PO_4 , метафосфорная HPO_3 и ортофосфористая H_2PO_3 .

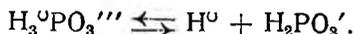
Наиболее устойчивой из всех кислот фосфора является метафосфорная. Фосфористая кислота является сильным восстановителем, например: восстанавливает ионы серебра до металлического серебра. Окисление ее раствором хлором воздуха протекает медленно. Галоиды, азотная и хлорноватистая окисляют ее (в H_3PO_4) быстро.

При нагревании она распадается:



на метафосфорную и фосфин.

Фосфористая кислота принадлежит к кислотам средней силы, распадаясь на ионы почти исключительно по уравнению:



Ортофосфорная более сильная кислота, но все же она значительно слабее серной. Распадается на следующие ионы:

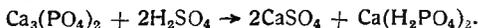


главным образом на ионы H° и H_2PO_4' .

Соли фосфорной кислоты являются одним из важнейших удобрений. К концу второго пятилетия производство суперфосфата дойдет до 20 млн. т; все мировое производство до последнего кризиса составляло всего 16 млн. т. В настоящее время у нас 7 заводов производительностью в 1 500 тыс. т. Сырьем для фосфорной промышленности до сих пор были фосфориты, причем наши фосфориты невыгодно отличаются от заграничных низким содержанием фосфора. Главнейшие месторождения их: Вятско-Камское, Казакстанское и Егорьевское составляют 1 200 млн. т, но в настоящее время апатиты Хибин сильно увеличивают сырьевую базу высокопроцентного источника фосфора. Разведанные запасы—300 млн. т, а вероятный запас — миллиард тонн. Апатит это фосфорно-кальциевая соль $Ca_4(CaCl)(PO_4)_3$. $Ca_4(CaF)(PO_4)_3$; таким образом, в природе встречаются хлорапатиты и фторапатиты или их смесь. По всем месторождениям СССР на 1 января 1932 г. запасы составляют около 3 млрд. т.

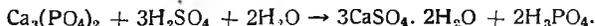
Фосфориты, или средняя соль кальциевой кислоты, нерастворимы и растениями не усваиваются; поэтому их переводят в другие растворимые соединения, в частности в суперфосфат, преципитат и пр.

Суперфосфат получают действием серной кислоты на фосфориты:



В результате получается смесь гипса с $Ca(H_2PO_4)_2$. Эта смесь известна под названием суперфосфата. Получение таким путем дает продукт с примесями, являющимися балластом, поэтому готовят двойной суперфосфат.

Первой стадией процесса является получение фосфорной кислоты:



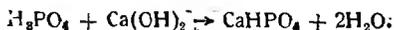
Насыщая фосфорную кислоту аммиаком, получают смешанное удобрение аммофос.



Обработывая кислотой другую порцию фосфоритов, получают двойной суперфосфат:



И, наконец, нейтрализуя фосфорную кислоту известковым молоком, получают преципитат:



Целесообразно использовать фосфорную кислоту для получения смешанного удобрения, аммофоса, аммонийных солей фосфорной кислоты, пропуская аммиак через фосфорную кислоту. Если же комбинировать производство аммофоса с производством аммиака, то можно использовать и отброс этого производства — фосфогипс, т. е. сернокислый кальций плюс примеси фосфорита. При переработке последнего аммиаком и углекислотой получается одно из ценнейших удобрений — сульфат аммония.

Таким образом, важно включить производство аммофоса в систему крупных комбинатов, где имеется азот и серная кислота.

В настоящее время есть тенденция заменить серную кислоту азотной. Таким путем можно получать смешанное удобрение из аммофоса и азотнокислого аммония, а также и другие комбинации сложных удобрений, в состав которых входит азот и фосфор в различных комбинациях. Еще более усовершенствованную форму удобрения представляют такие, куда входит одновременно калий, азот и фосфор. Они известны под названием «нитрофоска».

Для получения фосфатных удобрений интерес представляет щелочной способ, который состоит в спекании фосфоритов или апатитов со щелочными солями; фосфорная кислота переходит при этом в усваиваемую растениями форму.

В настоящее время поставлен вопрос о получении фосфорной кислоты электролизом, что дает возможность освободить большие количества дефицитных кислот и серной и азотной.

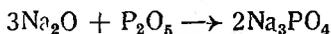
Фосфорная кислота и ее соли имеют, кроме того, обширную область применения: против ржавлеия, в производстве оптических стекол, эмали, для зубных цементов, в фотографии, в защищающих от огня составах и ряде других.

Интересно отметить существование соединений фосфора с серой, аналогичных кислородным соединениям фосфора.

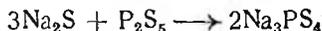
Существует соединение P_2S_5 — желтоватое кристаллическое вещество, получаемое при нагревании прямым соединением фосфора с серой.

По некоторым свойствам это вещество аналогично P_2O_5 .

Так, при нагревании

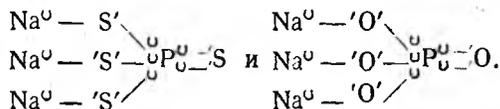


получается соль фосфорной кислоты, при нагревании же



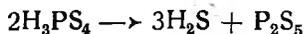
получается соль сульфопосфорной кислоты, т. е. фосфорной, в молекуле которой места ионов кислорода занимают ионы серы.

Строение этой соли аналогично строению соли фосфорной кислоты:

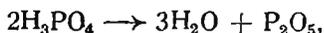


С этой точки зрения P_2S_5 называют сульф-ангидридом; $\text{Na}_2\text{S}'$, аналог $\text{Na}_2\text{O}'$, называют сульфокисью, $\text{Na}^{\ominus}\text{S}'\text{H}^{\oplus}$ (кислую соль сероводородной кислоты) сульфгидратом, ион $\text{S}'\text{H}^{\oplus}$ сульфоксил-ионом ($\text{O}'\text{H}^{\oplus}$ — гидроксил-ион).

Сульфокислоты легко разлагаются по следующему уравнению:

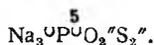


аналогично кислородным кислотам, например:



только это разложение фосфорной идет много труднее, чем сульфосфорной.

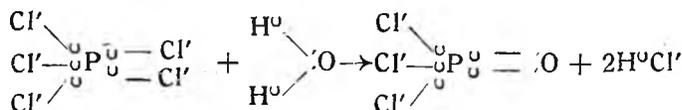
Кроме солей сульфокислот, где весь кислород кислородной кислоты замещен серой, существуют соли, где только часть ионов кислорода замещена ионами серы, например:



Соединения фосфора с галоидами, так же как и с кислородом, значительно прочнее галоидных соединений азота (ср. общую характеристику группы). Так, NCl_3 и NJ_3 очень взрывчаты, соединения типа NGd_5 вовсе не существуют. Тогда как для фосфора получены PF_5 (газ), PCl_5 и PBr_5 (твердые вещества). Известны и трехгалоидные соединения фосфора: PF_3 (газ), PCl_3 (жидкость), PBr_3 (жидкость) и PJ_3 (твердое вещество).

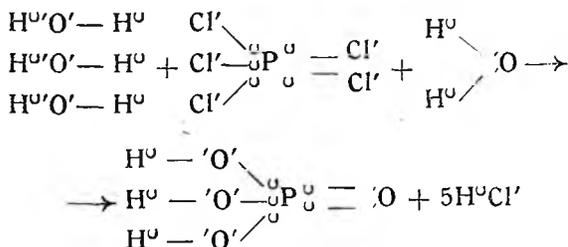
Все они получаются непосредственным соединением галоидов с фосфором. Все они при действии воды разлагаются с образованием галоидоводородов (см. при галоидах) и соответствующей кислородной кислоты фосфора.

При действии ограниченного количества воды на пятихлористый фосфор:



получается *хлорокись фосфора* POCl_3 — жидкость, кипящая при 107° .

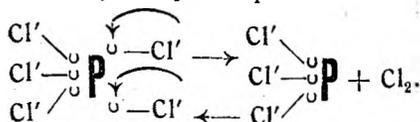
При действии избытка воды получается ортофосфорная кислота:



При действии воды на трехгалоидные соединения фосфора получается ортофосфористая кислота (см. при галоидах).

Пятигалоидные соединения менее прочны, чем трехгалоидные. Так, испаряясь при нагревании, молекулы пятихлористого фосфора

диссоциируют на молекулы треххлористого и хлора:



Соединение фосфора с азотом P_3N_5 , твердое вещество, распадающееся при нагревании в пустоте на фосфор и азот.

При нагревании в запаянной трубке с водой до 180° дает фосфорную кислоту и аммиак. Этим доказывається, что при соединении фосфора с азотом атомы первого,

как и следовало ожидать, отдают электроны атомам второго, образуя $\text{P}_3^{\text{U}}\text{N}_5^{\text{U}}$ (см. сравнительную таблицу и общую характеристику).

Мышьяк, сурьма и висмут

Теперь мы перейдем к сурьме, мышьяку и висмуту, причем будем говорить сразу обо всех этих элементах, сравнивая их главным образом с фосфором, а иногда с азотом. Тогда нам будет ясно, как по мере увеличения атомного веса нарастают металлические свойства и исчезают свойства металлоидные.

В природе мышьяк встречается, хотя и редко, в самородном состоянии, сурьма и висмут также. Это указывает на пониженную по сравнению с фосфором способность соединяться с различными веществами.

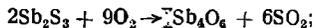
Мышьяк, сурьма и висмут в природе встречаются главным образом в виде сернистых соединений: реальгар As_2S_3 , аурипигмент As_2S_5 , мышьяковый нирит FeAsS , купферникель NiAs , сурьмяный блеск Sb_2S_3 , висмутовый блеск Bi_2S_3 .

Мышьяк добывается накаливанием As_4O_6 с углем или прокаливанием мышьякового колчедана $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$. Мышьяк улетучивается. Для очистки его еще раз возгоняют.

Сурьму получают накаливанием сурьмяного блеска с железом:



По другому способу, нагревая, выплавляют трехсернистую сурьму из руды и обжигают на воздухе:



полученную окись восстанавливают прокаливанием с углем и содой (или Na_2SO_4).

Висмут добывается из висмутового блеска обжиганием. Полученная трехокись восстанавливается прокаливанием с углем.

Соединение с водородом идет с гораздо большей трудностью, чем для фосфора. Получить мышьяковый, сурьмянистый и висмутистый водород непосредственным соединением элементов с водородом можно только при действии не молекулярного, а атомного водорода (водорода в момент выделения).

Фосфор и азот легко соединяются с металлами, давая соединения, называемые нитридами и фосфидами. Пример: $\text{Ca}_3^{\text{U}}\text{P}_2^{\text{U}}$; $\text{Mg}_3^{\text{U}}\text{N}_2^{\text{U}}$. Мышьяк и сурьма также могут соединяться с металлами, давая аналогичные соединения, например: $\text{Zn}_3^{\text{U}}\text{As}_2^{\text{U}}$. При действии воды

на фосфористый кальций получается фосфористый водород и гидроксид кальция. Мышьяковистый водород получается аналогичным путем труднее — приходится действовать на арсениды не водой, но кислотой.

Чем более благороден металл, тем более его соединения с мышьяком и сурьмой напоминают сплавы, но не соли мышьяковистого и сурьмянистого водорода и данного металла. В этом также проявляется большая металлическая природа мышьяка и сурьмы, чем фосфора.

Висмутистый водород вообще нельзя получить таким путем. Соединения висмута с металлами — только сплавы; его металлическая природа уже совершенно ясно выявляется. Мышьяковистый, сурьмянистый и тем более висмутистый водород гораздо менее прочны, чем фосфористый водород (см. общую характеристику): при нагревании они легко распадаются на свои составные части. Поэтому, если AsH_3 зажечь, то внутри голубоватого его пламени находится много паробразного мышьяка; при введении в такое пламя холодной фарфоровой чашки пары мышьяка оседают на ней в виде бурого с металлическим блеском налета.

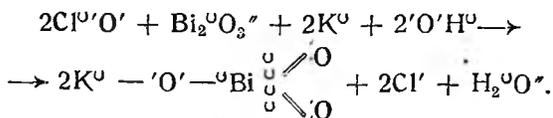
Этим свойством пользуются для открытия малых количеств мышьяка (например, при отравлении мышьяком).

Висмут проявляет в полной мере свойства металла. Сурьма — металло-металлоид.

Мышьяк, сурьма и висмут при сгорании образуют трехокиси. Трехокись мышьяка As_2O_3 существует в трех модификациях: стекловидная, аморфная и кристаллическая. Все бесцветны. Sb_2O_3 также образует несколько модификаций кристаллических и бесцветных. То же относится и к трехокиси висмута. На других окислах, аналогичных соответствующим окислам азота и фосфора, мы останавливаться не будем. Трехокиси мышьяка и сурьмы — ангидриды мышьяковистой и сурьмянистой кислот; пятиокиси — ангидриды мышьяковой, сурьмяной и висмутовой кислот.

При нагревании трехокиси мышьяка с азотной кислотой получается ортомышьяковая кислота H_3AsO_4 (написать уравнение), нагреванием которой до 210° получают As_4O_{10} — пятиокись — белое стекловидное, расплывающееся на воздухе вещество. Пятиокись сурьмы получается окислением сурьмы азотной кислотой. Сначала образуется ортосурьмяная кислота, белое нерастворимое вещество H_2SbO_4 . Последняя при 200° , теряя воду, дает пиросурьмяную кислоту $H_4Sb_2O_7$ и около 400° — ангидрид Sb_2O_5 , соломенно-желтое твердое вещество.

При окислении хлором трехокиси висмута в щелочном растворе получается красный осадок соли метависмутовой кислоты:

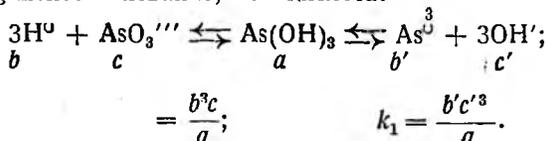


При кипячении этой соли с разведенной азотной кислотой получают: калиевая соль азотной кислоты и метависмутовая кислота (красного цвета) HViO_3 . Последняя около 120° теряет воду, переходя в бурую пятиокись Vi_2O_5 .

Трехокиси сурьмы и мышьяка обладают и основным и кислотным характером. Отвечающие им гидроокиси $\text{As}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$ играют роль и основания и кислоты.

Трехокись висмута обладает только основным характером, гидроокись ее — только основание.

$\text{As}(\text{OH})_3$ менее основание, чем кислота:

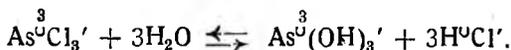


Для гидроокиси мышьяка $k > k_1$.

Основные свойства гидроокиси сурьмы значительно больше.

$\text{Vi}^{\text{I}}(\text{OH})_3'$ реагирует только как основание.

Хлористые соединения этих элементов гидролизуются почти нацело:

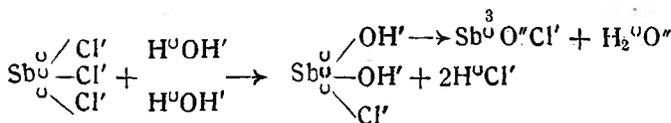


Если мы прибавим избыток HCl , то этим самым сможем в значительной степени обратить процесс справа налево. При достаточной концентрации HCl можно получить почти нацело нейтрализацию основания $\text{As}^{\text{2}}(\text{OH})_3'$ соляной кислотой. Если мы заранее прибавим большой избыток концентрированной HCl , — гидролиза $\text{As}^{\text{2}}\text{Cl}_3'$ почти не будет.

Если такой раствор хлористого мышьяка подвергнуть электролизу, то на катоде выделяется мышьяк. Следовательно, он ведет себя как металл, в растворе существуют свободные катионы мышьяка As^{III} .

Гидролиз хлористой сурьмы идет менее глубоко, чем гидролиз $\text{As}^{\text{2}}\text{Cl}_3'$. Процесс еще легче повернуть обратно действием соляной кислоты.

Об увеличении металлических свойств сурьмы, по сравнению с мышьяком, мы можем судить и по тому, что гидролиз SbCl_3 идет не до основания, а до основной соли. Это характерный признак металлов (обладающих металлоидными свойствами):



Если действовать на сурьму концентрированной серной кислотой, то, совершенно как при действии на какой-нибудь металл, получается соль сурьмы и серной кислоты $Sb_2^{\text{V}}(SO_4)_3$. При взаимодействии с небольшим количеством воды эта соль образует кристаллы кристаллогидрата: $Sb_2^{\text{V}}(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. В растворе сильно гидролизуется.

Известна также соль азотной кислоты $Sb^{\text{V}}(NO_3)_3$.

Итак, трехвалентная сурьма в своих соединениях выявляет себя как металлоид с целым рядом признаков металла. Пятивалентная сурьма обладает металлоидными свойствами. Sb_2O_5 , как было выше указано, настоящий кислотный ангидрид.

Bi в своей трехвалентной форме совершенно не проявляет металлоидной природы.

$BiCl_3$ представляет собой настоящую соль. Хлористый висмут гидролизуется меньше, чем хлористая сурьма.

У висмута, в его пятивалентной форме (см. выше), наблюдаются металлоидные свойства, однако в большинстве своих соединений и по внешнему виду висмут является настоящим металлом, металлом типа металлоида-металла. Как таковой, он образует комплексные ионы. Если приливать к раствору ионов трехвалентного висмута раствор ионов иода, то выпадает черный осадок BiJ_3 . В избытке ионов иода осадок растворяется, давая красновато-оранжевый раствор.

Это обусловливается образованием комплексного аниона $(Bi^{\text{V}}J_4)^-$. При выпаривании выпадают кристаллы комплексной соли $KBiJ_4$. Точно также и сурьма дает комплексные анионы, как, например, $(Sb^{\text{V}}Cl_4)^-$.

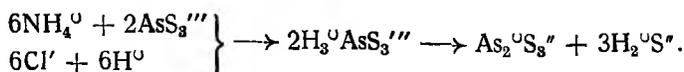
Постепенное нарастание в этой группе металлических свойств и уменьшение металлоидных, по мере увеличения атомного веса, находит себе ряд подтверждений; например, при фосфоре было сказано, что азот и фосфор могут соединяться друг с другом, причем азот отнимает у фосфора электроны: $P_2^{\text{V}}N_5^{\text{III}}$. Фосфор и висмут дают соединения $Bi^{\text{V}}P^{\text{III}}$ (черное вещество). Получается это соединение при действии PH_3 при 100° на $BiCl_3$:



Было сказано, что фосфор с серой дает сульфангидрид P_2S_5 (аналог ангидрида P_2O_5), образующий с сернистыми щелочами сульфосоли.

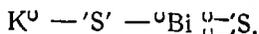
Это еще более характерно для мышьяка и сурьмы. В аналитической химии аммонийные сульфосоли мышьяка и сурьмы: $(NH_4)_3AsS_3$ (аммонийная соль сульфомышьяковистой), $(NH_4)_3AsS_4$ (аммонийная соль сульфомышьяковой), $(NH_3)SbS_3$ (аммонийная соль сульфосурьмянистой) и $(NH_4)_3SbS_4$ (аммонийная соль сульфосурьмяной), играют большую роль.

Соответствующие кислоты очень непрочны и в момент образования, при действии на сульфосоли кислотами, разлагаются на сероводород и сернистые соединения, например:



Висмут также способен образовывать сульфоанионы, но в меньшей степени.

Известна соль KBiS_2 — калиевая соль метасульфовисмутистой кислоты:



В заключение изучения мышьяка, сурьмы и висмута мы должны сказать, что, чем ближе элемент стоит к фосфору, тем больше он дает аллотропических модификаций. Так, мышьяк известен в трех аллотропических модификациях. Обыкновенный, металлический или серый мышьяк образует кристаллы, похожие на кристаллы металлов, хорошо проводит теплоту и электричество. При нагревании серого мышьяка в трубке в струе водорода на стенках трубки образуются черные кристаллы и желтый порошок; это две модификации мышьяка, аналоги черного и бесцветного фосфоров. Кроме обыкновенной сурьмы, известно желтое ее видоизменение (образующееся при окислении сурьмянистого водорода при -90°). Висмут существует в одной модификации.

В общем мы должны сказать, что и в этой металлоидной подгруппе (N, P, As, Sb и Bi), по мере увеличения заряда ядра и числа электронов, и несмотря на появление, начиная с мышьяка, 18-электронной оболочки у пятиявалентных положительных ионов, уменьшаются металлоидные свойства, появляются и увеличиваются металлические: через металлоиды фосфор и мышьяк и металло-металлоид сурьму мы переходим к металлоиду-металлу висмуту.

Ванадий, ниобий и тантал

Сравнительная таблица

Химический знак	V	Nb	Ta
Порядковый номер	23	41	73
Атомный вес	50,95	93,5	181,5
Состояние при обыкновенной температуре	Т в е р д ы е		

Цвет при обыкновенной температуре	Серебристо-белый	Стально-серый	Серый
Удельный вес	5,7	12,7	16,6
Температура плавления	1715°	1950°	3030°
Схема атомов	10 2, 6, (3) (2)	28 2, 6, (4) (1)	60 2, 6, (3) (2)
Радиусы атомов по Гольдшмидту Å	1,32	1,43	1,46

Эти элементы по своему положению в периодической системе должны обладать менее металлоидным характером, чем их соседи по другой подгруппе пятой группы: фосфор, мышьяк и сурьма.

И действительно, ванадий, ниобий и тантал не дают водородистых соединений типа фосфористого, мышьяковистого и сурьмянистого водородов, т. е. не обладают определенно выраженной отрицательной валентностью. Повидимому, они могут образовывать непрочные водородистые соединения металлического типа.

Они дают ряд окислов такого же состава, что и элементы другой подгруппы этой группы. Низшие их окислы носят более основной характер, высшие — более кислотный, но все же амфотерный.

Все три образуют комплексные анионы, не дают перекисей, но надкислоты. Способность давать надкислоты особенно хорошо выражена у ванадия (целый ряд надкислот).

Все три дают пятиокиси R_2O_5 , играющие вполне определенную роль ангидридов слабых кислот.

Ванадиевая кислота HVO_3 является наиболее сильной, танталовая наиболее слабой, следовательно, ванадий значительно металлоиднее тантала.

Пятиокись тантала играет роль и основания, хоть и очень слабого, тогда как пятиокиси ванадия и ниобия функционируют только как кислотные ангидриды.

Гидролиз пятифтористых RF_5 соединений слабее в направлении



пятифтористый тантал представляет собой уже умеренно гидролизующуюся соль.

Следовательно, в общем и в этой подгруппе наблюдается, по мере увеличения атомного веса, уменьшение металлоидной и нарастание металлической природы. Но и та и другая здесь выражены слабо, что вполне соответствует положению этих элементов в периодической системе.

Ванадий широко распространен в природе в изверженных горных породах, но в незначительных количествах. Руды его: патронит (сернистый ванадий и сернистый колчедан), карнотит (окислы ванадия, урана и некоторых других элементов и соли ванадиевой кислоты), росколит (силикат ванадия, калия и алюминия).

Добывание соединений ванадия сосредоточено главным образом в США. Руды сплавляют с натриевой солью азотной кислоты. При этом образуется натриевая соль ванадиевой кислоты. Ее извлекают водой.

Металл ванадий получают, накаливая пятиокись V_2O_5 с углем или алюминотермически из той же пятиокиси.

Ванадий применяется для ванадиевой стали (0,3 — 0,5% ванадия), отличающейся вязкостью.

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Мы подходим к четвертой группе — к середине периодической системы — с двух сторон. Со стороны металлов первой группы и со стороны металлоидов седьмой. Мы видели, что в общих чертах, по мере подхода к середине системы, к четвертой группе, постепенно уменьшаются и металлические (идя слева направо: от первой через вторую и третью) и металлоидные свойства (справа налево: от седьмой через шестую и пятую).

Металлоидные свойства типичных металлоидов четвертой группы — углерода и кремния — менее резко выражены, чем у справа от них стоящих металлоидов.

Металлические свойства типичных металлов этой группы, олова и свинца, также ослаблены по сравнению с металлами, стоящими в системе слева от них.

К этой группе принадлежат: углерод, кремний, германий, олово и свинец и другая подгруппа: титан, цирконий, гафний, торий.

Мы остановимся сначала на типичных металлоидах этой группы — углероде и кремнии.

Углерод (C)

Об атоме углерода, его строении и электронно-ионном строении соединений углерода было достаточно сказано в соответствующих местах общей части.

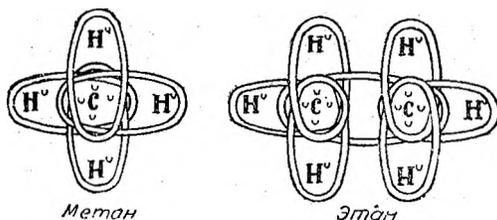


Рис. 66.

К сказанному можно еще прибавить следующее. Некоторые авторы считают, что электроны неполярных ⁽¹⁾ связей в соединениях углерода вращаются вокруг связываемых ими положительных ионов углерода и других элементов.

С этой точки зрения строение метана и этана изображено на рис. 66.

Эллипсы, обходящие связываемые ими ионы, — это орбиты электронов связей.

⁽¹⁾ О неполярной связи между C и H в связи с дипольным моментом этой связи см. в соответствующем месте общей части.

В то же время углерод с большим трудом соединяется с водородом, лишь при действии вольтовой дуги между угольными электродами в атмосфере водорода (образование ацетилена C_2H_2) или при пропускании последнего над накалившимся добела углем (CH_4). Хотя водород является элементом, атомы которого обычно при химических взаимодействиях отдают свои электроны, однако отнятие электрона от свободного атома водорода требует значительной затраты работы (312 кал.). Присоединение электрона к атому углерода также. Поэтому при обыкновенной температуре углерод не соединяется с водородом.

С кислородом, — элементом, атомы которого легко присоединяют к себе электроны, — углерод также не способен соединяться при обыкновенной температуре, но при высокой температуре, при накаливании он легко сгорает в кислороде или на воздухе, образуя (при достаточном доступе кислорода) двуокись углерода.

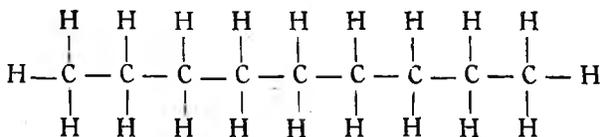
При высоких температурах электрической печи углерод соединяется с большим числом металлов и с некоторыми металлоидами, например, с серой и кремнием.

«Физическое постоянство угля, — говорит Д. И. Менделеев, — находится, без сомнения, в связи с его химическим постоянством. Это есть тело, повидимому, не обладающее при обыкновенной температуре энергией: так, уголь не растворяется ни в одной из известных жидкостей и ни с чем при обыкновенной температуре не соединяется...»

Благодаря тому, что химическая природа углерода, как это показывает его положение в системе, выражена нерезко, соединенный с ним элемент сообщает всему соединению тот или иной характер, свойствами этого элемента обусловленный.

Несмотря на мало выраженную способность атома углерода к отдаче и присоединению электронов, он образует очень прочные соединения с рядом элементов. Это, несомненно, зависит от прочности здания атома углерода. Его электроны, так или иначе связанные с электронами с ним соединенных атомов других элементов, прочно им удерживаются, обуславливая этим прочность всей молекулы.

Этим же можно объяснить и прочность связи атомов углерода друг с другом, в результате которой получаются сложные молекулы углеродистых соединений, содержащие длинные цепи атомов углерода, соединенных друг с другом, например:



Существуют соединения, содержащие по несколько десятков так связанных друг с другом атомов углерода, например: $C_{60}H_{122}$. Отсюда как следствие вытекает способность углерода давать с одним только водородом колоссальное количество соединений.

Что касается полярных соединений углерода, обладающих также большой прочностью, например, C^4O_2 , то здесь дело сводится, конечно, к очень большой деформирующей способности четырехзарядного с очень малым радиусом (около 0,2 Å по Паулингу) положительного иона углерода. Здесь, как и у кислотных соединений серы (см. о деформации), большая деформация электронных орбит ионов кислорода ведет к укреплению этих орбит, что и дает прочность всему соединению.

Прочность соединений углерода, прочность связей в молекулах его соединений дает возможность накапливать в зданиях этих, очень сложно построенных, молекул большие запасы энергии.

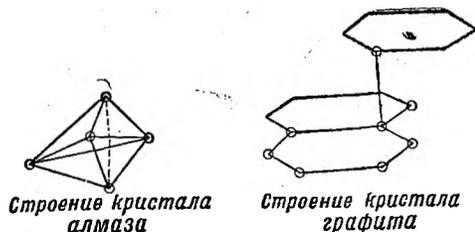


Рис. 67.

Углерод — один из элементов, входящих в состав животных и растительных организмов.

Углерод образует огромное количество соединений; поэтому его соединения выделены в особый отдел, называемый *органической химией*, так как большинство веществ, из которых образуются организмы, ко-

торые входят в состав организмов и которые вырабатываются последними при их жизнедеятельности, представляют собой углеродистые соединения. Кроме того, прежде думали, что без участия какой-то таинственной «жизненной силы» невозможно получить эти вещества. Теперь умеют получать в лабораториях очень много природных органических веществ из их элементов; кроме того, приготовлены искусственно целые сотни соединений углерода, не встречающиеся в организмах. Правильнее поэтому теперь называть органическую химию просто «химией соединений углерода».

В общей химии также рассматривают некоторые из соединений углерода, так как он входит в одну из природных групп сходных между собой элементов.

Углерод встречается в виде *алмаза*, *графита* и *аморфного углерода*.

Рентгенографический анализ показал, что в кристаллах видоизменений углерода существуют неполярные связи. В кристаллах алмаза каждый атом углерода окружен симметрично вокруг него расположенными атомами углерода. Если взять любой из этих атомов, то он окажется в центре правильного тетраэдра, по углам которого расположены другие атомы углерода (рис. 67).

В кристаллах графита *расположение* атомов углерода несимметрично. При этом шесть атомов углерода образуют шестиугольник.

Аморфный углерод — просто мелкокристаллический графит, но вовсе не третье аллотропическое видоизменение углерода.

Что алмаз — чистый углерод, в этом можно убедиться, сжигая

его в кислороде. При этом получается, как и при горении чистого углерода, только двуокись последнего CO_2 .

Алмазы находят в Индии, Борнео, Бразилии и Южной Африке. Наиболее богатые их месторождения это Бразилия и Южная Африка. Кристаллы рассеяны в вулканических породах.

Природные формы алмаза совсем не похожи на служащие для украшения бриллианты. Последние получают из природных алмазов путем их шлифовки.

Алмаз самый твердый из встречающихся в природе камней, поэтому его шлифуют его же порошком.

Удельный вес алмаза 3,51. Большинство алмазов бесцветно («чистой воды»); окрашенные встречаются редко. Черные алмазы ценятся меньше бесцветных. Алмаз *трудно* поддается разрушению и химическому изменению; при обыкновенной температуре он ни в чем не растворяется и ничем не разлагается.

Условия образования алмаза в природе еще не совсем выяснены,

Муассану удалось (в 1887 г.) получить искусственно кристаллики, состоящие из углерода и обладающие формой и твердостью алмаза.

Для этого он растворял (полученный обугливанием сахара) углерод в расплавленном железе (при температуре около $3\ 000^\circ$) и выливал расплавленную массу в толстостенный медный сосуд (кусок меди, в котором была просверлена полость), охлаждаемый водой. Расплавленная масса быстро покрывалась при этом твердой коркой. При дальнейшем стоянии медленно охлаждалась и затвердевала и внутренняя часть. При этом часть растворенного при высокой температуре углерода выделялась в виде кристаллов (микроскопически маленьких) алмаза. Большая же часть углерода выделялась в виде графита.

Муассан получал кристаллы алмаза не более 0,7 мм диаметром.

В 1908 г. были получены алмазы диаметром до 2,7 мм электролизом расплавленного карбида кальция (Буаменю). ⁽¹⁾ Недавно, в 1920 г., было показано, что для превращения графита в алмаз недостаточно большого давления; необходимо еще присутствие железа и окиси углерода (Персонс).

В природе *графит* встречается на Цейлоне, в Сибири и других местах в виде темносерого, блестящего непрозрачного вещества, состоящего из тонких шестиугольных пластинок.

В настоящее время его получают, пропуская переменный ток через массу, состоящую из мелких кусочков угля (зерненный уголь).

Графит — хороший проводник электричества (в противоположность алмазу, который электричества не проводит); он очень мягок и легче алмаза (уд. вес графита 2,17—2,3). Применяется он между прочим для выделки карандашей.

Аморфный углерод представляет собой главную составную часть искусственных и природных углей, к которым относятся нижеперечисленные виды.

⁽¹⁾ Между прочим это доказывает присутствие в расплавленном карбиде кальция свободных отрицательных молекул-ионов углерода (C_2)^{*}.

Сажа — почти чистый аморфный углерод.

Сахарный уголь — почти чистый аморфный углерод, получаемый при обугливании сахара. Из него можно получить совершенно чистый аморфный углерод, если кипятить его с кислотами для удаления небольшой примеси минеральных веществ (зола) и после этой обработки кислотами долго прокалывать в струе хлора для удаления поглощенного (см. дальше) при обугливании водорода.

Древесный уголь представляет собой черные, немного блестящие, очень пористые куски. Он получается при «сухой перегонке» (т. е. при нагревании без доступа воздуха) дерева. Кроме угля, при этом получаются жидкие и газообразные вещества (светильный древесный газ, состоящий главным образом из смеси соединений углерода с водородом и водорода).

Выжигают уголь из дерева и просто складывая поленья в кучи, имеющие в середине вертикальный канал и покрытые землей и дерном; в канале разводят огонь. Куча дерева накаливается и обугливается.

В древесном угле содержится около 95% углерода. Он обладает способностью поглощать большие количества газов (так, например, кусочек букового деревянного угля объемом в 1 см³ поглощает 19 см³ аммиака, 9 см³ кислорода и 50 см³ сероводорода).

Если нагреть поглотивший какой-нибудь газ кусочек угля в безвоздушном пространстве, то газ при этом выделяется.

Это поглощение называется *адсорбцией* и зависит от притяжения молекул газов поверхностью угля, на которой они и удерживаются в большом количестве (в виде уплотненного, сгущенного газа) силой этого притяжения. В древесном угле находится большое количество пор, поэтому общая поверхность маленького кусочка угля очень велика, и на ней (внутри в порах угля и снаружи) скопляется большое количество молекул газа. Молекулы эти очень сближены, по сравнению с их расстоянием друг от друга в свободном газе; вот почему большой сравнительно объем газа помещается при поглощении в небольшом объеме кусочка угля.

Древесный уголь притягивает и поглощает не только молекулы газов, но и молекулы растворенных веществ. Так, например, если раствор лакмуса прокипятить с порошком древесного угля, то жидкость совершенно обесцветится. На сахарных заводах кипятят с древесным углем сахарный сироп, окрашенный в бурый цвет смолой, для удаления последней.

На явлении адсорбции основано и применение древесного угля в фильтрах.

Порошок древесного угля из кизилового дерева часто сам собой загорается на воздухе. Это зависит от того, что он, содержа очень много пор, поглощает и сгущает в себе много кислорода воздуха; начинается сначала медленное соединение углерода с кислородом с образованием двуокиси СО₂. Это соединение сопровождается выделением тепла; это выделение тепла ускоряет процесс соединения; от этого выделяется в единицу времени все большее и большее коли-

чество тепла; наконец, порошок нагревается до температуры воспламенения и загорается. Что кислород воздуха поглощается углем, можно легко показать на следующем опыте.

Высушенный (осторожно) кусочек желтого фосфора обсыпают, положив на тарелку, сажей и оставляют стоять на воздухе рядом с другим кусочком (на другой тарелке), не обсыпанным сажей. Оказывается, что первый воспламеняется значительно скорее второго.

Костяной уголь получают при сухой перегонке животных остатков, в особенности костей. Каки древесный уголь, он обладает адсорбционной способностью.

Кокс — уголь (с 96% чистого углерода), получающийся при сухой перегонке каменного угля. Он представляет собой пористую, плотную массу.

Торф, бурый уголь, обыкновенный каменный уголь и антрацит представляют собой продукты разложения растений без доступа воздуха. Они, на ряду с углеродом, содержат небольшие количества кислорода и водорода, а также азота. Меньше всего свободного углерода в торфе (60%) и больше всего в антраците (94%).

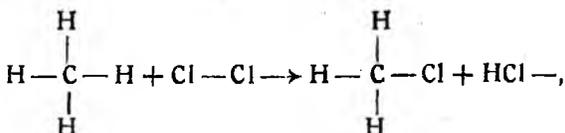
Соединения углерода с водородом

Углерод дает с водородом очень много соединений. Здесь мы рассмотрим только метан CH_4 и ацетилен C_2H_2 .

Остальные рассматриваются в органической химии. Здесь мы остановимся также на понятии изомерии, которое легко уяснить себе при помощи некоторых соединений углерода с водородом.

Понятие об изомерии соединений углерода

Если подействовать на метан CH_4 хлором, то последний будет замещать водород метана, образуя ряд «продуктов замещения» последнего:



содержащих один, два, три и четыре атома хлора в молекуле: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

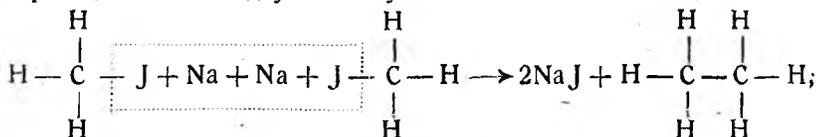
Также легко можно заместить водород метана бромом. Иодом заместить трудно, но все таки возможно.

Такое замещение называется *металлацией*.

Действуя теперь на продукт замещения одного атома водорода иодом CH_3I (иодистый метил; группа CH_3 называется метилом) металлическим натрием, мы получим иодистый натрий и соединение углерода с водородом формулы C_2H_6 .

Пользуясь формулами строения, мы легко можем установить взаимную связь атомов в молекуле полученного соединения углерода

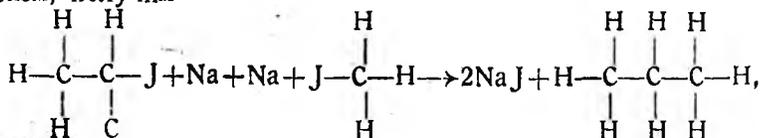
с водородом или *углеводорода* (соединения углерода с водородом называют углеводородами). Соединение C_2H_6 , очевидно, образовалось из двух молекул CH_3J , так как содержит в молекуле два атома углерода; натрий отнимает от двух молекул иодистого метила иод:



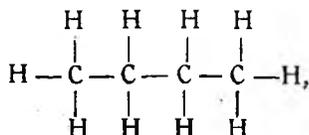
образуя иодистый натрий; атомы же углерода обеих молекул соединяются друг с другом освободившимися за уходом иода валентностями (или, как еще говорят, «единицами сродства») и образуют молекулу углерода, содержащую два атома углерода, непосредственно связанных друг с другом.

В молекуле этого углеводорода (называемого «этаном») можно, как и в метане, заместить какой-нибудь атом водорода галогидом. Заместив иодом, получим C_2H_5J — *иодистый этил* (группу C_2H_5 называют «этилом»).

Действуя на смесь частиц иодистого этила и иодистого метила натрием, получим



углеводород, содержащий в частице три непосредственно связанных между собой атома углерода; подобным же путем можно получить углеводород с четырьмя атомами углерода в молекуле



с пятью, шестью и т. д.

Ряд связанных непосредственно друг с другом атомов углерода называют *углеродной цепью*.

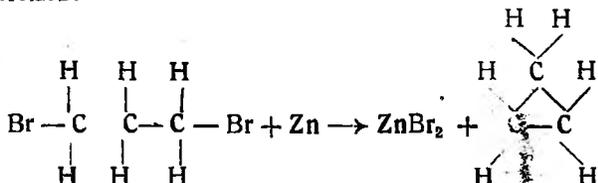
Существенной особенностью углерода, как было уже указано, является способность его атомов образовывать углеродные цепи.

Это явление наблюдается (хотя и в меньшей степени) еще у некоторых элементов (например, у кремния), но углерод характеризуется тем, что *образует цепи очень легко*, и что *цепи* эти могут состоять из большого числа *атомов углерода*, — встречаются цепи, содержащие 60 атомов его.

Этим свойством углерода объясняется существование огромного количества углеродистых соединений. В настоящее время известно

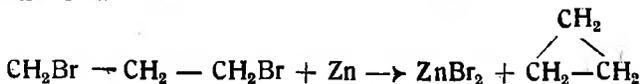
около 120 000 этих соединений, непрерывно идет получение новых и скоро, вероятно, будет их известно до 200 000.

Кроме цепей вышеприведенного вида, существуют еще замкнутые цепи; так, например, при действии цинка на углеводород, содержащий в молекуле три атома углерода и два атома брома (у крайних углеродов), получается молекула, содержащая три атома углерода, соединенные друг с другом так, что образуется как бы кольцо углеродных атомов:

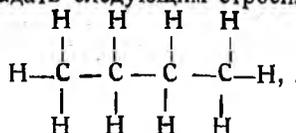


Цепи первого рода (см. выше) называются *открытыми* цепями.

Чтобы формулы строения занимали меньше места, их можно писать сокращенно так:



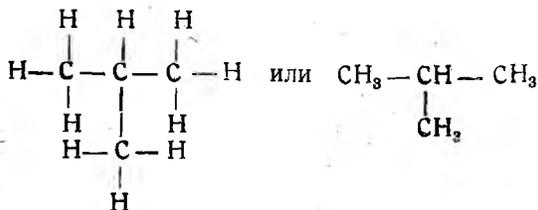
Углеводород с четырьмя атомами углерода в молекуле должен по предыдущему обладать следующим строением:



или сокращенно:



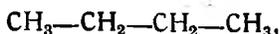
Но атомы в такой молекуле могут быть расположены и иначе:



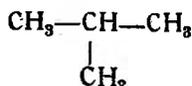
Следует ожидать, что такой углеводород будет отличаться по своим свойствам от первого, в котором те же четыре атома углерода и десять атомов водорода расположены иначе (друг по отношению к другу). И действительно, существует два газообразных углеводорода C_4H_{10} . Один из них сгущается в жидкость при $+10^\circ$, другой труднее — при -17° .

Среди углеродистых соединений постоянно встречаются случаи, когда два или несколько соединений, содержащих в молекуле одно и то же число атомов одних и тех же элементов, отличаются друг от друга своими свойствами. Такое явление называется *изомерией*, а такие вещества *изомерами*.

Соединение с цепью, как у первого углеводорода



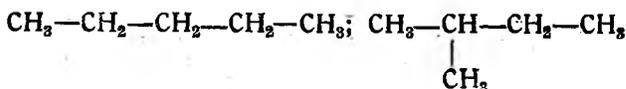
называется соединением с *открытой цепью нормального строения* (или неразветвленной цепью); соединение с такой группировкой, как у второго:



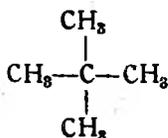
соединением с открытой цепью *изостроения* или *ненормального строения* (также — соединением с боковой цепью).

Без теории строения явление изомерии мало понятно; теория эта может предсказать в каждом отдельном случае число [возможных изомеров.

Так, например, теория предсказывает для углеводорода с пятью атомами углерода три изомера: }



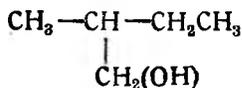
и



Все они существуют в действительности и представляют собой жидкости, кипящие одна при 37°, другая при 30° и третья при 9°.

Однако существуют и такие изомеры, которых по теории строения не должно быть.

Так, например, в среднем (из только что написанных) углеводороде замещением атома водорода в одной из групп CH_3 , соединенной с CH , на гидроксил получают соединение:



называемое амиловым спиртом.

Оказывается, что существует *три* различных соединения, обладающих *таким же точно* строением и заключающих такое же точно число атомов углерода и водорода в молекуле.

Отличаются они друг от друга по своим физическим свойствам, например, одно из них вращает плоскость поляризации (см. в физике) вправо, другое влево, третье вовсе не вращает.

Такие изомеры называются *физическими* (или оптическими) изомерами.

Для объяснения физической изомерии понадобилось развить теорию строения в *теорию расположения атомов* в пространстве (стереохимическая гипотеза). Сделано это было Вант-Гоффом (1874 г.) и одновременно с ним и независимо от него Лебелем.

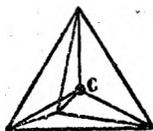


Рис. 68.

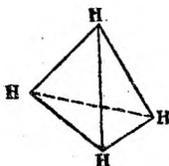


Рис. 69.

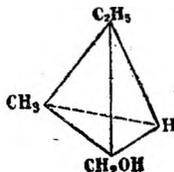


Рис. 70.

До сих пор мы изображали четыре валентности углерода черточками, лежащими в одной плоскости и образующими друг с другом равные (прямые) углы. По стереохимической гипотезе эти четыре валентности или, вернее, их направления равномерно распределены в пространстве, т. е. расходятся из атома углерода как из центра в разные стороны (не на плоскости, но в пространстве) под одинаковыми углами друг к другу. Выходит так, как будто углеродный атом находится в центре правильного тетраэдра (тело, ограниченное четырьмя равносторонними треугольниками), к четырем углам которого направлены четыре валентности этого атома (рис. 68). Жирные линии—направления валентностей. Можно устроить наглядную модель углеродного атома с направлениями валентностей, воткнув в пробку четыре вязальные спицы так, чтобы они расходились в разные стороны и все были под равными углами друг по отношению к другу.

Сэтой точки зрения молекула, например, метана, может быть изображена правильным тетраэдром, в центре которого находится углерод, а по четырем углам помещаются четыре атома водорода (рис. 68); чтобы рисунок был проще, можно не изображать направлений единиц сродства и находящегося в центре атома углерода, но нарисовать лишь тетраэдр и у четырех углов поставить по атому водорода (рис. 69). Такое изображение будет удобнее при дальнейших рассуждениях.

Представим себе теперь, что в центре тетраэдра находится напечатанный жирным шрифтом атом углерода амилового спирта (см. выше), а по углам те группы, с которыми он соединен. Мы получим фигуру, показанную на рис. 70.

Можно себе представить, кроме этого, еще другое расположение этих групп в пространстве, так что получаются две молекулы одинакового строения (т. е. с одной и той же взаимной связью атомов),

но с различным расположением в пространстве одинаковым образом связанных друг с другом атомов (рис. 71).

Что это два различных расположения в пространстве групп, связанных с центральным атомом углерода, ясно из невозможности их совмещения. Если мы представим себе, что правый тетраэдр мы вдвинем в левый так, чтобы ребра (C_2H_5-H) совпали, то ребро ($H-CH_2OH$) правого пойдет по ребру ($H-CH_3$) левого и ребро

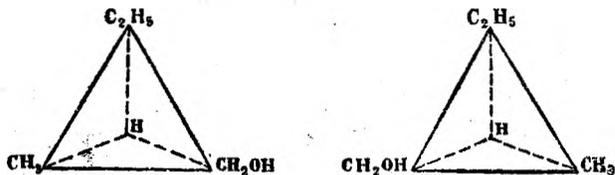


Рис. 71.

($H-CH_3$) правого по ребру ($H-CH_2OH$) левого; как бы мы ни пробовали, нам не удастся вдвинуть один тетраэдр в другой так, чтобы все их соответственные ребра совпали друг с другом, т. е. не удастся их совместить. Эти два тетраэдра отличаются друг от друга, как предмет от своего изображения в зеркале или как перчатка правой руки

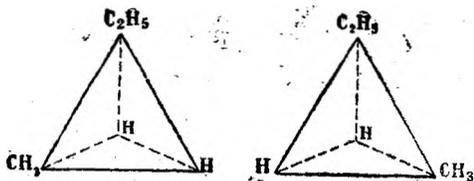


Рис. 72.

от перчатки—левой; нельзя представить себе перчатку правой руки всунутой в перчатку левой так, чтобы спинка ее прилежала к спинке левой, сторона, отвечающая ладони, к такой же стороне левой и чтобы в то же время все пальцы пра-

вой перчатки были вдвинуты в соответствующие пальцы левой.

То же относится и к предмету с его зеркальным изображением; все это вещи несимметричные, или *асимметрические*; таковы же и наши две молекулы; они построены асимметрично. В них находится атом углерода, соединенный с четырьмя различными группами (CH_3 , H , C_2H_5 , CH_2OH); такой атом углерода называется *асимметрическим*. При нем, значит, возможны два изомера одного и того же строения, но с различным расположением атомов в пространстве.

Сделаем теперь так, чтобы хотя бы две группы, из соединенных с таким атомом углерода, были одинаковы, например, заместим группу CH_2OH на H ; тогда получим соединения, изображенные на рис. 72; таких два тетраэдра легко вложить друг в друга так, чтобы совпали все соответствующие ребра; обе части молекулы будут симметрично построены (в них уже не будет асимметрического углерода); расположение в пространстве групп, их составляющих, будет одно и то же. Следовательно, эти две молекулы тождественны, и здесь не может быть двух молекул одинакового строения, но с различным располо-

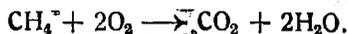
жением одинаково связанных между собой атомов, т. е. не может быть *двух изомеров*; это возможно только при *асимметрическом* атоме углерода, как у амидового спирта. Здесь один из этих изомеров будет вращать плоскость поляризации вправо, другой — влево; смесь равных количеств правого и левого изомеров дает *третий* изомер, вовсе не вращающий плоскости поляризации.

Метан (болотный газ) CH_4 может быть получен непосредственно из элементов: при пропускании водорода над раскаленным добела углем образуется около 2% метана.

Его называют также рудничным газом, так как он выделяется в рудниках при обработке каменноугольных залежей; болотным газом его называют потому, что он образуется в болотах. Как тут, так и в каменноугольных залежах он является одним из продуктов разложения растений без доступа воздуха.

Получается он также при сухой перегонке дерева и каменного угля. В получаемом при этом светильном газе содержится около 40% метана и 40% водорода в смеси с другими газами.

Метан горит слабосветящимся пламенем:



Смесь его с кислородом при соприкосновении с пламенем взрывается. То же происходит при соприкосновении с пламенем смеси метана и воздуха особенно в присутствии угольной пыли (катализатор), отчего часто происходят несчастья в каменноугольных шахтах.

Для предохранения от этих несчастий служит лампа Дэви. Пламя в ней окружено со всех сторон металлической сеткой.

Если мы над трубкой горелки, из которой выходит струя светильного газа, будем держать мелкую металлическую сетку и поднесем зажженную спичку к верхней стороне сетки, то проходящая сквозь сетку струя газа загорится и сверху сетки будет видно пламя; та же часть струи газа, которая находится между отверстием горелки и сеткой, не будет гореть, и только, когда сетка нагреется, загорится и эта часть.

Сетка, значит, не дает (вначале) теплоте находящегося над ней пламени нагреть газ под сеткой до его температуры воспламенения.

Если войти с горящей лампой Дэви в помещение, где находится какая-нибудь взрывчатая смесь газов, то последняя проникнет внутрь лампы (сквозь сетку), и там произойдет взрыв; но сетка не даст нагреться окружающей лампу извне смеси до ее температуры воспламенения, и взрыв не распространится по всему помещению, ограничившись пространством внутри сетки.

От взрыва в лампе потухнет пламя. Если бы пламя не потухало при взрыве, то происходил бы (от нового проникновения внутрь взрывчатой смеси) ряд взрывов, которые бы, в конце концов, нагрели сетку и через нее окружающую лампу смесь до температуры взрыва.

Пламя

Водород, метан и светильный газ горят в кислороде или на воздухе; их поэтому называют «горючими» газами; кислород же, который сам не горит и в котором горят эти газы, называют «поддерживающим горение» газом.

Если бы воздух состоял из водорода, метана или светильного газа, то тогда кислород горел бы в таком воздухе, и мы называли бы его горючим газом.

Рассмотрим пламя свечи. При зажигании стеариновой свечи стеарин сначала плавится, затем всасывается фитилем, переходит в газообразное состояние и, наконец, воспламеняется. Вещество стеариновой свечи, при ее горении, превращается в газ, и этот газ горит пламенем. Свеча представляет собой маленький газовый завод.



Для того, чтобы газы свечи загорелись, их нужно нагреть до некоторой определенной температуры — «температуры воспламенения их». Если пламя свечи охладить ниже этой температуры, то оно затухает. При задувании пламя гаснет вследствие понижения его температуры до более холодного воздуха.

При зажигании светильного газа и других горючих веществ их также нужно нагреть до их температуры воспламенения.

Пламя стеариновой свечи состоит из трех конусов

Рис. 73. (рис. 73).

Внутренний, окружающий фитиль, темный конус *a*; это место, где происходит переход в газообразное состояние стеарина свечи.

В состав последнего входят кислород, водород и углерод. При переходе в газообразное состояние стеарин разлагается, причем из него получаются главным образом водородистые соединения углерода, или *углеводороды*.

Температура *темного* конуса настолько невысока, что быстро внесенная внутрь его головка шведской спички довольно долгое время не вспыхивает. Этот опыт удастся еще лучше, если головку шведской спички поместить внутри (гораздо большей величины) темного конуса пламени светильного газа (в бунзеновской горелке). Здесь воспламеняется находящаяся вблизи головки часть спички, лежащая во внешней части пламени, а головка все еще не вспыхивает.

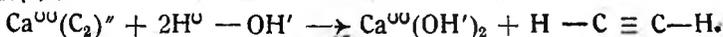
Чтобы показать, что темный конус состоит из еще не сгоревших газообразных продуктов разложения стеарина, поступают так. В темный конус вставляют расширенный конец дважды изогнутой трубки. Тогда можно заметить, что по ней идет из внутренней части пламени белый дым; когда он дойдет до наружного отверстия трубки, его можно зажечь и получить пламя газов, выходящих из темного конуса.

Темный конус окружен *светящимся* конусом. Здесь отчасти происходит сгорание углеводов, отчасти же они разлагаются на водород и мельчайшие частички твердого углерода, которые накаливаются и светятся. Присутствие их легко доказать, взяв в пламя холодную фарфоровую чашку, на которой они осаждаются в виде сажи (копоти). Сгорание этих накаленных частичек происходит в третьем, внешнем, *почти не светящемся голубоватом* конусе с. Когда свеча (или лампа) «коптит», то это значит, что не все частички углерода светящегося конуса успевают сгореть во внешнем конусе и несгоревшая их часть выделяется из пламени в виде копоти. Продуктами горения свечи являются CO_2 и вода.

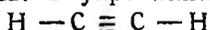
Светящийся конус называется *восстановительной* частью пламени, а внешний конус — *окислительной*, так как в первом можно произвести реакции *восстановления*, в последнем — реакции *окисления*.

Ацетилен C_2H_2 . Этот газ получается непосредственно из углерода и водорода при образовании вольтовой дуги между угольными электродами в атмосфере водорода.

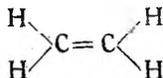
В больших количествах его получают действием воды на карбид кальция:



Атомы углерода связаны в нем тремя парами электронов. Это тройная неполярная связь. В упрощенном изображении:



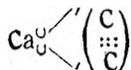
ей отвечают три черточки. Существует еще двойная неполярная связь, осуществляемая двумя парами электронов, как, например, в молекулах газа этилена:



Ацетилен, содержа много углерода (92,3% С и 7,7% Н) горит сильно светящимся пламенем.

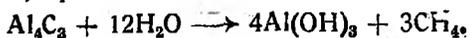
Карбиды. Углерод обладает свойством соединяться при высокой температуре с большим числом металлов, давая углеродистые металлы или карбиды. Последние подразделяются на две группы: карбиды, разлагаемые водой с образованием углеводов, и карбиды, стойкие по отношению к воде.

Как было указано, карбид кальция при действии воды дает ацетилен. Чистый карбид CaC_2 — бесцветное кристаллическое вещество. Строение его:



Таким образом, в молекулах его находятся сложные отрицательные ионы углерода $(\text{C}_2)^{\text{IV}}$, которые аналогичны молекулам-ионам кислорода $(\text{O}_2)^{\text{II}}$; последние, весьма вероятно, обладают сходным строением $(\text{O} :: \text{O})$.

Карбид алюминия Al_4C_3 (в чистом виде — желтые кристаллические листочки) при взаимодействии с водой дает метан:



Кислородные соединения углерода

Двуокись углерода или ангидрид угольной кислоты CO_2 образуется при горении угля в избытке кислорода $C + O_2 = CO_2$, а также при горении всех углеродистых соединений и при медленном окислении, происходящем в растительных и животных тканях.

Двуокись углерода — бесцветный, не поддерживающий горения и дыхания газ; он в полтора раза тяжелее воздуха.

Присутствие CO_2 в воздухе обуславливается образованием ее при дыхании животных и растений, при гниении остатков животных и растительных организмов, при горении угля, а также выделением ее вулканами и находящимися в земле щелями.

Однако в воздухе находится лишь 0,05% двуокиси углерода, так как растения потребляют ее для постройки своих организмов; хлорофил и протоплазма их листьев поглощают CO_2 , и на солнечном свете в растениях происходит процесс ее разложения и выделения в атмосферу части кислорода, другая же часть кислорода и углерод служит растению пищей и идет на образование в нем сахара, крахмала и клетчатки.

Двуокись углерода легко сгущается в жидкость; при 0° достаточно ее для этого подвергнуть давлению всего лишь в 36 ат.

На фабриках двуокись углерода накачивают под сильным давлением в стальные цилиндры. При этом часть ее сгущается в цилиндре в жидкость. Если такой цилиндр поставить стоймя краном вверх, то жидкая CO_2 будет занимать нижнюю часть цилиндра и над жидкостью будут находиться ее пары — газообразная двуокись. При открывании крана из него будет вытекать газообразная CO_2 . Если же перевернуть цилиндр краном вниз или положить его наклонно, то при открывании крана будет вытекать сильной струей жидкая двуокись; выходя из цилиндра, где она сильно сдвлена, наружу, т. е. в пространство с во много раз меньшим давлением, жидкая двуокись будет быстро испаряться и, сильно от этого охлаждаясь, превращаться в твердую, похожую на снег, массу; твердую двуокись собирают в подвязанный к отверстию крана мешок. Если погрузить в твердую CO_2 пробирку со ртутью, то ртуть замерзает.

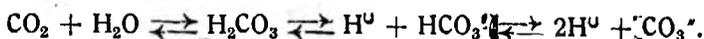
В 1 л воды растворяется при 15° 1 л (точнее 1,002) двуокиси углерода; при 0° растворяется 1,797 л. При увеличении давления количество (по весу) CO_2 , растворяющееся в данном объеме воды, увеличивается.

Поэтому, если открыть сосуд, в котором находится растворенная под усиленным давлением CO_2 , то жидкость вспенивается, шипит, выделяя двуокись углерода (зельтерская вода, пиво, шипучие вина). Когда растворение CO_2 в воде происходит в глубине земли, то вслед-

ствие большого давления растворяется большое ее количество. Такие выходящие из земли источники, содержащие, кроме того, и минеральные соли, называются «минеральными водами».

Раствор двуокиси в воде обладает слабокислым вкусом и окрашивает лакмус в слабокрасный цвет (малиновый). Это происходит вследствие образования в растворе слабой двуосновной угольной кислоты.

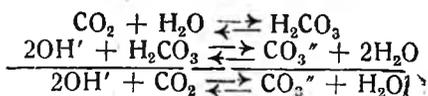
В растворе находятся в равновесии:



Степень диссоциации по первой стадии распада на ионы (H^+ и HCO_3^-) всего 0,17%.

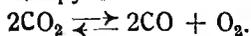
Диссоциация до иона CO_3^{2-} еще меньше. При нагревании раствора выделяется углекислый газ (вследствие уменьшения его растворимости) и равновесие нарушается так, что все процессы идут справа налево до полного разложения на CO_2 и H_2O ; поэтому при нагревании водного раствора кислота эта разлагается обратно на воду и ангидрид и в свободном состоянии не получена, но известно много ее солей (см. при металлах).

Соли эти могут быть легко получены пропусканием струи двуокиси углерода в растворы едкого кали и едкого натра. например:

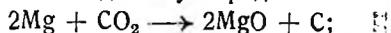


В лабораториях получают двуокись углерода, действуя соляной или серной кислотой на мрамор (*составьте уравнение!*).

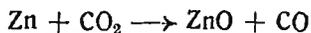
Двуокись углерода — прочное соединение; только при 2000° она заметным образом диссоциирует:



Обладающие большим сродством к кислороду металлы, например: калий, натрий, магний, при нагревании в атмосфере двуокиси углерода горят ослепительным пламенем, отнимая от двуокиси весь кислород и выделяя свободный углерод:

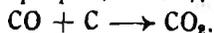


при накаливании менее деятельных металлов (например, цинка, железа) в струе CO_2 отнимается от последней только половина кислорода:



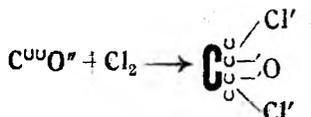
и получается не свободный углерод, а окись его.

Окись углерода CO образуется, когда при горении угля к нему притекает недостаточное количество кислорода. Синее пламя горящей окиси можно наблюдать в печах на поверхности горящих углей. При горении окись превращается в двуокись:



Оксись углерода — бесцветный, безвкусный, не имеющий запаха и очень ядовитый газ. Угар зависит от присутствия в воздухе окиси углерода; при вдыхании такого воздуха окись вытесняет из крови кислород, причиняя этим удушье и часто смерть.

В окиси углерода атом последнего является двухвалентным положительным ионом. Он может терять еще два электрона. Поэтому окись углерода способна к реакциям присоединения, например, она легко соединяется с хлором при действии катализатора — угля, образуя фосген:



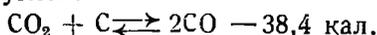
очень ядовитый газ (сгущающийся в жидкость при $+8^\circ$). При действии воды он дает (подобно хлористому сульфурилу SO_2Cl_2) соляную кислоту и угольную:



Фосген — хлорангидрид угольной кислоты.

Оксись углерода соединяется с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин, благодаря чему кровь лишается способности производить в организме реакции окисления. Поэтому окись углерода ядовита.

СО имеет большое применение в промышленности. Она является главной составной частью генераторного газа. Если продувать воздух через раскаленный кокс, сначала получается CO_2 , который затем восстанавливается углем:



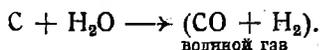
По правилу Ле-Шателье, для того, чтобы процесс шел вправо, необходимо значительное повышение температуры:

При 450°	образуется	2%	СО	и	98%	CO_2
» 750°	»	76%	»	и	24%	»
» 1050°	»	96,6%	»	и	0,4%	»

Конечно, кроме СО, генераторный газ содержит еще азот и другие газы. При сгорании СО в CO_2 выделяются значительные количества тепла:



Большое применение в промышленности имеет и так называемый водяной газ, который получается при взаимодействии паров воды с раскаленным коксом:



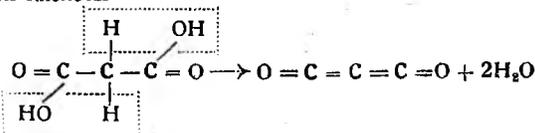
При 674° образуется 4,9% СО, 65% H_2 ; остальное — CO_2 . При 1010° образуется 48,8% H_2 , 49,4% СО и 1,5% CO_2 .

Теплотворная способность водяного газа также очень велика. Комбинируя водяной газ с генераторным, получают так называемый «полуводяной газ».

СО находит применение и для другой цели. При взаимодействии СО и Н₂О образуются СО₂ и Н₂.

СО₂ отделяют сжижением; водород идет на целый ряд производств, главным образом для синтетического получения аммиака.

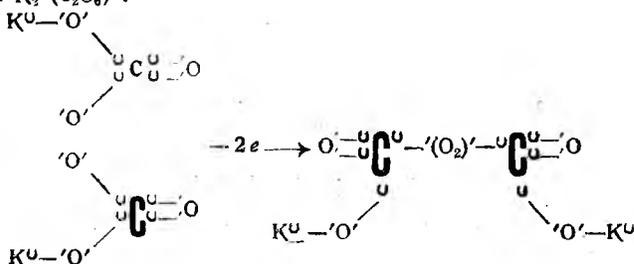
Недоокись углерода С₃О₂ представляет собой ангидрид органической малоновой кислоты. Ее получают, отнимая от указанной кислоты воду действием ангидрида фосфорной кислоты



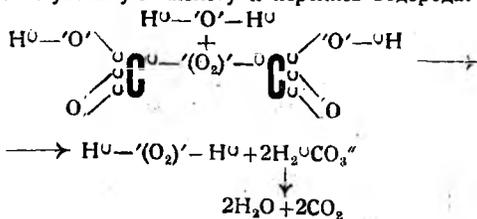
Недоокись углерода — газ, сгущающийся в жидкость уже при + 7°. Обладает неприятным запахом. Начинает разлагаться при 37°. С водой дает малоновую кислоту.

Надугольные кислоты Н₂^U(С₂О₈)^U и Н₂(СО₄)^U

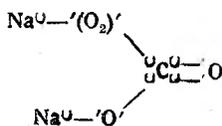
При электролизе концентрированного раствора калиевой соли угольной кислоты получаются на аноде кристаллы труднорастворимой калиевой соли надугольной кислоты К₂^U(С₂О₈)^U:



Отвечающая этой соли надугольная кислота обладает тем же строением и очень легко разлагается на угольную кислоту и перекись водорода:



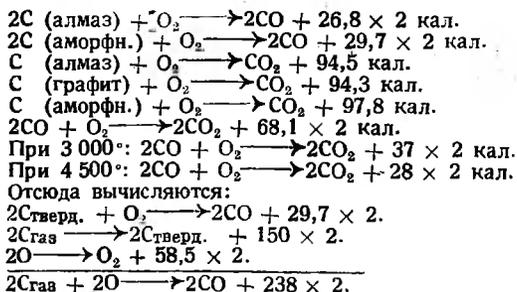
Существуют также соли другой надугольной кислоты, например, натриевая соль:



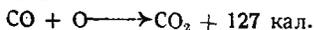
Сама кислота не изолирована.

Обе эти надкислоты (как и все остальные) представляют собой смешанные ангидрокислоты, производные двух различных кислот: перекиси водорода и угольной кислоты.

Энергетика кислородных соединений углерода



т. е. работа разрыва на газообразные атомы газообразных молекул CO равна 238 кал, для CO₂ равна 365 кал и



Отсюда:

работа отрыва первого атома кислорода от CO₂ равна 127 кал.

работа отрыва второго атома кислорода от CO₂ равна 238 кал.

Для сравнения приведем еще следующие данные:

работа отрыва атома водорода от атома углерода 92,

работа отрыва атомов углерода друг от друга, когда

они связаны обычной связью: C : C или C — C... : ... 71;

они связаны двойной связью: C :: C или C = C... : ... 125;

они связаны тройной связью: C ::: C или C ≡ C... : ... 166.

Соединение углерода с серой

Элементы пятой группы образуют сульфосоли.

Этой способностью обладает также и углерод.

Существует тиоугольная кислота H₂CS₃, т. е. сульфокислота, — кислота, в молекуле которой ионы кислорода O²⁻ замещены ионами серы S²⁻, и отвечающий ей *сульфангидрид* — CS₂ (CO₂, где вместо O²⁻ стоит S²⁻) — *сероуглерод*.

При действии сероуглерода на сернистый кальций получается кальциевая соль этой сульфокислоты:

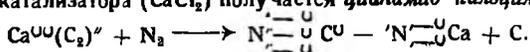


Сульфокислоту можно вытеснить из CaCS₃ действием HCl. Тиоугольная кислота — жидкость оранжевого цвета, чрезвычайно легко разлагается.

Сероуглерод имеет ряд применений в технике; является прекрасным растворителем для серы, каучука и других веществ. Он ядовит, в нечистом виде обладает очень неприятным запахом. Представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость (кипит при + 46,3°).

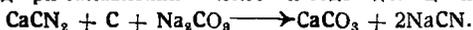
Получается сероуглерод в высоких цилиндрах, загружаемых кусковой серой; здесь же два угольных электрода. В верхней части цилиндра — кокс. При пропускании переменного тока сера плавится, и пары ее, проходя через раскаленный кокс, вступают с ним в соединение, образуя CS₂.

Взаимодействием технического карбида кальция с азотом при 700 — 800° в присутствии катализатора (CaCl₂) получается *цианамид кальция*:



Цианамид кальция употребляется для удобрения: с влагой почвы он дает аммиак, окисляющийся бактериями в азотную кислоту. Он идет на приготовление аммиака, о чем уже было сказано при аммиаке.

Этот цианамид при сплавлении с коксом и содой дает цианистый натрий:



Сплав извлекают водой. Из раствора выкристаллизовывают NaCN.

В последнее время получают цианистый натрий накаливанием (1000°) смеси соды и кокса в атмосфере азота в присутствии катализатора железа:



Этот обратимый процесс при указанных условиях идет почти нацело слева направо.

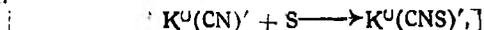
Синильная кислота и ее соли способны к реакциям присоединения. Так, цианистый калий при нагревании с различными окислителями присоединят кислород, образуя калиеву соль *циановой кислоты* KCNO.

Обыкновенная циановая кислота $\text{H}^{\text{I}} - \text{O}^{\text{I}} - \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{N}^{\text{I}}$ — легкая, подвижная жидкость.

Гремучая ртуть $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{CNO})_2$ — белое, кристаллическое вещество, легко взрывающееся при ударе.

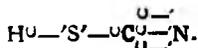
Это соль *гремучей кислоты* $\text{H}^{\text{I}}(\text{CNO})^{\text{I}}$ изомерной циановой кислоты.

Цианистые металлы присоединяют и аналог кислорода — серу при сплавлении с последней:



причем получаются *роданистыя* металлы, соли роданистой кислоты. Роданистая кислота $\text{H}^{\text{I}}(\text{CNS})^{\text{I}}$ непостоянная острого запаха жидкость.

Строение ее:



Кремний (Si)

Кремний, ближайший сосед углерода по четвертой группе, конечно, очень похож на него и по формам соединений и по целому ряду свойств.

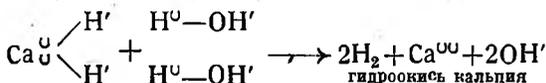
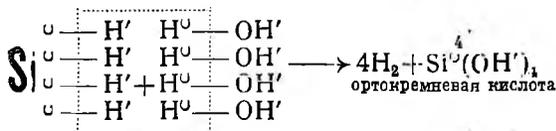
Однако водородистые соединения Si напоминают водородистые соединения металлов.

Число промежуточных электронов в атоме кремния гораздо больше, чем в атоме углерода. Радиус атома кремния также больше; следовательно, способность присоединять электроны меньше, чем у атома углерода. Эта способность уменьшается, начиная от фтора, через кислород и азот, к углероду. Атомы кислорода и азота входят в водородистые соединения в виде отрицательных ионов; водородистые соединения углерода неполярны; ⁽¹⁾ кремний в его водородистых

⁽¹⁾ Как было указано в общей части, связь $\text{H}^{\text{I}} - \text{C}^{\text{I}}$ имеет дипольный момент, хотя и очень малый. По существу значит эта связь полярна, но, в виду очень малой величины дипольного момента, может рассматриваться и как неполярная.

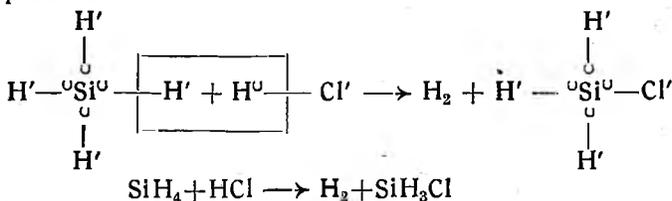
соединениях играет, повидимому, роль металлического катиона, водород — аниона, хотя, конечно, эта полярность выражена не так резко, как, скажем, у $\text{Na}^{\text{u}}\text{H}'$ или $\text{Ca}^{\text{uu}}\text{H}_2'$.

□ $\text{Si}^{\text{u}}\text{H}_4'$ в противоположность $\text{C}^{\text{u}}\text{H}_4^{\text{u}}$ реагирует с водой таким же образом, как и водородистые металлы, т. е. дает гидроксид и водород:



$\text{C}^{\text{u}}\text{H}_4^{\text{u}}$ совершенно не вступает во взаимодействие ни с водой, ни с $\text{H}^{\text{u}}\text{Cl}'$.

$\text{Si}^{\text{u}}\text{H}_4'$ легко взаимодействует с хлористым водородом по следующему уравнению:



Легкость, с которой идет реакция, вероятно, объясняется тем обстоятельством, что в SiH_4 водороды входят как отрицательные ионы. Водородистый кремний должен быть в высшей степени непрочным соединением, менее прочным, чем, например, $\text{Na}^{\text{u}}\text{H}'$, так как у атома натрия совершенно резко выражена способность отдавать электроны. Конечно, у кремния эта способность гораздо меньше.

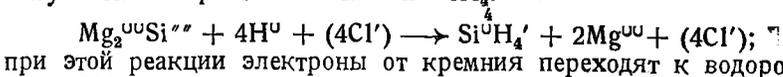
Так, SiH_4 и другие кремневодороды не могут существовать на воздухе; в присутствии кислорода они сами по себе загораются и дают $\text{Si}^{\text{u}}\text{O}_2$ и воду.

Для того чтобы зажечь метан CH_4 , его нужно предварительно нагреть — значит, это соединение более прочное, чем SiH_4 .

Все это несомненно говорит в пользу того, что у Si способность отдавать электроны преобладает над способностью присоединять их.

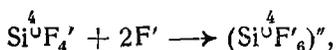
При соединении с металлами кремнию приходится, конечно, отнимать электроны, например ($\text{Mg}_2^{\text{uu}}\text{Si}^{\text{u}}$).

Если на такое соединение подействовать соляной кислотой, то получается хлористый магний и SiH_4 :



Способность Si отдавать электроны выражается еще и в том, что он сравнительно легко дает отрицательные комплексные анионы, подобно металлам, обладающим металлоидными свойствами.

Например:



анион кислоты H_2SiF_6 — кремнефтористоводородной кислоты.

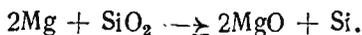
Кремний в природе встречается только в виде тех соединений, в которые он входит как положительный ион, главным образом в виде кислородных соединений.

Кремневодороды в лаборатории природы не встречаются, так как самовозгораются в момент образования, переходя в кислородные соединения и воду.

Углеводороды встречаются в природе в больших количествах. Сообразно свойству легче отдавать электроны, чем воспринимать, Si в общем легче соединяется с металлоидами, чем с металлами.

С фтором кремний соединяется с выделением пламени при простом соприкосновении. Образование SiCl_4 из хлора и кремния происходит непосредственно при нагревании до 500° . Соединение углерода с хлором CCl_4 образуется только в пламени вольтовой дуги между угольными электродами в атмосфере хлора.

Кремний в виде аморфного порошка можно получить действием Mg на SiO_2 — кремнезем (песок):

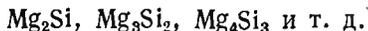


При действии соляной кислотой на продукт реакции кремний остается нерастворенным в виде бурого порошка (аморфный кремний). Если растворить аморфный кремний в расплавленном алюминии, то при охлаждении часть кремния выделяется в виде кристаллов. Кристаллический кремний имеет вид серого металла; его удельный вес больше, чем аморфного.

Если мы возьмем избыток магния, то выделяющийся кремний будет вступать с ним во взаимодействие, образуя $\text{Mg}_2^{\ominus}\text{Si}^{\ominus\ominus}$ в смеси с другого состава соединениями магния с кремнием. Действием соляной кислоты на смесь этих соединений получают ряд кремневодородов, аналогичных предельным углеводородам $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:



Очевидно, сплав магния с кремнием представляет смесь таких соединений:



По мере усложнений молекул кремневодородов они, подобно углеводородам, переходят из газов в жидкости.

Si_2H_4 — газ, точка кипения (-112°) выше точки кипения CH_4 (-161°), Si_3H_8 , подобно этану C_2H_6 , — также газ, точка кипения его также выше, чем этана.

Si_4H_{10} при обыкновенной температуре — жидкость (кипит при $+53^\circ$), тогда как C_3H_8 — газ (кипит при -44°).

Si_4H_{10} — жидкость, кипящая при $+ 109^\circ$, C_4H_{10} — газ, кипящий при $+ 0,6^\circ$.

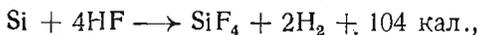
Кремневодороды совершенные аналоги соответствующих им по составу углеводородов. Легучесть кремневодородов уменьшается по мере усложнения молекул; повышаются точки плавления и точки кипения, однако есть и отличие. По мере усложнения молекул углеводородов увеличивается неспособность к реакциям и прочность. У кремневодородов наоборот.

Существуют также кремневодороды с двойной и тройной связью между атомами кремния, что служит лишним подтверждением указанного сходства их с углеводородами.

Мы знаем, далее, что при действии на метан хлором один, два, три и четыре иона водорода могут замещаться ионами хлора и получаются соединения CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 (хлороформ) и CCl_4 . Кремний дает такие же соединения; SiHCl_3 кремнехлороформ очень похож на обыкновенный хлороформ как по запаху, так и по действию.

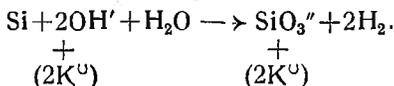
Итак, атом кремния Si значительно легче отдает электроны, чем атом углерода, и значительно труднее их присоединяет, как видно из всего вышесказанного. У кремния есть уже проблески металлической природы, как показывают вышеприведенные реакции некоторых его соединений.

Эти проблески металлической природы кремния хорошо подчеркиваются еще следующими свойствами кристаллического кремния, имеющего и внешний вид серых кристаллов металла. Он реагирует, правда при высокой температуре, с газообразным фтористым водородом (а не с его раствором) с выделением водорода и образованием фтористого кремния:



причем выделяется так много тепла, что происходит воспламенение. Эта реакция аналогична действию металла на раствор кислоты.

Затем как кристаллический, так и аморфный кремний растворяется в кипящих калийном и натровом щелоках с выделением водорода и образованием солей метакремневой кислоты:



Этот процесс аналогичен процессам растворения в растворах щелочей таких металлов, как цинк и алюминий.

Двуокись кремния SiO_2 (кремнезем). Аморфный кремний непосредственно соединяется с кислородом при 600° , образуя SiO_2 . Обыкновенно получают двуокись кремния нагреванием кремневой кислоты:

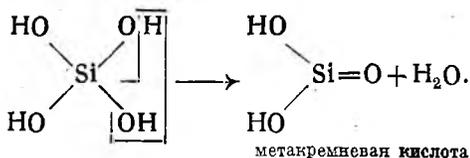


в виде мелкого белого порошка.

В кристаллическом виде это соединение встречается в природе в виде *кварца* или *горного хрустала*, в виде окрашенного в фиолетовый цвет (примесью марганца и железа) кварца, называемого *амethystом*, и т. д. SiO_2 , как и двуокись углерода, представляет собой ангидрид кислоты H_2SiO_3 .

Собственно говоря, кремневая кислота, выпадающая из своих солей при действии кислот, является отртокислотой состава H_4SiO_4

или $\text{Si}(\text{OH})_4$; от нее производятся другие сложные кремневые кислоты, а также и кремневая кислота состава H_2SiO_3 , которая представляет собой продукт выделения одной молекулы воды из ортокремневой:



Эта последняя кислота по составу вполне отвечает угольной кислоте H_2CO_3 . Ортоугольная кислота должна была бы иметь, как и ортокремневая, состав $\text{C}(\text{OH})_4$, но такой кислоты не существует; кремний же, кроме кислоты H_2SiO_3 , отвечающей угольной, дает еще ортокремневую и другие сложные кислоты, образованные из нескольких молекул ортокремневой путем выделения воды. Мы для простоты будем писать формулу кремневой кислоты так, как и угольной, т. е. H_2SiO_3 .

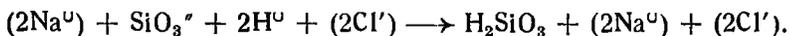
При сплавлении двуокиси кремния со щелочами получают соли кремневой кислоты, например:



Также и при кипячении ее с растворами щелочей.

Реакция эта похожа на взаимодействие между CO_2 и щелочами, только там это взаимодействие происходит при обыкновенной температуре.

Кремневая кислота выпадает в виде студня из растворов солей при приливании к ним какой-нибудь кислоты:



Чтобы получить кремневую кислоту растворенной в воде, нужно поступать наоборот: приливать раствор ее соли к крепкому раствору соляной кислоты. Тогда выделенная из соли кремневая кислота останется в растворе вместе с хлористым натрием. Раствор кремневой кислоты обладает особыми свойствами и называется *коллоидальным* раствором. Если раствор поваренной соли наливать в сосуд, дно которого состоит из пузыря или пергаментной бумаги, и опустить этот сосуд в другой сосуд с чистой водой, то молекулы соли будут уходить сквозь пузырь или пергаментную бумагу в воду, будут, как говорят, *диффундировать* в воду, молекулы же воды будут проникать внутрь сосуда сквозь его дно; в конце концов, и во внешнем, и во внутреннем сосуде окажется один и тот же раствор хлористого натрия; заменив во внешнем сосуде образовавшийся раствор чистой водой, мы вытянем из внутреннего сосуда еще некоторое количество хлористого натрия и т. д.

Такие вещества, как хлористый натрий, которые легко получают в виде кристаллов при выпаривании их растворов, легко могут диффундировать в воду и проходить через такие перепонки,

как пузырь и пергаментная бумага. Наоборот, такие вещества, которые, видимо, не обладают *кристаллической* формой, не диффундируют в воду и не проходят через эти перепонки или делают это в высшей степени *медленно*.

Первого рода вещества называют обыкновенно *кристаллоидами*, второго рода — *коллоидами*, так как последние выделяются из растворов в виде студней, похожих на застывший в студень клей (клей — $\kappa\lambda\lambda\alpha$).

Прежде думали, что одни вещества являются только коллоидами, другие — только кристаллоидами. Теперь известно, что одно и то же вещество может быть, смотря по условиям, то коллоидом, то кристаллоидом. Так, например, настоящий кристаллоид поваренную соль можно заставить принять вид студня, т. е. перейти в коллоидальное состояние.

Теперь, значит, нельзя говорить, что вещества подразделяются на коллоиды и кристаллоиды или на коллоидальные и кристаллические, а нужно сказать, что *всякое* вещество может быть и в коллоидальном состоянии, как оно может быть в жидком, твердом или газообразном состоянии.

Коллоидальный раствор кремневой кислоты, полученный вышеописанным способом, может быть отделен от находящегося в растворе хлористого натрия при помощи диффузии.

Помещая такой раствор в вышеописанный сосуд с дном из пузыря и меняя воду во внешнем сосуде, мы извлечем из раствора внутреннего сосуда весь хлористый натрий; кремневая же кислота останется в растворе, так как она не обладает свойством диффузии через пузырь. Такое отделение кристаллоида от коллоида называется *диализом*.

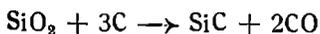
При выпаривании раствора кремневой кислоты и высушивании остатка получают ее в виде белого порошка.

Соли кремневой кислоты, или *силикаты*, почти все нерастворимы в воде, за исключением силикатов щелочных металлов (K_2SiO_3 , Na_2SiO_3), которые называются «растворимым стеклом».

Стекло — это переохлажденный раствор в кремнеземе сплавленных силикатов (калия, натрия, кальция, свинца). Состав обыкновенного натриевого стекла выражается приблизительно следующей формулой:



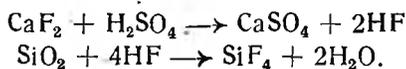
Карборунд — соединение кремния с углеродом — получается сплавлением в электрической печи (3500°) угля (кокса) с кварцевым песком:



и представляет собой кристаллическое вещество, по твердости приближающееся к алмазу и употребляемое поэтому для шлифовки.

Четырехфтористый кремний SiF_4 получается при действии фтористого водорода на кварцевый песок. Смесь песка с фтористым кальцием обливают серной кислотой; выделяющийся из CaF_2 фтористый

водород действует на песок с образованием четырехфтористого кремния:

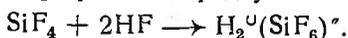


Этот процесс происходит при травлении стекла плавиковой кислотой (см. фтор).

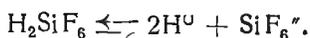
Четырехфтористый кремний — бесцветный газ, сильно дымящийся на воздухе, вследствие своего разложения водяными парами:



Выделяющийся фтористый водород соединяется с фтористым кремнием, образуя кремнефтористоводородную кислоту:

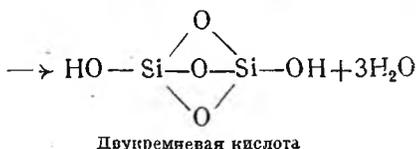
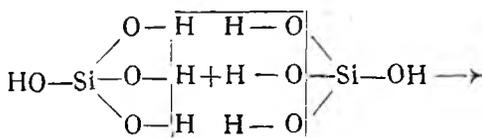
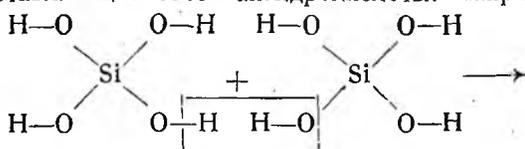


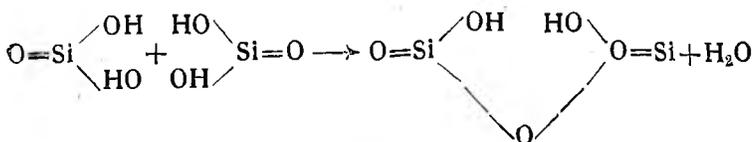
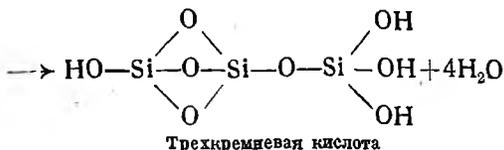
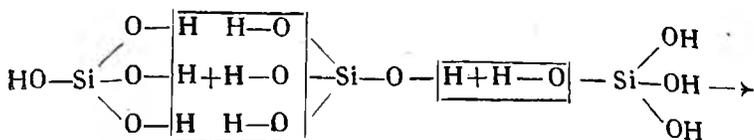
Эта кислота устойчива только в растворе; диссоциирует на:



Поликремневые кислоты и силикаты

Поликремневые кислоты рассматриваются как производные орто- и метакремневых кислот. Отнятием нескольких молекул воды от нескольких молекул той или другой производится ряд поликремневых кислот, представляющих собой ангидрокислоты. Например:



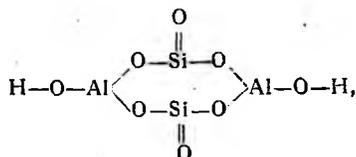


Соли этих поликремневых кислот, *силикаты*, встречаются повсеместно в природе.

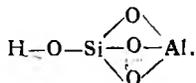
К числу природных силикатов принадлежат: асбест $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$, тальк $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$, каолин $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Полевые породы состоят главным образом из минералов: ортоклаза $\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, альбита $\text{NaAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, анортита $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ и целозидана $\text{BaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$.

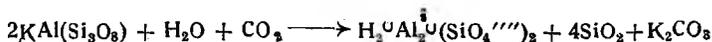
Академик Вернадский принимает существование «каолинового ядра», которому он придает следующее строение:



при чем он считает, что гидроксиль алюминия здесь также играет роль кислоты. Другими словами, каолиновое ядро представляет собой смешанную ангидрокислоту, образовавшуюся путем отнятия четырех молекул воды от двух молекул кремневой и двух молекул алюминиевой кислоты. С другой стороны, каолиновое ядро можно рассматривать просто как кислую алюминиевую соль ортокремневой кислоты:



В природных условиях полевые шпаты под действием углекислого газа и воды разлагаются:



давая каолин, образующий залежи белой фарфоровой глины.

Обыкновенная глина — это каолин, содержащий различные примеси и окрашенный окисью железа и другими веществами в различные цвета.

Сравнительная таблица группы углерода

	Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
Химический знак	C	Si	Ge	Sn	Pb
Порядковый номер	6	14	32	50	82
Атомный вес	12	28,06	72,6	118,7	207,21
Состояние при обыкновенной температуре	Т в е р д ы е				
Цвет при обыкновенной температуре		Серый или бурый	Серовато-белый	Белый и серый	Серый
Удельный вес	Алмаз 3,51. Гр. 1,17—2,3	2,35 аморф. 2,4—3 крист.	5,40	Бел. 7,28 Сер. 5,7	11,34
Температура плавления	Графит 3800°— 3900°	~ 1414° т. пл. кр. кремния	958°	231,84°	327°
Температура кипения	—	2 400°	—	2 275°	1 540°
Схемы атомов	$2 2,2$	$2 2,6 2,2$	$10 2,6,10 2,2$	$28 2,6,10 2,2$	$60 2,6,10 2,2$
Атомные объемы	Алм. 3,5 Граф. 5	12	13,5	16	19
Радиусы атомов из атомных объемов	В алм. 0,8 В граф. 1,03	1,35	1,4	1,5	1,58
Радиус атома	0,77	1,18	1,39	1,58	1,75
Радиус R^{\downarrow} -ионов по Гольшмидту	(0,2)	0,39	0,44	(0,74)	$1,32^{\circ}$ $0,84^{\circ}$

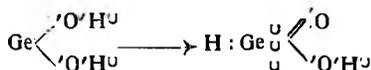
Если сравнить между собой элементы обеих подгрупп четвертой группы, с одной стороны: C, Si, Sn, Pb, с другой стороны: Ti, Zr, Th, то увидим, что и здесь наблюдается обычная для всех групп закономерность. На ряду с увеличением атомного веса, с увеличением числа промежуточных электронов, с увеличением радиуса атомов и ионов возрастает способность отдавать электроны, быть положительными ионами, нарастают металлические свойства.

Сравнительная таблица титана, циркония и тория

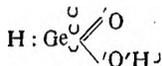
	Титан	Цирконий	Торий
Химический знак	Ti	Zr	Th
Порядковый номер	22	40	90
Атомный вес	48,1	91,2	232,1
Состояние при обыкновенной температуре	Т в е р д ы е		
Цвет при обыкновенной температуре	Серый	Серебристо-белый	Темносерый
Удельный вес	4,5	6,53	11,5
Схемы атомов	10 2,6, (2) (2)	2 2,6, (2) (2)	78 2,6, (2) (2)
Атомный объем	11	14	21
Радиусы атомов из атомных объемов	1,31	1,42	1,63
Радиус атома	1,5	1,62	1,82
Радиус R ^U -ионов по Гольдшмидту	0,64	0,87	1,10
Температура плавления	≈ 1 800°	1 860°	1 842°

В ряду C, Si, Ge, Sn, Pb уже германий по своему внешнему виду представляет металл серого цвета, хрупкий, как все металлы, обладающие признаками металлоидов. Он образует два окисла: GeO и GeO₂.

GeO может быть назван основным окислом, которому отвечает основание Ge(OH)₂. Однако, подобно гидроокиси цинка, и эта гидроокись может играть также роль кислоты. Интересно отметить, что при нагревании в том же растворе, из которого она получена в виде осадка, она меняет желтый цвет на красный, причем происходит следующая перегруппировка;



Гидроокись двухвалентного германия превращается в аналог муравьиной кислоты:



кислоту четырехвалентного германия, что указывает на близкое родство его с углеродом.

Оксилу GeO_2 соответствуют ортогерманиевая $\text{Ge}(\text{OH})_4$ и метагерманиевая кислота H_2GeO_3 .

Нужно отметить, что при растворении в воде GeCl_4 гидролиз с образованием $\text{Ge}(\text{OH})_4$ не идет до конца; кроме того, с небольшим количеством воды четыреххлористый германий образует кристаллы кристаллогидрата. Это указывает на то, что GeCl_4 значительно ближе к солям металлов, чем четыреххлористый кремний. Германий так же, как свинец и олово, дает непрочные водородистые соединения металлического типа.

Свинец и олово в четырехвалентной форме проявляют одновременно и кислотную и основную природу. Вполне понятно, что гидроокиси окислов высшей валентности будут более кислотными, чем гидроокиси, отвечающие окислам низкой валентности; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим очень мало, но раствор окрашивает лакмус в синий цвет.

Элементы второй подгруппы Ti, Zr, Hf, Th обнаруживают еще большую металлическую природу. Несмотря на то, что Ti ближе к Si, чем Ge, он обнаруживает в достаточной мере металлическую природу, которая еще больше у Zr и особенно велика у Th. В соединениях ThCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, входящий как четырехвалентный положительный ион, торий является настоящим металлом: при растворении солей в растворе получается свободный четырехвалентный катион тория Th^{4+} . Все эти элементы встречаются в природе в виде таких своих соединений, в которые они входят как положительные ионы.

Олово и свинец

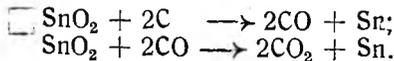
Остановимся теперь подробнее на олове и свинце. Олово встречается в природе в виде оловянного камня — касситерита SnO_2 .

Большая часть олова производится на Малайском полуострове и островах Малайского архипелага, затем в Боливии, Китае, Англии, Австралии; в СССР — в Забайкалье и пр.

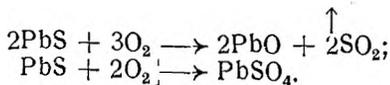
Свинец встречается в природе главным образом в виде сернистого свинца PbS , свинцового блеска, затем в виде углекислого PbCO_3 — церуссита, англезита: PbSO_4 .

Руды эти находятся в США, Канаде и др; у нас — на Кавказе, Урале и в других местах, причем почти всегда с примесью сернистого серебра Ag_2S .

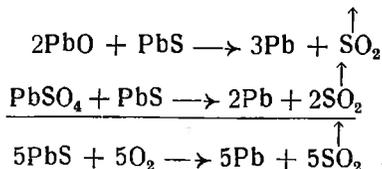
Добываются они из этих соединений весьма просто. Олово получается накаливанием оловянного камня с углем:



Свинец добывается из сернистого свинца двояким образом: первый способ — старый, основан на неполном обжигании сернистого свинца:



Полученную смесь окиси свинца и серноокислого свинца нагревают до более высокой температуры без доступа воздуха. При этом идут реакции:



По другому способу сернистый свинец смешивают с известняком и нагревают до 500—600°.

Затем при пропускании сильной струи воздуха, при температуре красного каления, полученная окись свинца восстанавливается находящимся тут же коксом в свинец (известняк прибавляется для того, чтобы образовавшаяся окись свинца не сплавилась и не мешала доступу воздуха).

Таким образом полученный свинец содержит примеси других металлов. Его очищают электролитически.

Электролизу подвергают раствор кремнефтористого свинца PbSiF_6 , причем анодом служит нечистый свинец, а катодом химически чистый.

Примеси: золото, серебро и висмут, как металлы, обладающие более низким потенциалом, падают на дно в виде ила.

Олово и свинец были известны давно, их знали еще в Египте за 3 000 лет до нашего времени. Плиний описывает олово под названием белого свинца *Plumbum albit*, а обычный свинец под названием *Plumbum nigrit* (черный свинец).

В древности известны были соединения PbO , Pb_3O_4 , сернистый свинец и некоторые другие. В гробницах Египта находят бронзу, в состав которой входит олово.

Олово существует в трех модификациях. Первая модификация— это обычное белое олово, обладающее кристаллическим строением. Если быстро охладить олово до температуры ниже нуля и держать его при этой температуре, то оно начинает превращаться в серый порошок. Это явление было давно известно в холодных странах и получило название «чумы олова». Эта другая модификация олова существует при температуре не выше 18°. Если мы нагреем олово выше 160°, то получим третью модификацию, тоже серую, но не такую хрупкую, как существующая при низких температурах.

Свинец известен только в одной модификации.

Олово плавится при 232°, свинец — при 327°. Они дают сплав, который, как показывает термический анализ, не представляет химического соединения. Кривая термического анализа дает одну эвтектическую точку при температуре около 160°.

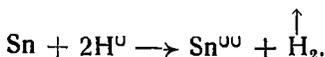
Металлическое олово служит главным образом для приготовления жести (железные листы, покрытые слоем олова против ржавления), для лужения и сплавов (о бронзах см. при меди). При паянии употребляют припой, сплав олова с 50% свинца и третник ($\frac{1}{3}$) свинца.

Олово прокатывается в тонкие листы — фольгу.

Свинца добывается до 1 200 000 т ежегодно. Его применяют в ряде разнообразных отраслей промышленности для приготовления сплавов. Например, типографский металл (гарт) содержит до 80% свинца, а, кроме того, Sb, иногда Bi и Sn.

Что касается отношения к кислотам, то олово сравнительно легко растворяется в кислотах, Pb — труднее. Азотная кислота разведенная растворяет и Pb и Sn. Соляная кислота растворяет олово, свинец нет, так как образуется слой нерастворимого $PbCl_2$, препятствующего дальнейшей реакции. По той же причине Pb не растворяется и в серной кислоте.

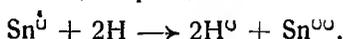
Олово при растворении в кислотах дает только двухвалентные катионы:



Если и получаются четырехвалентные катионы олова по уравнению:

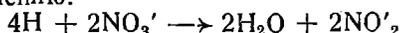


то выделяющийся атомный водород сейчас же восстанавливает ионы четырехвалентного олова, переводя их в ионы двухвалентного:

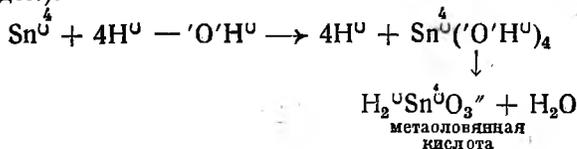


Вот почему при растворении в разбавленных кислотах мы получаем ионы двухвалентного олова, солей $Sn^{++}Cl_2$, $Sn^{++}(NO_3)_2$.

Если олово растворять в концентрированной азотной кислоте, получается оловянная кислота, выпадающая в виде осадка из раствора. Водород в момент выделения реагирует с анионами азотной кислоты по уравнению:



и поэтому не успевает восстанавливать ионы четырехвалентного олова Sn^{IV} . Образующаяся в растворе соль $Sn^{IV}(NO_3)_4$, как соль очень слабого основания, легко гидролизуетса с образованием ортооловянной кислоты (осадок):



переходящей затем, отщепляя воду, в метаоловянную кислоту.

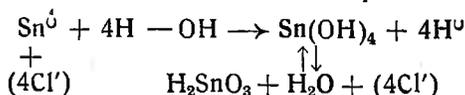
Выпадающий осадок — смесь мета- и ортооловянной кислоты. При действии очень концентрированной HNO_3 выпадения осадка не наблюдается: гидролиза нет (почему?), в растворе — соль четырехвалентного олова и азотной кислоты $Sn^{IV}(NO_3)_4$.

Оловянная кислота существует в двух формах, одинаковых по составу, но разных по свойствам. Тот осадок H_2SnO_3 , который вы-

падает при гидролизе соли олова и азотной кислоты (образующейся по приведенному уравнению), очень мало поддается действию кислот, соли ее трудно растворимы и легко переходят в основные. Как кислота она более слабая. Это β -форма.

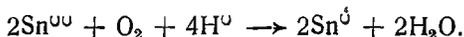
β -форма состоит из ассоциированных молекул. Формула ее $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$.

Путем гидролиза другой соли, именно $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_4'$, получается тоже оловянная кислота такого же состава и строения, но легко растворимая в кислотах, образующая при этом растворимые соли Na_2SnO_4 или Na_2SnO_3 . Четыреххлористое олово SnCl_4 можно получить, как и другие хлористые соединения этой группы, действием хлора; SnCl_4 — жидкость. Свежеприготовленный прозрачный водный раствор SnCl_4 почти не проводит тока, так как SnCl_4 очень слабо распадается на ионы. По мере стояния раствор, оставаясь прозрачным, начинает все лучше и лучше проводить ток. Это объясняется процессом гидролиза:



В растворе получается много водородных ионов, которые хорошо проводят ток. Оловянная кислота остается в растворе в коллоидальном состоянии; через некоторое время выпадает осадок смешанного состава $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и H_2SnO_3 . Осадок этот, состоящий главным образом из метаоловянной кислоты, обладает способностью легко растворяться как в щелочах, играя роль кислоты, так и в кислотах, играя роль основания. Это α -форма. Как кислота она более сильная. Растворима в кислотах. Обе кислоты растворяются в едких щелочах.

При растворении олова в разбавленной соляной кислоте в растворе получаются ионы Sn^{II} и Cl' . При выпаривании из раствора выкристаллизовывается соль $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если мы к раствору такой соли прибавим гидроксильных ионов, то получим гидроксид олова, которая ведет себя подобно $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — растворяется в кислотах и основаниях. Если подействовать на соль двувалентного олова кислотом в присутствии кислоты, то идет такая реакция:



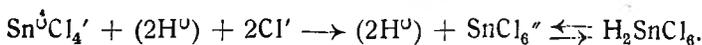
Полученная в растворе соль SnCl_4 сейчас же гидролизуеться — выпадает осадок оловянной кислоты.

Если мы в раствор хлористого олова с избытком кислоты опустим кусочки олова, то они будут медленно растворяться с выделением водорода, который будет восстанавливать ионы Sn^{IV} . В таком растворе все время будут оставаться только ионы двувалентного олова.

Соли двувалентного олова почти не гидролизуются.

Из сопоставления свойств олова двувалентного и четырехвалентного ясно видно, что в двувалентной форме олово является металлом с достаточно резко выраженной основной природой. В четырехвалентной форме олово больше металлоид, чем металл. Металлоидная

природа подтверждается и способностью, особенно сильно развитой у элементов пятой группы Sb, As, P и отчасти Bi, — образовывать сульфосоли $(\text{NH}_4)_2 \text{SnS}_3$. Металлоидная природа олова выражается и в том, что оно способно образовывать комплексные анионы, например:



H_2SnCl_6 оловяннохлористоводородная кислота образует кристаллогидрат $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кристаллические листочки.

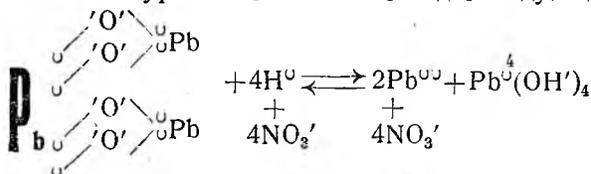
Переходя к свинцу, мы должны характеризовать его как металл с еще достаточными признаками металлоида. Свинец, как и олово, дает соединения настоящего металлического типа, как это и следовало ожидать по их положению в периодической системе.

Основной окисел свинца PbO желтого цвета (глёт), которому соответствует гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Хотя этот окисел в воде почти нерастворим, но все таки дает синее окрашивание лакмуса. Это указывает на основную природу свинца. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворяется под действием сильных щелочей и хорошо растворяется в кислотах, кроме тех, с которыми он дает нерастворимые соли, как, например, H_2SO_4 .

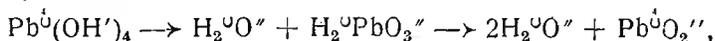
Свинец в своей четырехвалентной форме (PbO_2) и $[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ обладает металлоидной природой, хотя $\text{Pb}(\text{OH})_4$ может играть роль и основания, давая соли четырехвалентного свинца. $\text{Pb}(\text{OH})_4$, реагируя со щелочами, дает соединения, которые называются солями свинцовой кислоты. И здесь мы различаем ортосвинцовую кислоту $\text{Pb}(\text{OH})_4$ и метасвинцовую — H_2PbO_3 .

Интересно отметить, что в одном и том же соединении свинец может играть роль и металла и металлоида. Это сурик Pb_3O_4 и Pb_2O_3 . Первый можно рассматривать как соль двувалентного свинца ортосвинцовой кислоты.

При действиях на сурик азотной кислоты идет следующий процесс:



Сейчас же ортосвинцовая кислота $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OH}')_4$ разлагается по следующему уравнению:



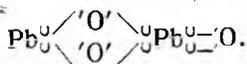
т. е. в конечном счете ортосвинцовая кислота, переходя при разложении через стадию метасвинцовой кислоты H_2PbO_3 , дает ангидрид кислоты PbO_2 и воду.

Так, в результате всего процесса образуются катионы двувалентного свинца, ангидрид кислоты и вода.

Эти результаты подтверждают строение и характер сурика как свинцовой соли ортосвинцовой кислоты.

Сурик — красного цвета, применяется в производстве стекла и красок.

Pb_2O_3 — свинцовая соль метасвинцовой кислоты:



Если окись свинца PbO нагревать на воздухе при температуре не выше 500° , то она превращается в сурик:



Этот процесс обратим. Он напоминает процесс разложения $CaCO_3$ на CaO и CO_2 . При 500° упругость диссоциации — давление O_2 — равно 60 мм. Поэтому при нагревании на воздухе до 500° сурик не разлагается, так как давление кислорода воздуха 152 мм.

PbO_2 сравнительно легко при температуре 200° разлагается, давая сурик и кислород. При температурах вплоть до 500° наиболее прочным соединением является сурик, при температуре выше 500° — окись свинца, при температуре ниже 200° наиболее устойчивыми соединениями являются перекись свинца и окись свинца.

PbO_2 , известная под названием перекиси свинца, — бурый порошок, употребляется как прекрасный окислитель (см. галоиды).

Название перекиси является неправильным, так как при действии кислот на нее перекись водорода не выделяется.

PbO_2 — ангидрид, что вытекает из рассмотрения реакции между суриком и азотной кислотой.

Окись свинца, глёт, PbO , употребляется в производстве стекла (свинцовое стекло желтоватого цвета), высыхающих масел и для приготовления солей.

Из солей интересны свинцовые белила, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ — основная соль, краска, быстро темнеющая, так как ионы дивалентного свинца легко дают PbS , даже при наличии небольших количеств H_2S , который почти всегда имеется в воздухе.

Имеет значение еще ряд других окрашенных солей, средних и основных, и которых многие являются красками. Например, $PbCrO_4$, хромовая ожелть и другие.

PbO_2 играет роль положительного полюса в свинцовых аккумуляторах; отрицательным полюсом является свинец.

Теория свинцового аккумулятора

Обыкновенно аккумуляторами называют приборы, в которых находятся запасы электрической энергии в форме химической, причем последняя в любой момент может быть превращена в электрическую.

Обычно пользуются свинцовыми аккумуляторами. Принцип их приготовления и устройства будет понятен на следующем примере. Опустим в 20% раствор серной кислоты две свинцовые пластинки, покрытые слоем окиси свинца PbO или сернокислого свинца $PbSO_4$. Соединим их с полюсами источника электричества. Тогда в одну из пластинок, соединенную с отрицательным полюсом, будут входить электроны, из другой, соединенной с положительным полюсом источника электричества, они будут уходить.

Рассмотрим, что будет происходить с той и другой пластинками.

На пластинке, соединенной с отрицательным полюсом, входящие электроны будут соединяться с Pb^{IV} -ионами, превращая их в атомы свинца:

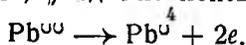


Ионы же кислорода окиси свинца с ионами водорода серной кислоты будут давать молекулы воды:

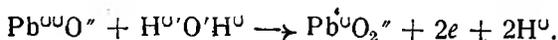


В пластинке, соединенной с положительным полюсом источника тока, происходят следующие процессы. Положительный полюс вытягивает из пластинки электроны.

Они, в конечном счете, уходят из ионов двувалентного свинца:



Образовавшиеся четырехвалентные ионы свинца притягивают ионы кислорода молекул воды, причем образуются ионы водорода и перекись свинца:

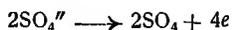


Следовательно, здесь будет образовываться перекись свинца, на пластинке же, соединенной с отрицательным полюсом, — свинец.

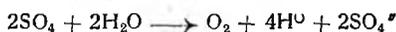
Когда на этой пластинке истратятся все ионы Pb^{IV} , т. е. вся PbO , то притекающие к ней электроны начнут соединяться с водородными ионами, образуя его атомы; начнут выделяться пузырьки газа водорода.

На пластинке же, соединенной с положительным полюсом источника тока, идет, как видим, превращение PbO в PbO_2 , являющееся результатом ухода электронов из ионов Pb^{IV} окиси свинца (PbO_2).

Когда она вся истратится, превратившись в PbO_2 , то электроны, высасываемые положительным полюсом, начнут уходить из ионов $SO_4^{\prime\prime}$ серной кислоты:



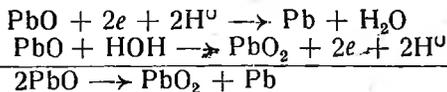
и



начнет и здесь выделяться газ — кислород.

Выделение газов на пластинках показывает, что указанные процессы превращения PbO — окиси свинца в свинец и его перекись PbO_2 закончены. Аккумулятор готов. Теперь он сам может давать ток.

Сложив почленно результирующие процессы на пластинках, мы получим:

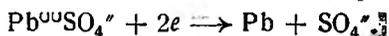


т. е. процесс, происходящий при изготовлении свинцового аккумулятора в случае применения окиси свинца.

Процесс происходит под влиянием потока электронов, вгоняемых источником тока в одну пластинку и высасываемых им из другой.

Применяя массу из $PbSO_4$, мы приходим к аналогичным процессам.

На пластинке, соединенной с отрицательным полюсом, входящие электроны соединяются с ионами свинца Pb^{IV} , превращая их в атомы:

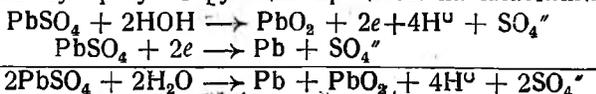


На другой пластинке соединенный с ней положительный полюс высасывает электроны из Pb^{II} -ионов, превращая их в Pb^{IV} :



Здесь происходит превращение $PbSO_4$ в PbO_2 путем отнятия электронов от ионов Pb^{II} сернокислого свинца.

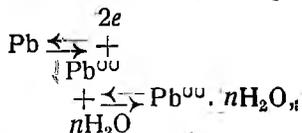
Когда истрачен весь $PbSO_4$ на пластинках (что и здесь узнаем по выделению газов — водорода и кислорода), аккумулятор готов. Сложив тут результирующие процессы на пластинках, получим:



т. е. из сернокислого свинца образуется на одной пластинке свинец, на другой перекись свинца и в растворе серная кислота.

Готовый аккумулятор состоит, следовательно, из пластинки свинца и пластинки перекиси свинца, опущенных в раствор серной кислоты.

Свинцовая пластинка пошлет в раствор ионы:



получит избыток свободных электронов и, следовательно, отрицательный заряд.

Если теперь соединим обе пластинки медной проволокой, то по ней побежит поток электронов от свинцовой в перекисную пластинку.

Здесь они будут соединяться с четырехвалентными ионами Pb^{IV} , превращая их в двувалентные Pb^{II} .

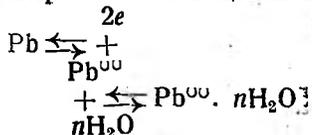
Последние, соединяясь с SO_4^{2-} -ионами, образуют $PbSO_4$; ионы же кислорода перекиси свинца с ионами водорода серной кислоты дают молекулы воды:



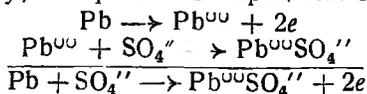
т. е. PbO_2 превращается в $PbSO_4$, покрывающий собой пластинку.

На отрицательном полюсе аккумулятора происходит следующее.

По мере ухода электронов из свинцовой пластинки равновесие:

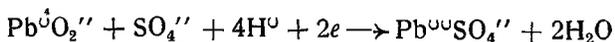


нарушается так, что ионы свинца переходят в раствор и там, соединяясь с ионами SO_4'' серной кислоты, дают PbSO_4 , покрывающий свинцовую пластинку; изобразим эти процессы так:



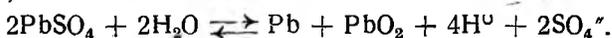
Здесь, следовательно, также образуется во время действия аккумулятора PbSO_4 , как и на другой пластинке.

Сложив процессы на обеих пластинках, получим:



т. е. при работе аккумулятора свинец его отрицательного полюса и перекись свинца положительного превратится в серноокислый свинец. Это превращение — результат перехода электрнов свинцовой пластинки к ионам $\text{Pb}^{\dot{O}}$ перекисной пластинки и связанных с этим переходом процессов.

Когда обе пластинки в значительной части превратились в серноокислый свинец, электровозбудительная сила аккумулятора падает. Его теперь можно вновь зарядить, соединив его полюсы с источником тока. Процессы здесь при зарядке, очевидно, будут те же, что и при изготовлении аккумулятора, когда применяют массу, состоящую из серноокислого свинца, т. е.



Процесс «зарядки» обратен процессу «разрядки», происходящей при работе аккумулятора.

ГЛАВА XXI

МАРГАНЕЦ (Mn)

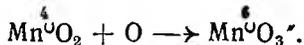
Порядковый номер	Атомный вес	Состояние при обыкновенной температуре	Цвет при обыкновенной температуре	Удельный вес
25	54,93	Твердый	Серовато-серебристый	7,3
Температура плавления	Температура кипения	Схема атома	Атомный объем	Радиус атома из атомного объема
$\sim 1250^\circ$	1900°	$2 2,6 2,6, 5 2 $	7,5	1,36 (по Гольдшмиду)

Марганец находится в седьмой группе — в группе резко выраженных металлоидов, отличительным признаком которых является ярко выраженное стремление к соединению с электронами. Того же можно было ожидать и у марганца. Однако рассмотрение схемы строения его атома показывает, что у марганца настоящих валентных электронов только 2, затем роль валентных электронов могут играть еще 5 электронов, вращающихся по другим орбитам. Марганец не обладает валентными электронами того типа, которыми обладают галоиды. Он может легко отдавать 2 электрона, образуя положительный ион, свободный катион. Это характеризует марганец как металл. Нельзя ожидать, что у марганца будет выражена в достаточной мере способность к присоединению 8-го электрона и образованию устойчивой восьмерки, подобно благородным газам, что свойственно галоидам.

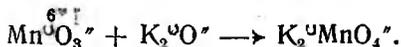
Марганец может терять не только два валентных электрона, но и еще 5, являясь в своих соединениях семивалентным положительным ионом (максимальная валентность этой группы).

Марганец в виде пиролюзита был известен очень давно (1740 г.). В то время пиролюзит считали железной рудой. И только тогда, когда Шееле подробно исследовал получение хлора действием пиролюзита на соляную кислоту, выяснилось, что здесь не железо, а другой элемент. В 1807 г. марганец был выделен из этой руды. Исходя из пиролюзита, можно получить все соединения марганца.

Если $Mn^{IV}O_2$ нагревать с сильным окислителем, то идет процесс

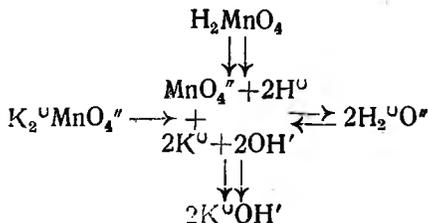


Если же он идет в присутствии едкой щелочи, то $Mn^{VI}O_3$, который является ангидридом марганцевистой кислоты, дает соль этой кислоты:

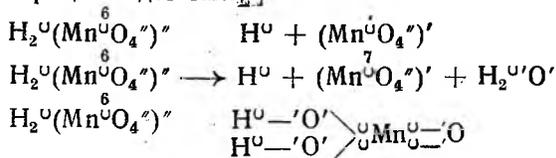


Обычно пиролюзит сплавляют с калиевой селитрой и щелочью, тогда MnO_2 окисляется (селитрой) и сплавляется со щелочью, переходя в K_2MnO_4 . В марганцевистой кислоте марганец шестивалентен. Если полученный сплав растворить в воде, получается зеленого цвета раствор. Это цвет анионов MnO_4^{2-} .

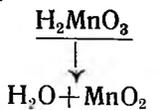
При растворении наступает явление гидролиза калиевой соли марганцевистой кислоты:



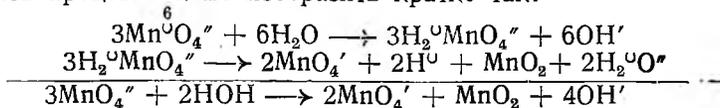
Дальше процесс идет так:



H_2MnO_3 марганцовистая кислота — нерастворимое в воде бурое вещество. Аналогично сернистой и угольной кислотам, дальше распадается на ангидрид и воду:



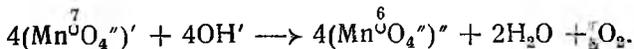
Весь процесс можно изобразить кратко так:



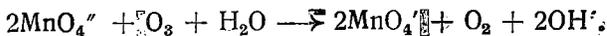
Если при сплавлении взять избыток щелочи, то в растворе окажется много гидроксильных ионов и цвет раствора останется зеленым. При разбавлении раствора заметно изменение зеленого цвета в красный. Процесс идет вправо.

При получении $\text{K}^{\text{O}}\text{MnO}_4^{\text{O}}$ в технике, конечно, не берется избытка щелочи и в дальнейшем — для связывания гидроксильных ионов — пропускают CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}} \rightarrow \text{H}^{\text{O}} + \text{HCO}_3^{\text{O}}$).

В общем процесс можно назвать обратимым. При приливании кислоты получается красный цвет, если опять прилить избыток щелочи — более слабый, но все же зеленый цвет. Обратный процесс идет так:



При процессе получения MnO_4^{O} часть пиролюзита пропадает. Поэтому при добычании в большом масштабе пропускают через раствор соли марганцовистой кислоты озон:

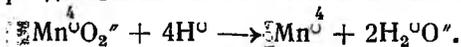


Перманганат дает кристаллы фиолетового цвета с зеленым оттенком. Раствор — малинового цвета.

Соответствующая этой соли марганцевая кислота $\text{H}^{\text{O}}\text{MnO}_4^{\text{O}}$ является очень сильной кислотой. Даже 0,5N раствор диссоциирует на 93% ($\text{H}^{\text{O}}\text{ClO}_4^{\text{O}}$ диссоциирует на 88%).

Итак, от MnO_2 , где марганец четырехвалентен, можно перейти к MnO_3 — окислу шестивалентного марганца. MnO_3 — красный, нестойкий порошок, кислотный окисел, ангидрид марганцовистой кислоты H_2MnO_4 . Ангидрид марганцевой кислоты Mn_2O_7 — это темноолив-

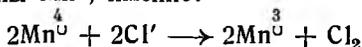
ковое масло, легко взрывающее и легко окисляющее. Окисел Mn_2O_7 , подобен Cl_2O_7 ; MnO_3 и Mn_2O_7 играют роль только кислотных окислов, но MnO_2 реагирует иногда как основной окисел, например, в реакции получения хлора действием на него соляной кислоты:



Образовавшийся четырехвалентный ион марганца отнимает два электрона от ионов хлора, превращаясь в ион двувалентного марганца:

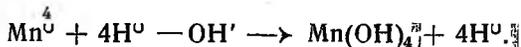


Если раствор насытить хлором, тогда процесс будет сдвигаться влево и в растворе будут сохраняться ионы Mn^{IV} . Они отчасти превращаются в ионы Mn^{III} , именно:



(т. е. в растворе получается соль $MnCl_3$).

При растворении $MnCl_4$ в воде это соединение гидролизуется до конца, идет образование:

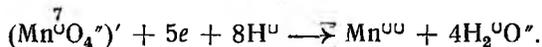


$Mn(OH)_4$ — ортомарганцовистая кислота [ср. с $Pb(OH)_4$]. Она, выделяя молекулу воды, дает метамарганцовистую кислоту (ср. со свинцом) H_2MnO_3 .

Итак, MnO_2 отчасти основной окисел.

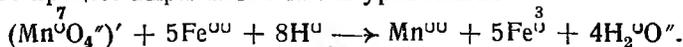
При только что указанном разложении $MnCl_4 \rightarrow MnCl_3 + Cl$ получается $Mn^{III}Cl_3'$ — соль, в которой марганец трехвалентен. Существует соответственное основание $Mn^{III}(OH')_3$ и окисел $Mn_2^{III}O_3$. Этот последний является основным окислом.

При получении различных соединений марганца, исходя из MnO_2 , можно перейти к MnO_3 , затем через соответствующие соли к H_2MnO_4 и H^+MnO_4' . Ион MnO_4' обладает окислительными свойствами; общее уравнение окисления перманганатом в кислой среде следующее:

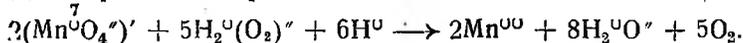


Ион марганца (семивалентный), соединяясь с 5 электронами, дает двувалентный ион марганца.

Поэтому при окислении ионов двувалентного железа в трехвалентное процесс выражается таким уравнением:

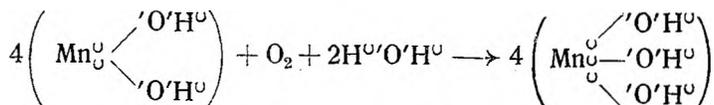


Для перекиси водорода:



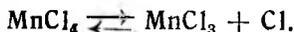
Процессы эти применяются в объемном анализе для количественных определений.

Двувалентный ион марганца является настоящим металлическим катионом. Вышеприведенный способ получения его непрактичен. На практике Mn^{II} -ион получается в больших количествах при взаимодействии перекиси марганца и соляной кислоты. Получаются в растворе двувалентные ионы марганца. Их можно выделить действием CO_2 . Образуется углекислый марганец $MnCO_3$, выпадающий в виде осадка. $MnCO_3$ можно растворить в соляной или в серной кислоте. Растворы $MnCl_2$ и $MnSO_4$ розового цвета. Из них выкристаллизовываются $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (бледнорозовые кристаллы) и $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (тоже розовые). Mn^{II} можно обнаружить соответствующими реактивами. Если, например, на раствор $Mn^{II}Cl_2$ подействовать гидроксильными ионами, то в первый момент выпадает белый осадок, который затем буреет: образующаяся $Mn^{II}(OH)_2$ переходит в $Mn^{III}(OH)_3$:



$Mn^{II}(OH)_2$ — основание. В $Mn^{III}(OH)_3$ выражены кислотные и основные свойства.

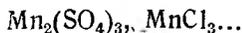
MnO_2 , реагируя на холоду с HCl , дает



$MnCl_3$ в присутствии большого количества воды нацело гидролизуеться с образованием $Mn(OH)_3$. $Mn(OH)_3$ реагирует как кислота, но и как слабое основание [подобно $Al(OH)_3$].

Подобно тому как гидрат закиси марганца переходит, окисляясь, в $Mn(OH)_3$, сама закись марганца (зеленый порошок) переходит при нагревании в кислород в трехокись Mn_2O_3 (черно-бурый порошок). В эту последнюю можно превратить все окислы марганца путем нагревания их в струе кислорода.

Mn_2O_3 следует рассматривать как основной окисел, которому отвечает гидрокись $Mn(OH)_3$ и соли трехвалентного катиона:



Закись марганца получается при восстановлении водородом любого окисла марганца.

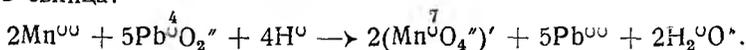
При нагревании на воздухе окислов марганца они все переходят в Mn_3O_4 (красно-бурый порошок), соль двувалентного марганца и ортомарганцеватистой кислоты $Mn^{II}(Mn_2O_4)$ (ср. с Pb_3O_4 — суриком).

Встречающаяся в природе перекись марганца легко получается в чистом виде при нагревании азотнокислой соли двувалентного

марганца:

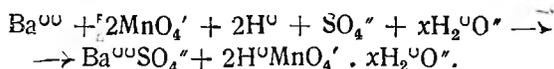


Металл марганец растворяется в кислотах, причем получаются катионы Mn^{II} . Если заставить Mn^{II} -катион потерять еще 5 электронов, то полученный Mn^{VII} не сможет существовать в виде свободного катиона, он притянет ионы кислорода воды и образует сложный анион MnO_4' . Это окисление Mn^{II} в MnO_4' легко производит перекись свинца:



При этой реакции почти бесцветный раствор окрашивается в малиновый цвет анионов MnO_4' .

При действии серной кислоты на растворимую бариевую соль марганцевой кислоты выпадает марганцевая кислота в виде фиолетовых кристаллов:



При 32° этот гидрат разлагается на MnO_2 и кислород. При прибавлении понемногу марганцевокалиевой соли к сильно охлажденной концентрированной серной кислоте получается оливково-зеленое масло Mn_2O_7 (см. выше).

Итак, марганец дает ряд окислов и соответствующих гидратов окисей:

$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ — $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$ — чисто основной окисел.

$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ — $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ — основной и кислотный окисел.

$\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$ — $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ — наполовину кислотный, наполовину основной.

$\text{H}_2^{\text{VI}}\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4$ — $\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_3$ — чисто кислотный окисел; дает марганцевистую кислоту.

$\text{H}^{\text{VII}}\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ — $\text{Mn}_2^{\text{VII}}\text{O}_7$ — чисто кислотный окисел; дает марганцевую, сильно диссоциирующую кислоту.

Чем больше заряд положительного иона марганца, тем сильнее притягивает он в растворе ионы кислорода воды и отталкивает H^{I} , образуя анионы кислот.

Марганец можно получить из его природных соединений: пиролюзита — MnO_2 , браунита — Mn_2O_3 алюминотермическим методом.

Марганец может быть назван металлом, обладающим целым рядом металлоидных свойств. Это понятно из строения его атома.

Марганец в природе встречается в виде минералов.

Из них важнейшие следующие: пиролюзит — MnO_2 , браунит — Mn_2O_3 , манганит — $HMnO_2$ и орлец — $MnSiO_3$.

Залежи его минералов находятся в Грузии в Кутаисском районе, на Урале и в Днепропетровском районе.

Только незначительная часть марганца употребляется для получения его соединений. Главная же часть применяется в металлургии железа (см. при железе), при изготовлении бронз (см. медь) и т. д.

В пределах температур от обычной до температуры плавления марганец существует в пяти аллотропических модификациях. Точки перехода одной модификации в другую: 682° , 742° , 1024° и 1191° .

В настоящее время получен очень чистый марганец, содержащий не более 0,01% примесей. Получен такой марганец алюминотермически и очищен возгонкой при температуре, несколько высшей его температуры плавления.

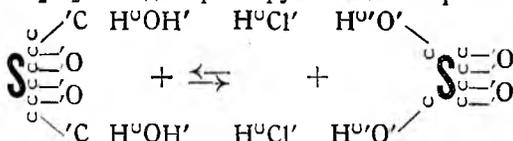
Сравнительная таблица подгруппы хрома

	Хром	Молибден	Вольфрам	Уран
Химический знак	Cr	Mo	W	U
Порядковый номер	24	42	74	92
Атомный вес	52,01	96	184	238,14
Состояние при обыкновенной температуре	Т в е р д ы е			
Цвет при обыкновенной температуре	Серый	Серебристо-белый	Серый	Серебристо-белый
Удельный вес	7,1	10,2	19,1	18,7
Температура плавления	1520°	2500°	$3370 \pm 50^\circ$	$\approx 1300^\circ$
Температура кипения	$\approx 2200^\circ$	$\approx 3560^\circ$	4830° (вычислена)	—
Схема атома	10 2,6,5 1	28 2,6,5 1	60 2,6,4 2	78 2,6,4 2

Атомный объем	8	10,5	10	12,5
Радиус атома из атомного объема	1,2	1,3	1,3	1,4
Радиус атома по Гольдшмидту	1,25	1,36	1,41	—

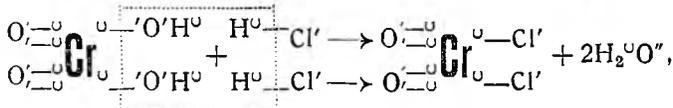
Подобно тому как в группе галоидов находится марганец, точно так же в группе серы находится ряд элементов, в которых на ряду с металлоидными свойствами проявляются свойства металлов. Это хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W) и уран (U). Хром по своим свойствам очень близко подходит к сере. По мере увеличения атомного веса быстро нарастают металлические свойства — от Cr к U.

Интересно привести одну реакцию, которая говорит в пользу того, что серная кислота обнаруживает проблески свойств, характерных для основания. Так, соединение серы с хлором — хлористый сульфурил — SO_2Cl_2 с водой реагирует таким образом:



Получается раствор серной и соляной кислот. Процесс этот, хотя и в самой незначительной степени, но все же обратим. Из этой реакции видно, что гидроксилы $\text{H}_2^{\text{O}}\text{SO}_4^{\text{O}}$ и водородные ионы $\text{H}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$ дают воду, а остатки молекул кислот дают соль $(\text{SO}_2)^{\text{O}}\text{Cl}_2^{\text{O}}$, хлористый сульфурил. Явно, H_2SO_4 играет роль основания. Если взять избыток концентрированных $\text{H}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$ и $\text{H}_2^{\text{O}}\text{SO}_4^{\text{O}}$, то процесс, хотя и незначительно, но все же пойдет справа налево.

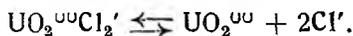
Хромовая кислота дает уже сравнительно легко с $\text{H}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$ соединение $\text{CrO}_2^{\text{O}}\text{Cl}_2^{\text{O}}$, хлористый хромил:



красно-бурую жидкость, с водой образующую обратно хромовую и соляную кислоты.

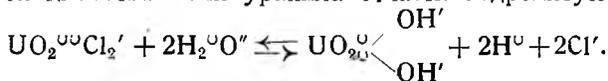
Хромовая кислота играет здесь еще более определенно роль основания, чем серная.

$\text{UO}_2^{\text{O}}\text{Cl}_2^{\text{O}}$ представляет собой уже прочное кристаллическое (желтого цвета) вещество, диссоциирующее в растворе на ионы уранила и хлора:

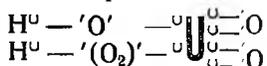


Это настоящая соль, где UO_2^{O} — уранил играет роль катиона металла. Урановая кислота играет роль не только настоящего основания, но и кислоты, образуя соли, например, Na_2UO_4 , K_2UO_4 и т. д.

Итак, в группе сверху вниз нарастают металлические свойства. Эти металлы дают окислы типа RO_2 , что указывает на полную аналогию с серой. Все эти окислы черного и буро-черного цвета. Затем идут окислы, в которых эти элементы шестивалентны — RO_3 . Существует еще целый ряд окислов, аналогичных которым у серы не наблюдается: CrO , MoO , U_3O_8 и много других. Имеются также пирокислоты $H_2^{U}U_2O_7$, $H_2^{Mo}Mo_2O_7$ типа пирокислоты. Если к раствору ионов уранила прилить перекиси водорода, выпадает желтый осадок надурановой кислоты. Соли уранила отчасти гидролизуются:



Эта кислота, встречаясь с перекисью водорода, дает H_2UO_5 :



Хром, молибден и вольфрам, также как и уран, дают по несколько надкислот.

Способность к образованию большого количества надкислот характеризует элементы с более или менее ярко выраженной металлоидной природой.

Хром — металл; может быть получен методом алюминотермии.

То же относится к молибдену, вольфраму и урану.

Вольфрам нашел себе большое применение в технике. Его металлургия только недавно разработана. В природе W встречается главным образом в виде шеелита — $CaWO_4$ и вольфрамита — $FeWO_4$. Из этих соединений получают вольфрамовую кислоту и затем ее ангидрид. Если вольфрамит сплавлять с содой, то получается натриевая соль вольфрамовой кислоты Na_2WO_4 . Если на эту соль подействуем сильной кислотой, то выпадает желтый осадок H_2WO_4 . При нагревании она распадается и дает WO_3 . Восстанавливаемый из этого ангидрида вольфрам имеет вид порошка. Этот порошок спрессовывается под давлением в 300 ат и сплавляется под действием сильного электрического тока.

Температура плавления вольфрама $3370 \pm 50^\circ$. Это самый тугоплавкий металл.

Общая по своим качествам вольфрамовая сталь обладает следующим составом (в процентах).

W . . .	16—20
V . . .	1
Cr . . .	2,5
C . . .	0,5—0,75

Остальное — железо.

Эта сталь очень тверда, легко режет и не теряет закалки при температуре красного каления. Интересен сплав углерода и вольфрама — карбид вольфрама, очень твердое соединение, почти равное по твердости алмазу, тверже карборунда. Теперь употребляется вместо алмаза.

Остановимся теперь более подробно на хrome, самом употребительном из всех этих элементов.

Известны такие окислы хрома: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_2O_5 и CrO_3 .

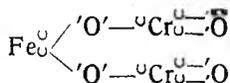
Последний — ангидрид хромовой кислоты H_2CrO_4 ; Cr_2O_3 ангидрид гидроокиси $Cr(OH)_3$ зеленовато-сероватого цвета. Подобно $Al(OH)_3$ гидроокись хрома обладает амфотерными свойствами. Соли ее называют хромитами.

Закись хрома CrO — черного цвета дает настоящее основание $\text{Cr}(\text{OH})_2$ желто-бурого цвета. Такой металлический двухвалентный катион существует и у W , Mo и U . Для хрома наиболее устойчивой формой является трехвалентный ион.

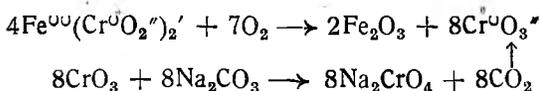
Строение атома хрома не такое, как у серы. Сера обладает способностью притягивать 2 электрона, образуя S^{2-} , у хрома этого не наблюдается. Металлоидная природа хрома, коротко говоря, выражается в способности образовывать анионы кислот.

При рассмотрении различных соединений хрома удобно исходить из природного соединения хрома, хромистого железняка $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$. Это железная соль метакромистой кислоты. $\text{Cr}(\text{OH})_3$, подобно гидроксиду алюминия, представляет собой слабое основание и в то же время слабую ортохромистую кислоту. При потере молекулы воды образуется метакромистая кислота $\text{H}^{\text{II}}\text{CrO}_2$.

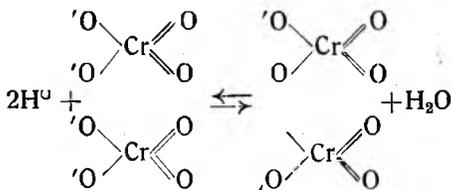
Если представить себе, что в двух молекулах HCrO_2 ионы водорода замещаются ионами двухвалентного железа, то получается хромит железа (хромистый железняк):



Это вещество и является исходным для получения всех соединений хрома. В технике $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$ смешивают с содой и известняком, пропуская воздух. Ион трехвалентного хрома окисляется в шестивалентный ион, получается натриевая соль хромовой кислоты желтого цвета (известняк прибавляется для того, чтобы масса была пориста):



Эту соль можно перевести в хромовую кислоту действием сильной кислоты:



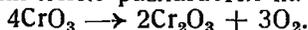
Получаются в растворе $\text{Cr}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$ -ионы пирохромовой или двуххромовой кислоты.

$\text{Na}_2^{\text{VI}}\text{Cr}_2\text{O}_7$ — натриевая соль двуххромовой кислоты, оранжевого цвета. Такого же цвета и калиевая соль. Этот процесс обратим. В растворе ионов Cr_2O_7 всегда будет известное количество ионов CrO_4 . Доказывается это тем, что при приливании к раствору ионов Ba^{II} выпадает осадок BaCrO_4 .

Таким образом, от природного хромита, где хром трехвалентен, можно перейти к CrO_3 и к солям хромовой и бихромовой кислот.

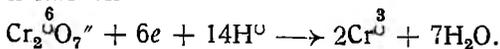
Ангидрид CrO_3 (красные игольчатые кристаллы) можно получить, подействовав на насыщенный раствор соли хромовой или двуххромовой кислот концентрированной серной кислотой. Выделяющаяся при этом двуххромовая кислота тут же разлагается на воду и ангидрид.

CrO_3 при нагревании легко разлагается на Cr_2O_3 и кислород:

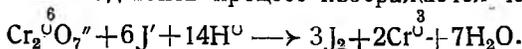


Поэтому раствор хромовых кислот в концентрированной серной кислоте служит хорошим окислителем.

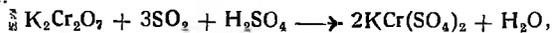
Шестивалентный ион хрома аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ служит хорошим окислителем (как MnO_4^-), легко воспринимая электроны и переходя в трехвалентный катион:



При окислении иод-ионов процесс изображается так:



В технике пользуются окислительными свойствами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона для получения хромовых квасцов, пропуская через хромовую смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ конц.) ток SO_2 :



причем из раствора выкристаллизовываются квасцы в виде красновато-фиолетовых октаэдров состава $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; они изоморфны с алюминиевыми квасцами $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Соль трехвалентного хрома и серной кислоты $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ выкристаллизовывается из раствора гидрата окиси хрома в серной кислоте в виде красновато-фиолетовых кристаллов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Соль трехвалентного хрома и соляной кислоты получается в виде голубых кристаллов $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из раствора гидрата окиси хрома в соляной кислоте. Безводный CrCl_3 (блестящие красно-фиолетовые листочки) получается при пропускании хлора над нагретой смесью окиси хрома с углем:



Соли трехвалентного хрома, например, CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, как соли слабого основания, легко гидролизуются (ср. соли Al). Они интересны во многих отношениях. Если голубой раствор $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревать, то наблюдается превращение голубого цвета раствора в зеленый вследствие образования соли с комплексным катионом $(\text{Cr}_2\text{OH}^+\text{Cl})\text{Cl}^-$.

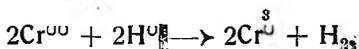
Если нагреть раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — фиолетового цвета, то он тоже зеленеет, — образуется очень сложное комплексное соединение, в котором хром является комплексным катионом. Состав этого соединения детально не выяснен.

Соли дивалентного хрома в безводном состоянии бесцветны. CrCl_2 образует ряд кристаллогидратов: $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета, $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ темносинего цвета и такого же состава, но темнозеленый; $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бледнозеленого цвета и другие. CrSO_4 также дает кристаллогидраты: $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — голубые кристаллы, изоморфные с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

При действии на раствор ионов Cr^{2+} гидроксильными ионами получается желтый осадок $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_3$. Закись хрома CrO при нагревании и при трении на воздухе воспламеняется, переходя в Cr_2O_3 .

Соединения дивалентного хрома, содержащие в растворе свободные катионы Cr^{2+} , обладают очень большим стремлением переходить в соединения трехвалентного хрома (большим, чем соединения дивалентного железа). Особенно ярко проявляется это стрем-

ление в том, что подкисленные растворы солей Двувалентного хрома выделяют водород, вследствие передачи ионами двувалентного хрома электронов ионам водорода:



Можно сделать вывод, что по своим химическим свойствам хром, с одной стороны, является металлом, образуя в растворе дву- и трехвалентные свободные катионы; с другой стороны, хром является металлоидом: хотя в виде отрицательного иона Cr^- он и не встречается, но его 6-валентный положительный ион входит в состав сложных анионов, подобных анионам кислот серы.

ГЛАВА XXII

ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1 H																	2 He
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 (Ma)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 X
55 Cs	56 Ba	57-71 Ред.з.	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 —	86 Em
87 —	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 (Pa)	92 U	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Схемы строения атомов восьмой группы и второй подгруппы первой группы

VIII группа				Ib				
26 Fe		27 Co		28 Ni		29 Cu		
10	2, 6, 6	2	10	2, 6, 7	2	10	2, 6, 10	1
44 Ru		45 Rh		46 Pd		47 Ag		
28	2, 6, 7	1	28	2, 6, 8	1	28	2, 6, 10	1
76 Os		77 Ir		78 Pt		79 Au		
60	2, 6, 6	2	60	2, 6, 7	2	60	2, 6, 8	2
						20	2, 6, 10	1

Если переходить от одного благородного газа к следующему в сторону возрастания атомного номера, то, как известно, постепенно присоединяющиеся электроны представляют собой валентные электроны.

Электронные группировки благородных газов сохраняются у следующих за ними (в порядке возрастания атомного номера) элементов как внутренние группы, в то время как вновь присоединяющиеся (валентные) электроны располагаются снаружи.

Если мы начнем теперь счет с аргона, атом которого обладает 18 электронами, то следующая устойчивая группировка, по Косселю, должна обладать $18 + 8 = 26$ электронами и быть благородным газом. Но эта группировка оказывается в действительности атомом железа, и лишь восемнадцатый после аргона элемент является благородным газом; это криптон с 36 электронами (см. приведенную выше таблицу).

То же справедливо и для следующего периода от криптона до ксенона (54 электрона) и для третьего большого периода, — от ксенона до нитона (радона или эманации Em) с 86 электронами.

Для этих периодов характерно существование рядов элементов с постоянной минимальной валентностью. От титана Ti до никеля Ni, от циркония Zr до палладия Pd, от тантала Ta до платины Pt расположены элементы фактически минимально двувалентные. Эти элементы дают парамагнитные и окрашенные ионы; они все находятся на минимумах кривой атомных объемов.

По последним данным строения атомов этих элементов, у некоторых из них (Cr, Nb, Mo, Ru, Rh) — всего по одному настоящему валентному (внешнему) электрону, у палладия нет ни одного, у прочих — по два. Остальные валентные электроны образуют промежуточную оболочку между внешними и внутренними группами электронов.

Этими промежуточными электронами обуславливается цвет и парамагнитность ионов: Такие промежуточные группы электронов находятся еще в стадии завершения — они еще недостроены (Ладенбург).

Восьмая группа (семейства: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt) вся состоит из элементов только что указанного типа. Их атомы содержат недостроенные группы (промежуточных) электронов. Прибавление одного электрона к атому железа в его промежуточную группу дает группировку атома кобальта, прибавление еще одного — группу атома никеля. Но у всех трех эти группы остаются еще в стадии завершения. Поэтому здесь с увеличением заряда ядра не наблюдается изменения свойств, обычного для малых периодов. Так, при переходе от натрия к магнию, алюминию и т. д. прибавляющиеся (по мере увеличения заряда ядра) электроны становятся в самую внешнюю оболочку, закономерно увеличивая положительную валентность и вызывая, вместе с тем, закономерное, определенное изменение свойств, — уменьшение металлических, появление и увеличение металлоидных. Между тем при переходе от железа к кобальту

и никелю, где присоединяющиеся электроны занимают не внешнее положение, но становятся в промежуточные группы, остающиеся незавершенными, такого изменения свойств не наблюдается.

При дальнейшем переходе от никеля к меди присоединяющийся электрон также становится в промежуточную группу, сюда же переходит один из внешних валентных электронов атома никеля, и группа оказывается завершенной, — достроенной. Роль внешнего валентного электрона играет один, оставшийся во внешней оболочке.

Начиная с такого «завершенного» атома меди (обладающего искровым спектром, аналогичным искровому спектру одновалентного натрия), дальше, через цинк, галлий и т. д. до брома, идет присоединение электронов во внешнюю оболочку и обычное для малых периодов указанное выше изменение свойств.

Итак, характерным для восьмой группы является присутствие «незавершенных» промежуточных групп электронов. Здесь способ присоединения электронов (по мере увеличения заряда ядра) в промежуточные, остающиеся незавершенными группы не дает достаточно определенного изменения свойств, типичного для малых периодов. Поэтому все три семейства восьмой группы должны содержать очень сходные между собой элементы.

Электроны промежуточных, недостроенных, групп должны быть также менее прочно связаны, чем остальные, они также должны быть в состоянии играть роль валентных электронов.

В настоящее время считают (на основании ряда опытных данных), что рутений и осмий являются в некоторых соединениях в виде восьмивалентных положительных ионов. Недавно получены соединения железа, в которых оно является, повидимому, восьмивалентным положительным ионом (см. дальше).

Близость свойств элементов восьмой группы рельефно выступает при их сопоставлении в нижеследующей сравнительной таблице.

Сравнительная таблица

	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный вес	55,84	58,94	58,69	101,7	102,9	106,7 ₂	190,9 ₃	193,1	195,2
Удельный вес	7,86	8,8	8,8	12,26	12,3	11,5	22,48	22,4	21,4
Атомные объемы	7	6,6	6,5	8	8	8,9	8,5	8,5	9
Радиусы атомов (по Гольдшмидту)	1,27	1,26	1,24	1,32	1,34	1,37	1,34	1,35	1,38
Радиусы R _{III} -ионов	0,83	0,82	0,78	—	—	—	—	—	—

Радиусы $R_{\text{ион}}^0$ и	0,67	(0,65)	(0,62)	—	0,69	—	—	—	—
радиусы $R_{\text{ион}}^0$ (по Гольдшмидту)	—	—	—	0,65	—	—	0,67	0,66	0,65
Температура плавления	1 530°	1 490°	1 452°	> 1 950°	1 970°	1 553°	2 500°	2 350°	1 770°
Температура кипения	2 450°	∞ 2376°	2 340° (30мм)	—	—	—	—	—	3 800°

Кобальт и никель чрезвычайно схожи между собой, и оба похожи на железо. Оба тверды, ковки, тягучи, немного магнитны. Окисляются, хотя и слабо, на влажном воздухе при обыкновенной температуре. Растворяются (медленно) в азотной кислоте и в разбавленных соляной и серной. Образуют карбиды Ni_3C и CO_2C , аналогичные Fe_3C карбиду железа. Сходство проявляется и в ряде других свойств.

Лег. плат. метал. Тяж. плат. метал.

Все платиновые металлы чрезвычайно близки по своим химическим свойствам; настолько близки, что из их сплавов, встречаемых в природе, трудно выделить каждый из них в чистом виде.

Строение атомов элементов восьмой группы определено указывает на существование двух подгрупп:

подгруппа железо, кобальт, никель и подгруппа платиновых металлов. С другой стороны, строение атомов всех элементов этой группы вполне аналогично (см. выше). Это в связи с почти одинаковыми атомными объемами и радиусами атомов указывает на взаимную близость свойств. Внешняя оболочка обычно встречающихся ионов этих элементов отличается от оболочки благородных газов. В связи с малой величиной радиусов ионов это ведет к сильно выраженному у них деформирующему действию на ионы и, следовательно, к хорошо выраженной способности образовывать разнообразные комплексные ионы.

Все элементы восьмой группы способны поглощать водород и при высокой температуре пропускать его сквозь себя. Эта способность наиболее развита у палладия и никеля, затем у платины. Здесь также проявляется большое сходство членов восьмой группы.

Рассматривая таблицу периодической системы (особенно в том ее виде, какой помещен выше, в начале рассказа о восьмой группе), мы видим, что восьмая группа является переходной от второй подгруппы седьмой группы ко второй подгруппе первой группы.

Железо, кобальт и никель

Медь является первым элементом после завершения промежуточных электронных групп (никеля). Этим можно объяснить то, что ее атом может потерять не только свой один типичный валентный электрон, но еще и второй из только что завершенной промежуточной группы. Атом никеля, предшественник атома меди по периодической системе, должен в меньшей степени быть склонен к потере третьего электрона, чем кобальт и железо, положение его в системе

и большая близость чисел электронов его двух внешних промежуточных групп к таковым же атома меди обязывает его к этому.

С этой точки зрения кобальт должен занимать промежуточное положение между железом и никелем.

В самом деле, оба окисла железа FeO и Fe_2O_3 вполне прочные соединения, Co_2O_3 менее прочна, чем CoO , но все же более устойчива, чем Ni_2O_3 . Для никеля известны лишь соли двувалентного катиона Ni^{II} , кобальт может образовать уже и соли трехвалентного катиона Co^{III} . Для железа прочными являются соли трехвалентного катиона Fe^{III} . Двувалентный же его катион Fe^{II} легко окисляется в трехвалентный.

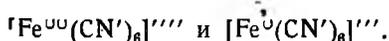
Как видим, наблюдается постепенный переход от железа через кобальт и никель к меди. Никель обладает большим сходством с медью по составу, свойствам и даже по цвету солей.

Ионы железа, кобальта и никеля, благодаря своей сильной деформирующей способности, склонны к образованию комплексных ионов. Особенно выделяется по способности к образованию комплексных анионов и катионов трехвалентный ион кобальта. Надо думать, что это зависит от особенностей строения его атома.

Соединения никеля и кобальта настолько близки по свойствам, что их очень трудно получить в чистом виде, т. е. соединения никеля без примеси соединений кобальта, и наоборот.

Железо

Катионы Fe^{II} и Fe^{III} существуют в виде сольватов в свободном состоянии в растворах и в виде соединений с различными анионами, например: в виде окислов: закиси $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ и окиси $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$, гидратов окислов: гидрата закиси $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ и гидроокисей $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$; в виде солей, например, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$ и т. д. Эти катионы входят также в состав комплексных анионов:



Последние также существуют в виде сольватов в свободном состоянии в растворах и в виде соединений с различными катионами: например, в виде $\text{K}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}')_6]^{4-}$ (калиевой соли железистосинеродистоводородной кислоты), $\text{K}_3^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN}')_6]^{3-}$ (калиевой соли железосинеродистоводородной кислоты) и других солей этих кислот.

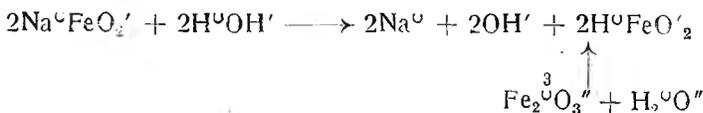
Отвечающий иону Fe^{II} окисел (закись железа) является только основным, его гидрат $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ играет роль только основания, и отвечающие ему соли (с анионами сильных кислот) слабо гидролизуются в водном растворе, подобно солям ионов магния и двувалентных ионов хрома и марганца.

Окисел, отвечающий иону $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}$ (окись железа), также прежде всего основной, но гидрат его $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}(\text{OH}')_3$ является уже более слабым основанием, чем $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}(\text{OH}')_2$. Соли его напоминают соли трехвалентных ионов алюминия и хрома и соответственно с этим гидролизуются сильнее, чем соли $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}$ -иона.

Гидроокись, $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}(\text{OH}')_3$, особенно в своей метаформе:



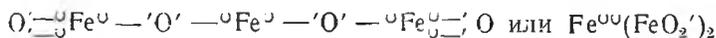
обладает, хотя и очень слабо выраженными, кислотными свойствами. Например, при сплавлении окиси железа с содой получается феррит натрия $\text{Na}^{\overset{\circ}{\text{O}}} - \text{'O'} - \text{---} \text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}_{\text{---}}\text{O}$ или $\text{Na}^{\overset{\circ}{\text{O}}}\text{FeO}_2'$, или натриевая соль железистой кислоты. Получены ферриты и других металлов. При действии воды ферриты легко гидролизуются нацело:



даже в присутствии избытка едкого натра.

Отсюда ясно, что кислотные свойства гидроокиси железа менее резко выражены, чем у гидроокиси алюминия. Она даже менее кислотна, чем гидроокиси хрома.

Встречающуюся в природе магнитную окись железа Fe_3O_4 следует также рассматривать как феррит, именно феррит двухвалентного железа:



(ср. соответствующие окислы свинца Pb_3O_4 и Pb_2O_3).

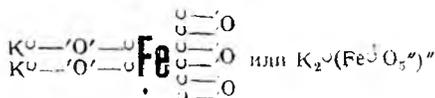
Кроме ионов $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}$ и $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}$, известен еще ион $\text{Fe}^{\overset{\circ}{\text{O}}}$, но, конечно, не в свободном состоянии (см. общую часть).

Он входит как составная часть в анион железной кислоты:



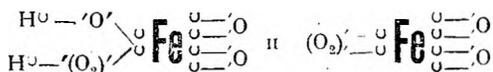
или FeO_4'' , существующий в растворе и в кристаллическом виде как калиевая соль K_2FeO_4 (и в виде других солей).

В 1926 г. были получены соли еще одной железной кислоты, которую автор (Горалевич) назвал наджелезной. Он считал, что в состав аниона таких солей входит положительный восьмивалентный ион железа. Тогда строение калиевой соли наджелезной кислоты K_2FeO_5 будет таково:

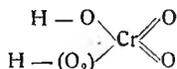


На основании своих опытов автор высказывает предположение о существовании в свободном состоянии наджелезной кислоты и ее ангидрида $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$.

Однако не исключается возможность нахождения в указанной кислоте и ее ангидриде перекисной группировки:



В этом случае ион железа будет только шестивалентным, и эта надкислота будет настоящей надкислотой типа надкислот шестой группы, например:



одной из надхромовых.

Горалевичем не произведены опыты, доказывающие невозможность такого предположения.

Мы видим, что железо, подобно хрому и марганцу, может играть роль не только металла, но и металлоида. Но у хрома и особенно у марганца металлоидная природа выражена значительно резче, чем у железа. Достаточно вспомнить о существовании и силе такой кислоты как марганцевая. Затухание металлоидных свойств при переходе марганца к железу достаточно определенно указывает на упомянутую выше роль восьмой группы, как переходной между второй подгруппой седьмой группы и второй подгруппой первой группы; эта роль подчеркивается также большим сходством между никелем и медью (см. выше).

Химически чистое железо получают путем электролиза раствора FeSO_4 или путем восстановления водородом окиси или хлорного железа при нагревании.

Чистое железо — светлосерый блестящий металл, плавящийся при 1530° . Отличается более сильными магнитными свойствами, чем другие металлы. Известны аллотропические модификации железа. Ниже 790° существует α -железо (или феррит). Это модификация магнитная. Считают обычно, что 790° — точка перехода α -железа в другую его модификацию не магнитную — β -железо.

Выше 910° β -железо переходит в третью модификацию, γ -железо, тоже не магнитную, но обладающую способностью растворять углерод, тогда как α - и β -железо углерода не растворяют.

В настоящее время некоторые приходят к заключению, что β -модификация не существует. Другие принимают существование еще одной модификации, δ -железа, пределы существования которого $1400 - 1530^\circ$.

Во всяком случае можно считать установленным существование α - и γ -железа.

Жидкое железо представляет собой γ -железо.

Существование аллотропических модификаций сказывается на ходе охлаждения нагретого железа следующим образом.

Если нагретому до 1000° или выше железу дать охлаждаться, то при 910° наблюдается небольшое замедление охлаждения, — точка остановки.

Вторая такая остановка наблюдается при 790° .

Это можно объяснить так, что потеря тепла в этих точках компенсируется теплотой, выделяемой при переходе из одного аллотропического состояния в другое.

Гораздо более сложные явления наблюдаются при затвердевании и остывании железа, содержащего в растворе углерод.

Углерод как в жидком, так и в твердом растворе находится в виде своего химического соединения карбида железа Fe_3C или *цементита*. Жидкий и твердый раствор углерода в железе — это раствор цементита Fe_3C в γ -железе. Изменения, наблюдаемые при переходе этого жидкого раствора в твердое состояние и затем при дальнейшем охлаждении, вполне уясняются при рассмотрении диаграммы состояния сплавов $Fe + C$ (рис. 74).

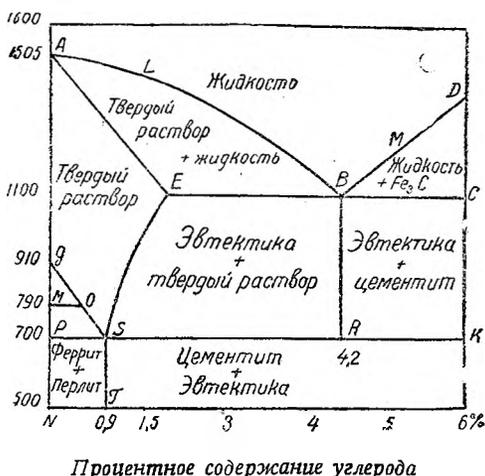


Рис. 74: Диаграмма состояния сплавов $Fe+C$ по Геренсу.

Подробное изучение этой диаграммы относится к области металлографии. Мы здесь рассмотрим ее более или менее в общих чертах и не во всех частях; мы рассмотрим в той мере, в какой это позволяет сделать сообщенные в этой книге сведения о металлических растворах, сплавах и о термическом анализе.

Возьмем жидкий раствор Fe_3C в γ -железе, положим, с $1,5\%$ углерода при температуре 1505° , и дадим ему медленно охлаждаться. При температуре 1450° (точка L кривой ALB рис. 74) начнет выделяться твердая фаза. Именно, твердый раствор цементита в γ -железе. Его называют *аустенитом* (в честь Роберта-Аустена). Линия AB — кривая начала выделения кристаллов аустенита, линия AE — конца их выделения.

Возьмем теперь раствор с 5% углерода, положим, при 1300° . При медленном его охлаждении в точке M кривой BMD начнется выделение цементита Fe_3C . Если мы возьмем раствор, отвечающий по составу эвтектической точке B, с $4,2\%$ углерода, то при его охлаждении, при 1130° (температура точки B), одновременно начнут выпадать кристаллы аустенита и кристаллы цементита.

Эта эвтектика названа *ледебуритом* (в честь Ледебура).

При затвердевании раствора с большим ($4,2\%$) содержанием углерода, например, указанного выше 5% , начинает выпадать (точка M) цементит. Точка затвер-

девания оставшегося раствора понижается. Когда при дальнейшем охлаждении температура упадет до этой точки, вновь выделяется Fe_3C и т. д., пока температура не дойдет до 1130° . При этой температуре будет выпадать эвтектика — ледебурит. Поэтому сплавы с большим чем $4,2\%$ содержанием углерода по окончательному затвердеванию состоят из кристаллов цементита, окруженных ледебуритом. Сплавы с содержанием углерода между $1,7$ и $4,2\%$ состоят из кристаллов аустенита, окруженного ледебуритом.

Возьмем теперь раствор с содержанием углерода между $0,9$ и $1,7\%$, например, 1% , при некоторой температуре выше точки начала его затвердевания. Когда (при его охлаждении) температура опустится до этой точки, лежащей на кривой ALB , начнется затвердевание.

Опустим из этой точки перпендикуляр на ось абсцисс. Он пересечет кривые AE и ES в некоторых точках. Температура точки пересечения с AE будет температурой окончания затвердевания.

Затвердевшая масса вся будет твердым раствором — аустенитом. При дальнейшем охлаждении вплоть до температуры точки пересечения перпендикуляра с ES с этим твердым раствором ничего не произойдет. При этой температуре наш твердый раствор цементита в γ -железе является насыщенным до предела. При дальнейшем понижении температуры из твердого раствора начнет выделяться цементит.

При дальнейшем охлаждении это выделение будет продолжаться. Следовательно, по линии ES из аустенита выпадает цементит. Это продолжается до 700° .

Теперь, при понижении температуры до 910° , должен начаться переход γ -железа в β -форму его. В то же время оно должно начать выпадать из твердого раствора, так как β -железо не растворяет цементита, не дает с ним однородной массы твердого раствора. В этой однородной массе появляется в виде отдельной фазы β -железо.

Здесь полная аналогия с выделением льда из раствора соли.

Выделение льда из раствора соли происходит не при 0° , но при более низкой температуре — тем более низкой, чем концентрированнее раствор.

Переход γ -железа в β -форму и выделение последнего из твердого раствора (аустенита) происходит при более низкой температуре, чем этот переход в чистом железе.

Причем по мере перехода и выделения твердый раствор становится более концентрированным, и дальнейший переход и выделение β -железа происходит при все более и более низких температурах.

β -железо выпадает из аустенита по линии GO нашей диаграммы. В точке O уже начинается переход β -железа в α -форму (790°). Оставшееся еще в виде твердого раствора железо находится в нем в γ -форме.

По линии OS и левее O в сплавах ниже прямой MO из твердого раствора выпадает α -железо. Свободное железо, выпавшее из раствора в β - или α -форме, называют *ферритом* (если принимать существование лишь γ - и α -форм, то вышеприведенные рассуждения будут аналогичны).

В эвтектической точке S , при 700° и $0,9\%$ углерода, должны выпадать из твердого раствора, аустенита, одновременно феррит и цементит. Аустенит превращается в смесь феррита с цементитом (*перлит*).

В настоящее время (по предложению Хоу) перлит называют *эвтектоидом*, а не эвтектикой, на том основании, что эвтектики образуются только из жидких растворов.

Однако перлит несомненно является настоящей эвтектической смесью (состоящей из $86,5\%$ феррита и $13,5\%$ цементита Fe_3C).

Ниже 700° все сплавы $Fe + C$ состоят из двух фаз: феррита и цементита, причем часть этих фаз составляет перлит. В сплавах, отвечающих точкам области $PNST$, кроме перлита, находится избыток феррита. В сплавах, правее точки S , будет избыток цементита.

Распадение аустенита — превращение его в смесь феррита и цементита — в перлит происходит в твердом состоянии; частицы твердого вещества гораздо менее удобоподвижны по сравнению с частицами жидкости. Внутреннее сопротивление здесь значительно замедляют процесс. Последний начинается с превра-

шения аллотропических модификаций железа. Как только γ -железо перешло, положим, в α -форму, исчезает способность образовывать с цементитом твердый раствор, и α -железо и цементит стремятся теперь обособиться друг от друга и образовать более или менее устойчивые группировки. После завершения этого процесса сплав вновь представляет собой систему в устойчивом равновесии. С момента, когда γ -железо перешло в α -форму, но перегруппировка еще не началась и до наступления этого нового состояния равновесия система (сплав) находилась в неустойчивом переходном состоянии. Этот переход от аустенита к перлиту состоит из ряда переходных стадий.

Некоторые из них обладают особо характерными физико-химическими и металлургическими признаками, другие имеют техническое значение. Наиболее характерные из этих переходных форм: *мартензит*, тростит, сорбит и осмондит.

Все они существуют при температуре перехода около 700° . Их, как и аустенит, нельзя наблюдать под микроскопом в их естественном состоянии, — при этой температуре.

Но процесс распада твердого раствора протекает сравнительно медленно. При быстром охлаждении его можно зафиксировать в том состоянии, в каком он был, когда его начали охлаждать.

Такой процесс в технике носит название *закалки*. Так удается зафиксировать состояние, отвечающее высокой температуре.

Закалка стали $0,7—1,5\%$ (см. ниже) состоит в том, что ее нагревают до $750—850^\circ$ и затем быстро охлаждают в холодной воде или в других жидкостях.

При этом аустенит превращается в мартензит, одну из переходных стадий по пути к перлиту.

Мартензит—это частично распавшийся аустенит; следовательно, он состоит из твердого раствора в смеси с выпавшими из него железом и цементитом. Мартензит очень тверд и хрупок.

Сталь, закаленная выше линии *G0SE*, состоит из мартензита, закаленная в пределах области *G0SP* — из феррита и мартензита, в области *ESK* — из цементита и мартензита.

В закаленной стали всегда находится мартензит. При обыкновенной температуре скорость его перехода в перлит равна нулю. Поэтому закаленная сталь остается твердой. Если ее умеренно нагреть (до $225—325^\circ$), то скорость перехода увеличится, значительная часть мартензита даст феррит и цементит. От этого сталь станет мягче, так как феррит или α -железо отличается мягкостью. Это процесс отпускания стали.

Все сплавы $Fe + C$ ниже линии *PSRK*, т. е. ниже 700° , состоят из феррита и цементита. Значит и мягкое железо (содержащее $0,2—0,4\%$ углерода) и чугун ($3—4,5\%$ углерода) должно состоять из феррита и цементита. Однако в «сером» чугуне углерод находится в свободном состоянии в виде пластинок графита.

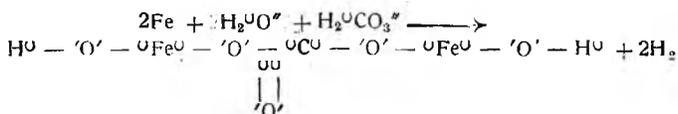
Карбид железа Fe_3C или цементит при 900° , 1000° и еще легче при более высокой температуре распадается на свои составные части: железо и углерод. Цементит, выделяющийся при 1130° (или высшей температуре для сплавов правее точки *B*) из жидкого раствора, распадается, выделяя углерод в виде пластинок графита. Получается серый чугун.

Если охлаждение и затвердевание шло достаточно быстро, то выделившийся цементит не успевает распасться, и получается белый чугун, не содержащий свободного углерода.

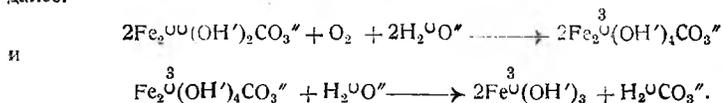
Даже рассмотрение в таких общих чертах (как сделано выше) диаграммы состояний сплавов $Fe + C$ дает ясное представление о значении изучения их с указанных точек зрения как для теории сплавов, так и для технического применения.

Железо на влажном воздухе ржавеет. Сущность происходящих при этом процессов точно не выяснена. Известно, что в сухом воздухе ржавчина не образуется. Присутствие кислоты, повидимому, необходимо.

По одной из теорий ржавления, ржавчина появляется под действием углекислоты воздуха, кислорода его и воды:



далее:

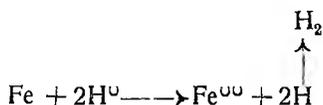


Далее $\text{Fe}^3(\text{OH}')_3$, теряя воду, переходит в $\text{Fe}_2^3\text{O}_3^{\cup}$.

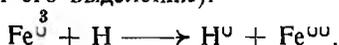
Эта теория наиболее вероятна. Стадии процесса ржавления не выяснены окончательно.

Кислоты, во всяком случае, ускоряют ржавление, щелочи замедляют. Состав ржавчины сложен. Ржавчина — смесь закиси и окиси железа с их гидратами и основными солями угольной кислоты.

Потенциал $\text{Fe} - \text{раствор Fe}^2 = -0,43$, потенциал $\text{Fe} - \text{раствор Fe}^3 = -0,04$. Поэтому железо при взаимодействии с разбавленными соляной и серной кислотами сравнительно легко выделяет водород с образованием ионов двухвалентного железа:



Отдача же третьего электрона не идет, и если Fe^3 образуется, он сейчас же восстанавливается до $\text{Fe}^{\cup\cup}$ действием выделяющегося водорода (в момент его выделения):



При растворении железа в разбавленной азотной кислоте в растворе образуются также главным образом ионы двухвалентного железа $\text{Fe}^{\cup\cup}$. При растворении же в концентрированной азотной кислоте — ионы Fe^3 (см. при азотной кислоте ее окислительное действие на металлы).

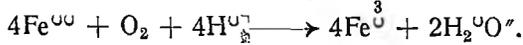
При опускании железа в очень концентрированную азотную кислоту оно становится «пассивным», перестает вытеснять водород и другие металлы, например, медь, из их растворов.

Так, если погрузить кусок железа в концентрированную азотную кислоту, затем осторожно в воду, чтобы ополоснуть его, и затем в раствор медного купороса, то он не покроется медью. Если его вынуть и ударить, хотя бы стеклянной палочкой, то на месте удара появится пленка меди, которая затем распространяется по всей части

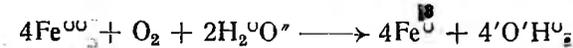
куска, смоченной раствором медного купороса. Причина пассивности точно неизвестна. Некоторые делают самое естественное как будто предположение, что при опускании в концентрированную азотную кислоту куска железа последнее окисляется и покрывается тончайшей пленкой окислов, предохраняющей металл, затрудняющей, следовательно, переход его ионов в раствор. Несомненно, во всяком случае то, что пассивное состояние — это такое состояние, при котором затрудняется переход ионов металла в раствор и выход из него электронов. Словно в поверхностном его слое электроны перестают быть свободными, и связь их с ионами металла становится как будто настолько прочной, что переход их к ионам меди или водорода и выход в раствор ионов железа сильно затрудняется. Напомним, что чистый цинк почти совершенно не растворяется в кислотах. Это тоже род «пассивности». Объяснение этой пассивности чистого цинка дано выше. Пассивность железа иного рода, но, вероятно, сводится к такому состоянию его поверхности, при котором выход из него в раствор ионов и электронов затруднен.

При растворении продажного железа в соляной и серной кислотах выделяющийся водород содержит небольшие количества углеводов, сероводорода, фосфористого и кремнистого водорода (*почему?*), придающих ему скверный запах.

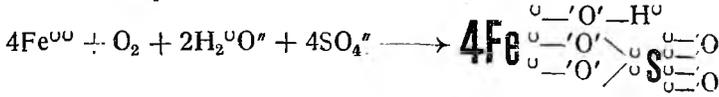
Ионы двухвалентного железа легко окисляются (теряя электроны) в ионы трехвалентного даже молекулярным кислородом воздуха, особенно легко в присутствии ионов водорода, т. е. в кислом растворе:



В отсутствии ионов водорода процесс идет по схеме:



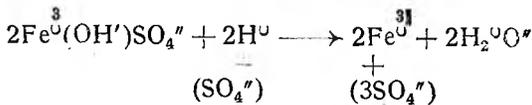
Если это происходит в растворе железного купороса, то раствор становится мутным: образуется нерастворимая бурого цвета основная соль ионов трехвалентного железа:



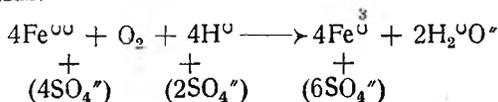
или сокращенно:



Раствор вновь становится прозрачным от прибавления ионов водорода (кислоты), так как при этом основная соль переходит в среднюю, растворимую в воде соль $\text{Fe}_2^3(\text{SO}_4'')_3$:



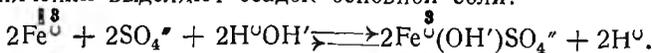
Поэтому кислый раствор железного купороса, содержащий достаточно ионов водорода, при окислении кислородом воздуха остается прозрачным:



Соли двухвалентного иона Fe^{II} в кристаллическом состоянии в виде кристаллогидратов (например, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) большей частью зеленого цвета, в безводном состоянии (например, FeSO_4) — белого, желтоватого или голубоватого цвета.

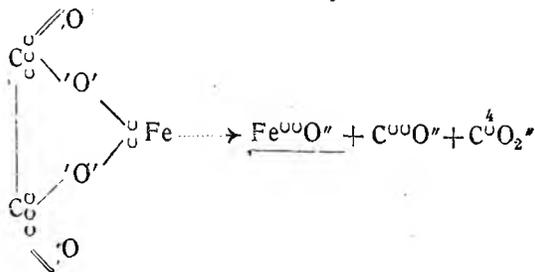
В концентрированных растворах они зеленоватого цвета, в разбавленных — почти бесцветны.

Соли трехвалентного иона Fe^{III} в кристаллическом состоянии, в виде кристаллогидратов, например, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — желтого или бурого цвета, железноаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — бледнофиолетового цвета. В водном растворе соли Fe^{II} желто-бурого цвета; раствор их показывает кислую реакцию вследствие гидролиза. Так как последний увеличивается с разбавлением и нагреванием, то сильно разбавленные растворы этих солей при кипячении выделяют осадок основной соли:



Важнейшие соединения Fe^{II} -иона

Закись железа $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ черного цвета. Получается нагреванием шавелевокислой соли без доступа воздуха:

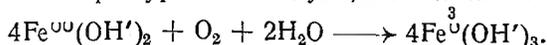


также осторожным восстановлением окиси железа водородом при 300° .

Гидрат закиси железа $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}')_2$ получается в виде белого осадка при действии растворов щелочей (NaOH , KOH) на растворы солей иона двухвалентного железа:

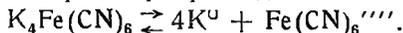


Осадок этот быстро бурет на воздухе, окисляясь в гидрат окиси:

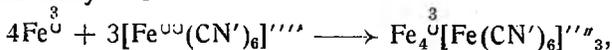


Железный купорос, сернокислая соль двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получается окислением на воздухе пиритов (FeS_2) — зеленые кристаллы. На воздухе выветриваются, теряя воду, и буреют вследствие окисления [в $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$].

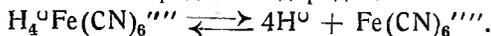
Калиевая соль железистосинеродистоводородной кислоты, желтая кровавая соль $\text{K}_4^{\text{O}}(\text{Fe}^{\text{O}}(\text{CN}'_6)'''' \cdot 3\text{H}_2^{\text{O}}''''$ — желтые моноклинические пластинки. В растворе распадаются на ионы:



Ион двухвалентного железа входит здесь в состав комплексного иона. Ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ служат реактивом на ионы трехвалентного железа Fe^3 и обратно. При взаимодействии раствора первых с раствором вторых получается:



интенсивно-синий осадок железистосинеродистоводородной соли трехвалентного железа, — *берлинской лазури*. Она не растворима в воде, но растворима в щавелевой кислоте; раствор этот синего цвета (синие чернила). Из калиевой соли при действии соляной кислоты получается железистосинеродистоводородная кислота:



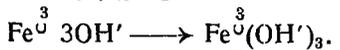
В свободном состоянии это кристаллическое бесцветное вещество.

Важнейшие соединения Fe^3 -иона

Оксид железа $\text{Fe}_2^{\text{O}}\text{O}_3''$ получается нагреванием основной сернокислой соли трехвалентного железа. Употребляется как краска (железная красная или венецианская красная). Существует, по видимому, в виде двух модификаций. При нагревании магнитного железняка Fe_3O_4 в струе кислорода при 300° получается красная (бурокрасная) Fe_2O_3 , также обладающая магнитными свойствами, кристаллизующаяся в кубических кристаллах и обладающая хорошо выраженными каталитическими свойствами. При нагревании ее до 550° исчезают магнитные и каталитические свойства, цвет становится почти черным (темнобурым) и кубические кристаллы переходят в ромбоэдрические.

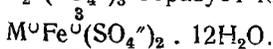
Об основных и кислотных ее свойствах см. выше.

Гидрат окиси железа $\text{Fe}^3(\text{OH}'_3)$ осаждается в виде бурого хлопьевидного осадка при взаимодействии растворов оснований с растворами солей трехвалентного железа:

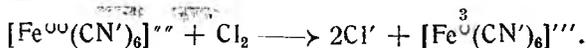


Известны и более бедные водой гидраты, встречающиеся в природе (см. дальше).

Сернокислая соль $\text{Fe}_2^3(\text{SO}_4''_3)$ образует квасцы —

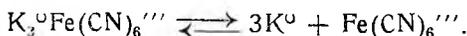


Калиевая соль железосинеродистоводородной кислоты, красная кровавая соль $K_3^{\text{O}}[Fe^{\text{O}}(CN')_6]'''$ — красные моноклинические призмы. Получается окислением калиевой соли железистосинеродистоводородной кислоты:

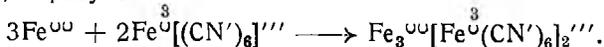


Отвечающая этой соли кислота неустойчива.

Соль в растворе распадается на ионы:



Ионы $Fe(CN)_6'''$ служат реактивом на ионы двухвалентного железа Fe^{OO} и обратно: при взаимодействии растворов, содержащих эти ионы, образуется:



темносиний осадок железосинеродистоводородной соли двухвалентного железа — *турбулевоу сини*.

Родановое железо $Fe^{\text{O}}(CNS)_2'$ образуется при взаимодействии ионов Fe^{O} с CNS' -ионами:



Молекулы этой соли окрашены в кроваво-красный цвет. Образование ее служит очень чувствительным реактивом на ионы трехвалентного железа.

[Соли железной кислоты]

Калиевая соль железной кислоты $K_2^{\text{O}}FeO_4''$, красные ромбические призмы, изоморфные с калиевыми солями серной $K_2^{\text{O}}SO_4''$ и хромовой $K_2^{\text{O}}CrO_4''$. Раствор соли нестойк, легко гидролизуется: выделяющаяся при гидролизе железная кислота $H_2^{\text{O}}FeO_4''$ сейчас же распадается на гидроокись железа и кислород:

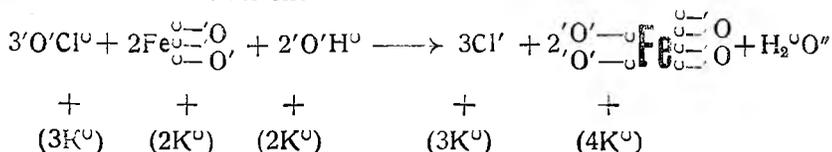


Получается калиевая соль при действии хлора на гидроокись железа, взболтанную в растворе едкого кали. Сущность процесса сводится к окислению ионов Fe^{O} в Fe^{O} .

Хлор в щелочном растворе образует $Cl^{\text{O}}O'$ -ионы хлорноватистой кислоты (см. при хлоре и его кислородных соединениях): $Fe(OH)_3$, хотя и очень мало переходит в раствор в виде анионов железистой кислоты:



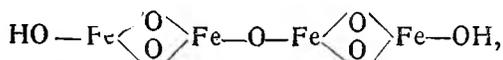
Анионы железистой кислоты окисляются анионами хлорноватистой в анионы железной:



В конечном счете процесс сводится к отнятию трех электронов от каждого из ионов $Fe^{\overset{\ominus}{\underset{\ominus}{\text{O}}}\text{O}}$ ионами Cl^{\ominus} (см. подобные окисления при кислородных кислотах хлора).

Местонахождение Fe в природе

В самородном состоянии железо [на земле встречается редко, обыкновенно в некоторых базальтах в виде вкраплений, встречается также в метеоритах. Его многочисленные руды находятся во многих местностях. Из руд следует назвать: красный железняк или гематит Fe_2O_3 , турвит



гетит $HO - Fe \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle Fe_2 - OH$, бурый железняк $Fe_4O_3(OH)_8$, болотную руду $Fe_2O(OH)_4$, магнитный железняк или магнетит $Fe(FeO_2)_2$, шпатовый железняк или сидерит $FeCO_3$, пирит FeS_2 .

Соединения железа встречаются в растительных и животных организмах.

У нас главнейшие месторождения железных руд находятся: на Урале (магнитный, бурый и красный железняки), в Донецком бассейне (красный железняк, железный блеск, магнитный железняк и бурые железняки), в подмосковном районе (бурые железняки и сферосидериты), на севере (болотные руды, магнитный железняк и железный блеск). Далее, многочисленные залежи железных руд встречаются в Сибири и на Кавказе.

Техническое железо и его металлургия

Техническое, изготовляемое заводским путем, железо представляет собой сплав химически чистого железа с углеродом и другими элементами.

Наиболее важными физическими свойствами железа, обуславливающими его широкое применение, являются: 1) сильное *сопротивление разрыву* и другим механическим усилиям, 2) *ковкость* (железо ковка, т. е. способно в нагретом состоянии изменять под ударами молота свою форму, не давая трещин), 3) *свариваемость* (куски железа свариваются, т. е., будучи предварительно нагреты до размяг-

чения, но не плавления, способны при тесном соприкосновении соединяться в однородное целое).

В технике применяются различные сплавы железа с углеродом; от количества последнего и состояния, в котором он находится в этих сплавах, и зависит главным образом разнообразие физических свойств различных сортов железа. Кроме углерода, заводское железо всегда содержит в большем или меньшем количестве и другие элементы: например, кремний, марганец, хром.

Содержащее фосфор железо при ударах и сотрясениях легко ломается при обыкновенной температуре и тем легче, чем ниже температура (*хладноломкость*). Содержание серы, даже не превышающее 0,02%, сообщает ковкому железу хрупкость при температуре красного каления (*красноломкость*).

В зависимости от большего или меньшего содержания углерода различают *чугун* и *ковкое железо*; последнее, в свою очередь, подразделяется на *собственно железо* и *сталь*.

Чугун не ковок, хрупок, при нагревании плавится сразу. *Ковкое железо* ковоко и при обыкновенной температуре менее хрупко, чем чугун. При нагревании постепенно размягчается до расплавления.

Чугуны делятся на два класса: *литейные* и *пердельные*. Первые служат для непосредственной отливки различных изделий; вторые передельваются в железо и сталь.

Состав литейных чугунов: углерода 3—4%, из которого графита от 1,5 до 3,3%, кремния 0,7—3,5%, марганца 0—1,5%, серы 0—0,5%, фосфора 0—1,5%. В изломе эти чугуны серого цвета.

Пердельные чугуны главным образом белые, но часто и серые. Содержание углерода в них доходит до 4,5%, кремния до 3%, марганца до 6%, фосфора до 2,7%.

Кроме того, известны пестрые чугуны, в которых излом местами белый, а местами серый.

Белые чугуны состоят из *цементита* и *перлита* (см. выше сплавы Fe—C). Белый чугун с содержанием от 5 до 20% марганца называется *зеркальным*.

В *серых* чугунах часть углерода находится в свободном состоянии в виде *пластинок графита*. Остальная металлическая масса серого чугуна может содержать больше, равно или меньше 0,9% углерода вплоть до 0. Она может состоять: 1) из цементита и перлита, 2) из одного перлита, 3) из перлита и феррита или 4) из одного феррита.

Если чугун отлить в металлическую изложницу, то он быстро охлаждается и состоит из цементита и мартенсита. Такой *закаленный* чугун очень *твердый*, но *хрупок*. Для уничтожения хрупкости нужно закаленный чугун подвергнуть нагреванию до *темнокрасного* каления (отпуск). Этого достаточно, чтобы мартенсит распался на цементит и перлит.

Твердость, зависящая от цементита, остается значительной и в отпущенном чугуне (для понимания всего сказанного см. выше сплавы Fe—C).

Закаленный и отпущенный чугун остается белым, так как при быстром охлаждении цементит (Fe₃C) не успевает распастись с выделением углерода, и чугун, следовательно, не содержит графита.

Тот же закаленный и отпущенный чугун (т. е. состоящий из цементита и перлита) можно получить, быстро охладив до 800° и ведя дальнейшее охлаждение медленно, чтобы дать возможность мартенситу успеть разложиться на цементит и перлит.

Белый чугун плавится около 1150°, серый — около 1200°.

Чугун получается из некоторых железных руд путем плавки в шахтных печах — домнах.

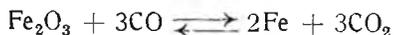
Доменная печь — вертикальная цилиндрическая печь высотой 15—20 м при работе на древесном угле и 20—30 м при работе на коксе.

Перед выплавкой руду обыкновенно подвергают некоторым подготовительным операциям, главным образом обжигу.

Цель обжига заключается в освобождении руд от воды и двуокиси углерода и в окислении сернистых металлов.

Полученные при этом окислы железа подвергаются в домнах восстановительному обжигу.

Главный процесс в доменной печи:



представляет собой равновесный процесс и требует поэтому значительного избытка окиси углерода.

Руды всегда сопровождаются пустыми породами, глиной, известняком, кварцем. Эти соединения тугоплавки. Для понижения их точки плавления к руде прибавляют вещества, способные образовывать с пустой породой легкоплавкие соединения, — шлаки. Эти вещества называются *флюсами* или *плавнями*.

Состав флюсов зависит от состава пустой породы. Если, например, к руде примешана глина, то прибавляют известняк, если известняк, — то кремнезем. Образующиеся при плавке двойные силикаты алюминия и кальция с растворенными в них сернистым кальцием и разными окислами плавают в виде жидкого стекла (жидкого шлака) на поверхности расплавленного чугуна и могут быть легко от него отделены.

В доменную печь сверху попеременно засыпаются слои из угля (кокса) и смеси руды с плавнями. Внизу печи через особые отверстия, фурмы, вдувается под большим давлением воздух, который предварительно подогревается до 600—700°.

Восстановленное в печи железо дает с углеродом сплав — чугун, плавящийся гораздо ниже чистого железа. Расплавленные чугун и шлак собираются (в виде двух слоев) внизу в «горне» домны и время от времени выпускаются. Выделяющиеся из домны газы отводятся в установки, подогревающие применяемый для дутья воздух.

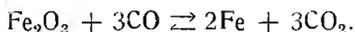
Газы эти состоят из азота, двуокиси и окиси углерода, водорода (полученного из водяного пара действием раскаленного угля $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), небольшого количества углеводородов и циана. При работе на коксе состав обычно таков: 57,5% азота; 10,5% CO_2 ; 28% CO ; 2,5% водорода; 0,5% углеводородов.

Кроме главного, указанного выше, процесса в доменной печи, происходящего при более низкой температуре вверху домны, в нижней части ее (где более высокая температура) идет и процесс восстановления твердым углеродом. Хотя и здесь главным процессом следует считать восстановление окисью углерода, проникающей во внутренние части, кусков руды, где остается невосстановленная в более высоких слоях закись железа.

Температура внизу домны — в горне, где уголь сгорает в двуокись углерода. — достигает 1800°. Кверху температура постепенно

уменьшается. В верхних слоях шихты (засыпанной смеси руды, угля и плавыня) она около 300°. Образовавшаяся внизу двуокись углерода выше восстанавливается раскаленным углеродом в окись: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. Последняя, подымаясь, нагревает шихту (вместе с CO поднимается и также нагревает шихту и азот дутья) и восстанавливает окислы железа. Восстановление начинается при 350—400°. Оно происходит в нескольких стадиях по мере опускания шихты в обладающие все более и более высокой температурой части домны: сначала из Fe_2O_3 получается Fe_3O_4 , потом закись железа FeO и, наконец, железо.

Суммируя все эти стадии, получаем общую схему процесса:



Часть образующейся при восстановлении двуокиси углерода восстанавливается углем в окись углерода. Полученное в виде губчатой массы железо разлагает окись углерода



углерод растворяется в железе, образуя сплав с ним — легкоплавкий чугун. Последний стекает вниз; взаимодействуя по пути с различными, находящимися в руде, веществами, он растворяет серу, кремний, фосфор и собирается внизу на поду домны.

Образование чугуна и шлаков и плавление чугуна начинается при температуре 1100—1200°, когда шихта опустится значительно ниже 10 м. Жидкий чугун время от времени выпускается из домны в формы или же в расплавленном виде пускается в переработку на железо или сталь.

Шлаки при работе на коксе содержат 32—36% SiO_2 , 12—16% Al_2O_3 , 47% $\text{CaO} + \text{MgO}$ и 5% CaS . Состав шлаков в значительной мере меняется в зависимости от состава руды. Доменные шлаки часто являются ценным сырым материалом для цементного производства. Шлаки эти содержат меньше окиси кальция, чем это требуется для цемента. При выпуске расплавленных шлаков из домны в бассейн с холодной водой они «гранулируются» — рассыпаются в песок. В таком виде они легко поддаются переработке на цемент.

Ковкое железо и получение его из чугуна

Ковкое железо ковано и при обыкновенной температуре менее хрупко, чем чугун. *Сталью* называется сорт ковкого железа, способный принимать явную закалку. Такое железо содержит обыкновенно больше 0,5% углерода.

Для получения железа и стали из чугуна надо уменьшить в последнем содержание углерода. Это можно сделать путем окисления, например, кислородом воздуха (в кричном горне) или кислородом воздуха и кислородом прибавляемой магнитной окиси железа (в пудлинговых печах). В обоих случаях температура печи все время остается выше точки плавления чугуна, но ниже точки плавления железа. Поэтому при понижении содержания углерода (вследствие окисления его) из расплавленной массы начинает выкристаллизовываться железо. Частицы

железа свариваются между собой и постепенно образуют большой рыхлый ком; его называют крицей. В крице между зернами металла задерживается много шлака; он весь не выдавливается из крицы даже при обжимании ее под молотом и при прокатке. Удалить оставшийся после этого шлак можно только переплавкой.

Сварочное железо и сталь отличаются от литых главным образом содержанием в значительном количестве шлаков. В сварочной стали — от 0,2 до 2⁰/₁₀₀ шлаков. Практическое применение имеет главным образом сварочное железо с очень небольшим (не более 0,1⁰/₁₀₀) содержанием углерода. У сварочного железа — волокистое строение, обусловленное присутствием шлака.

В 1855 г. Генрих Бессемер предложил свой способ получения литого железа и стали. Этот способ дал возможность в короткое время перерабатывать на железо и сталь огромные массы чугуна. Так, в современном конвертере Бессемера можно в 8 — 12 минут получить литое железо из 10 — 25 т чугуна. В пудлинговой печи на это понадобилось бы около двух суток.

Конвертер — огромный грушевидный сосуд из железа, выложенный внутри огнеупорной набойкой и вращающийся вокруг горизонтальной оси.

В него наливают расплавленный чугун, через который снизу, через сеть узких трубок, расположенных в дне конвертера, дует воздух. Выделяющееся при окислении кремния, углерода, железа и т. д. огромное количество тепла дает возможность получить железо в расплавленном состоянии, так как потеря тепла, вследствие чрезвычайно быстрого протекания процесса, ничтожно мала. В собственно бессемеровском процессе внутренние стенки конвертера выкладываются обкладкой из кремнистого материала — кремнезема, связанного глиной. Применяемый здесь чугун содержит 1—2⁰/₁₀₀ Si, 1 — 2⁰/₁₀₀ Mn, не больше 0,1⁰/₁₀₀ P и следы серы. Кислородом продуваемого воздуха окисляются марганец, кремний, углерод и часть железа. Полученные при этом металлические окислы соединяются с кремнеземом обкладки, образуя силикаты — кислые шлаки. В тот момент, когда по изменению цвета пламени видно, что углерод выгорел, в конвертере находится почти совершенно чистое железо. Тогда прибавляют зеркальный чугун для перевода железа в сталь.

В способе Томаса и Гилькрайста (1878 г.) обкладка конвертера основная, из обожженного доломита со смолой, т. е. содержащая окиси кальция и магния. Кроме того, к расплавленному чугуну прибавляют жженную известь. При томасировании употребляют чугун, содержащий много фосфора и немного кремния (Si не более 1⁰/₁₀₀; P — 1,5 — 2⁰/₁₀₀; Mn — 0,5—1,5⁰/₁₀₀ и 0,1—0,2⁰/₁₀₀ S). Фосфор сгорает в P₂O₅, которая с окисью кальция дает фосфорно-кальциевую соль в виде шлака. Томас-шлак находит себе широкое применение как удобрение.

При томасировании также в течение 15—20 минут получается почти чистое железо, с содержанием около 0,06⁰/₁₀₀ углерода, 0,07⁰/₁₀₀ фосфора и небольших количеств марганца.

Теперь сливают томасшлак и прибавляют к расплавленному железу зеркального чугуна для получения стали.

Углерод чугуна повышает при этом содержание углерода в железе, а марганец и кремний восстанавливают закись железа, образовавшуюся при продувании через чугун воздуха.

В мартеновском способе (способе Сименса-Мартена, 1865 г.) получение стали осуществляется в пламенной печи путем сплавления чугуна и скрапа (старое железо, железные отбросы) с железной рудой.

Литое железо, содержащее до 0,4% углерода, очень вязко, хорошо куется, вытягивается в очень тонкую проволоку, выкатывается в очень тонкие листы и сваривается при температуре начала размягчения. При содержании углерода больше 0,5% получается уже сталь. Обычно она содержит от 0,9 до 1,2% углерода, не так легко куется и вытягивается; она тверже железа и обладает способностью «закаливаться» — принимать закалку. Железо, содержащее меньше углерода, чем обычно в стали, приобретает свойства стали путем сплавления с хромом, вольфрамом и другими металлами.

Закалка стали производится так. Сталь нагревают до температуры 750 — 850° и затем быстро охлаждают в холодной воде или других жидкостях. Закалка предотвращает отчасти изменения, происходящие в стали при ее медленном охлаждении. Структура стали в общем остается в том виде, в каком застал ее момент закалки, — только аустенит успевает превратиться в мартенсит. Сталь, закаленная выше линии *G0SE* диаграммы рис. 74, состоит из одного мартенсита. Закаленная в пределах между *G0S* и *PS* — из феррита и мартенсита, в области *ESK* — из цементита и мартенсита.

Следовательно, в закаленной стали всегда находится мартенсит. Закаленная сталь очень тверда, но в то же время хрупка. Мартенсит представляет собой неустойчивую при обыкновенной температуре форму, но скорость распада его на перлит и цементит равна при этом нулю. При умеренном нагревании закаленной стали можно в достаточной мере увеличить скорость этого распада и достичь заметного распада мартенсита на перлит и цементит. От этого сталь становится мягче. Такой процесс называется *отпуском* стали. На практике он производится при температуре 225—325°.

Специальной сталью называется сплав железа с небольшим (обычно меньше 1%) содержанием углерода и со значительным содержанием других элементов, умышленно прибавленных. Сталь называется тройной, если содержит один посторонний элемент, четверной, если — два.

В главнейшие специальные стали, употребляемые в практике, вводят следующие элементы: никель, марганец, вольфрам, хром, ванадий и кремний.

Быстрорежущая сталь содержит 16—20% вольфрама, 2,5 — 5% хрома, 0,35—1% ванадия и от 0,5 до 0,8% углерода; большую твердость, не исчезающую при повторных нагреваниях, ей придает содержащийся в ней карбид вольфрама, — воломит, твердостью почти равный алмазу.

Молибденовые и хромовые стали также отличаются своей твердостью. Для подводных судов употребляют нержавеющую сталь с 10—15% хрома и небольшим количеством никеля. Сталь с 20% хрома и 5% никеля не растворяется в азотной кислоте.

Никель и кобальт

Соотношения между никелем, кобальтом и железом и их положение в восьмой группе были достаточно выяснены в общей характеристике. Никель и кобальт очень схожи между собой и похожи на железо. Кобальт — серебристо-белого цвета с красноватым налетом. Он мягче. Никель — белого цвета с желтоватым налетом, очень тверд. Оба они ковкие, тягучи, магнитны (хотя и много меньше железа), образуют карбиды Ni_3C и Co_3C , подобные карбиду железа Fe_3C . При обыкновенной температуре слабо окисляются на влажном воздухе. Оба с трудом вытесняют водород из разбавленных соляной и серной кислот. Сравнительно легко подвергаются действию азотной кислоты.

Кобальт встречается в виде смальтита $(Co, Fe, Ni)(As, S)_2$, кобальтового блеска $(Co, Fe)SAs$. Чистый кобальт может быть получен алюминотермически или путем восстановления водородом оксидов или соли щавелевой кислоты. Никель встречается в виде купферникеля $NiAs$, никелевого блеска $NiAsS$, петландита $(Ni, Cu, Fe)S$, гарние-

рита (Ni, Mg) H_2SiO_4 . Его обычно получают из последних двух минералов. В самородном состоянии кобальт и никель встречаются в метеоритах.

Сплавы никеля: аргентан (5 частей меди, 2 части цинка и 2 части никеля); монетный сплав (3 части меди и 1 часть никеля); никелевые стали, сплав из 36 частей никеля, 1—2 частей хрома и 62 частей железа с коэффициентом расширения стекла, употребляемый теперь при производстве электрических лампочек, и т. д.

Никелем покрывают другие металлы, никелируют их путем электролиза.

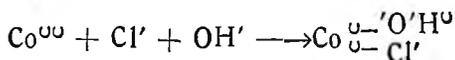
Сплавы кобальта с железом обладают сильными магнитными свойствами.

Сплав 45% кобальта с 40% молибдена и 15% хрома так тверд, что режет стекло.

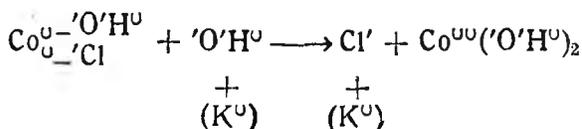
Соединения кобальта и никеля

Соединение двухвалентного иона кобальта — $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — хлористый кобальт получается при действии соляной кислоты на окислы кобальта: CoO — закись, Co_2O_3 — окись и Co_3O_4 — закись-окись, представляет собой кристаллы розового цвета. В безводном состоянии $CoCl_2$ — синего цвета.

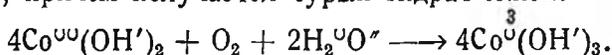
При действии раствора гидроксильных ионов (KOH, NaOH) на раствор ионов двухвалентного кобальта ($CoCl_2$, $CoSO_4$) на холоду получается синий осадок основной соли:



При нагревании процесс идет дальше с образованием розово-красного осадка гидрата закиси кобальта:

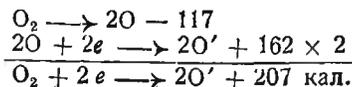


В соприкосновении с кислородом воздуха ион двухвалентного кобальта гидрата закиси теряет еще один электрон (отнимаемый кислородом), причем получается бурый гидрат окиси:

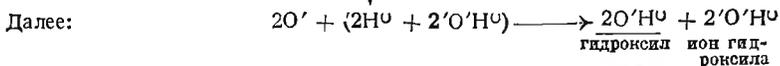
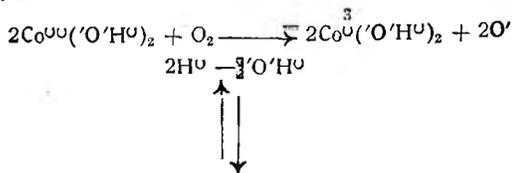


Здесь, как и раньше во многих случаях, мы встречаемся с процессом отнятия атомами кислорода, соединенными в молекулу, электронов с образованием, в конечном счете, ионов O'' , входящих в состав того или иного образующегося при этом соединения. Мы знаем, что присоединение первого электрона к атому кислорода идет легко, дает значительное выделение энергии (+162 кал). Присоединение второго электрона требует значительной затраты работы (—204 кал). Присоединение обоих электронов требует, таким образом, затраты работы (—42 кал). Разложение молекулы кислорода на атомы требует также затраты работы (—117 кал).

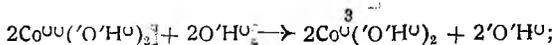
Процесс же превращения O_2 в O' (одновалентный отрицательный ион кислорода) должен идти с выделением очень большого количества энергии:



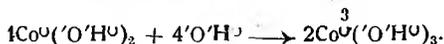
Поэтому, надо думать, что вышеприведенный процесс (и подобные ему) идет в первой стадии так:



В $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$ отталкивательное действие электроном иона O' уничтожено положительным зарядом водородного иона. Поэтому можно ожидать, что присоединение второго электрона будет здесь идти с выделением энергии (1); третьей стадией процесса будет:



затем

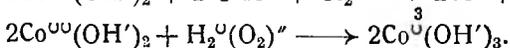
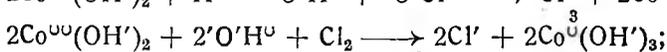
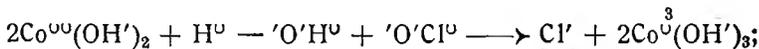


При обезвоживании гидрата закиси получается *закись* $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}''$ *бурого цвета*.

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и другие соли кобальта в виде кристаллогидратов и в растворе — розового или малинового цвета, в безводном состоянии — *синего*.

Соединения трехвалентного кобальта

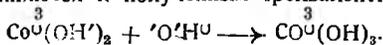
Гидрат окиси кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$ осаждается при окислении в щелочном растворе ионов двухвалентного кобальта ионами хлорноватистой кислоты, хлором, перекисью водорода. Процессы эти идут по уравнениям:



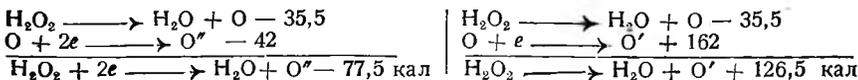
(1) Соединение $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$, свободный гидроксил (не гидроксил-ион $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$) К. Фаянс назвал псевдоатомом. Оно является аналогом атома фтора: его ион кислорода дает девять положительных зарядов, всех же электронов в гидроксиле $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$ — девять. Радиус $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$ -иона в кристаллических решетках больше радиуса F' -иона. Следовательно, присоединенный к $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$ электрон отстоит дальше от центра у иона $\text{O}'\text{H}^{\text{O}}$, чем у иона F' . Поэтому и работа отрыва электрона от гидроксил-иона должна быть меньше работы отрыва от иона фтора. Радиус иона гидроксила в кристаллических решетках (1,4—1,5 ангстрема по Гольдшмидту) является средним арифметическим из радиусов ионов фтора и хлора (1,33 и 1,81 по Гольдшмидту: $\frac{1,33 + 1,81}{2} = 1,57$). Поэтому можно считать, что работа отрыва

электрона от OH' равна среднему арифметическому из работ отрыва от F' и Cl' , т. е. равна $\frac{100 + 89}{2} = 94,5$ кал. Отсюда: $\text{O}'\text{H}^{\text{O}} + e \longrightarrow \text{O}'\text{H}^{\text{O}} + 94,5$ кал.

В первом из этих процессов по отнятию электронов от ионов двувалентного кобальта Co^{II} -ионами образовавшиеся свободные ионы $\text{O}^{\cdot\prime}$ немедленно реагируют с молекулами воды $\text{O}^{\cdot\prime} + \text{H}^{\text{U}} \rightarrow \text{'O}'\text{H}^{\text{U}} \rightarrow 2'\text{O}'\text{H}^{\text{U}}$, давая два гидроксильных иона, которые присоединяются к полученным трехвалентным ионам кобальта:



Процесс окисления перекисью водорода должен идти в первой стадии с образованием одновалентных отрицательных ионов кислорода O' (см. также выше: окисление гидрата закиси кобальта), так как:



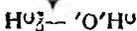
Во второй стадии:



Все стадии процесса будут таковы:

1. $\text{Co}^{\text{II}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}' + \text{H}^{\text{U}} \rightarrow \text{'O}'\text{H}^{\text{U}}$
2. $\text{O}' + (\text{H}^{\text{U}} + \text{'O}'\text{H}^{\text{U}}) \longrightarrow \text{'O}'\text{H}^{\text{U}} + \text{'O}'\text{H}^{\text{U}}$

гидроксильный ион гидроксидов



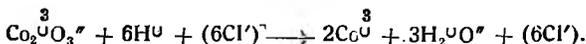
3. $\text{Co}^{\text{II}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_2 + \text{'O}'\text{H}^{\text{U}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_2 + \text{'O}'\text{H}^{\text{U}}$
4. $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_2 + 2'\text{O}'\text{H}^{\text{U}} \rightarrow 2\text{Co}^{\text{III}}(\text{'O}'\text{H}^{\text{U}})_3.$

Осадок гидрата окиси кобальта черного цвета.

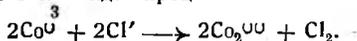
При осторожном нагревании соли азотной кислоты и двувалентного кобальта получается окись кобальта Co_2O_3 (черно-бурая). При накаливании последней образуется закись-окись Co_3O_4 . При белом калении Co_3O_4 переходит в закись CoO .

Окись кобальта растворяется в холодной соляной кислоте. При нагревании раствор выделяет хлор.

Проще всего думать, что на холоду в растворе получают ионы трехвалентного кобальта:

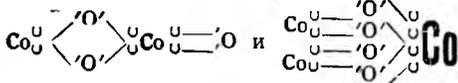


Затем, при нагревании идет процесс:

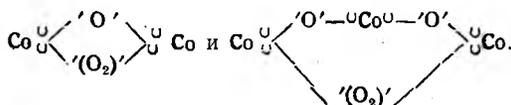


Однако существует также мнение, что окись кобальта, как и закись-окись, представляют собой сложные окислы, подобные Pb_3O_4 и Pb_2O_3 .

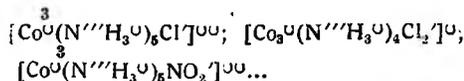
Им можно придавать такое строение:



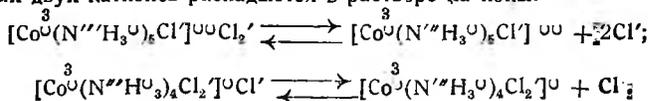
или же строение:



Существуют и такие комплексные катионы, в состав которых, кроме аммиака, входят еще отрицательные ионы, как в выше приведенных комплексных анионах кобальта, например:



соли первых двух катионов распадаются в растворе на ионы:



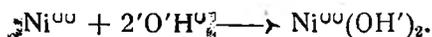
Конечно, только свободные ионы хлора будут давать с раствором ионов серебра Ag^{I} осадок хлористого серебра (см. комплексные ионы).

Соединения никеля

Хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зеленые кристаллы; в безводном состоянии буро-желтого цвета. Получается действием соляной кислоты на окислы никеля: NiO — закись (зеленого цвета), Ni_2O_3 — окись (черного цвета). В лабораториях чаще всего употребляют сернокислую соль, которая кристаллизуется из раствора между 30 и 40° в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; из холодного раствора в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, изоморфного (как и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

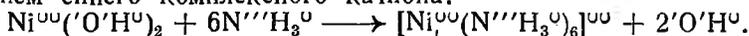
Кристаллогидраты никелевых солей и растворы их окрашены в зеленый цвет. В безводном состоянии соли никеля большей частью желтого цвета.

Из растворов ионов никеля гидроксильные ионы осаждают яблочно-зеленый гидрат закиси никеля:



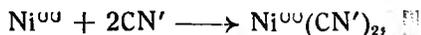
При нагревании он переходит в зеленую закись никеля $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}$.

Гидрат закиси никеля растворяется в растворе аммиака с образованием синего комплексного катиона:

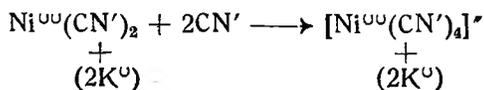


Окись никеля Ni_2O_3 получается при осторожном нагревании азотнокислой соли. К кислоте соляной относится так же, как окись кобальта. Гидрат окиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — черного цвета. Получается так же, как гидрат окиси кобальта (см. выше).

При взаимодействии циан-ионов CN' в растворе с ионами двухвалентного никеля сначала получается светлозеленый осадок цианистого никеля:



который затем растворяется в избытке CN' -ионов с образованием комплексного аниона соли никельсинеродистоводородной кислоты:



Платиновые металлы

Взаимоотношения платиновых металлов между собой и с группой: железо, никель, кобальт были достаточно освещены в характеристике восьмой группы периодической системы.

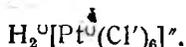
Платина и другие платиновые металлы встречаются в природе сплавленными друг с другом в виде зернышек и пластинок, реже в больших кусках.

Важнейшие их местонахождения: западный и восточный отроги Урала. Встречаются также в Южной Америке, в Калифорнии, Австралии, на Борнео. Встречаемые в природе сплавы: сырая платина и осмистый иридий обладают следующим составом: первая — 76,4% платины, 4,3% иридия, 0,3% родия, 1,4% палладия, 0,4% золота, 4,1% меди, 11,7% железа и 1,4% посторонних примесей; второй — 10,1% платины, 52,5% иридия, 1,4% родия, 27,2% осмия, 5,9% рутения, следы палладия, меди и железа.

Разделение платиновых металлов очень трудно, так как они очень близки по свойствам.

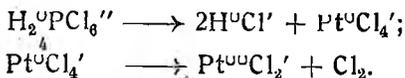
Платина (plata по-испански — серебро) — серовато-белый металл, ковкий и тягучий; сваривается при светлокрасном калении.

В кислотах не растворяется. Растворима в царской водке (см. при азотной кислоте), причем получается *платинохлористоводородная кислота*, образующая в свободном состоянии оранжево-красные кристаллы состава:

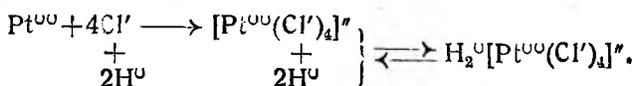


Водный ее раствор окрашен в желто-оранжевый цвет.

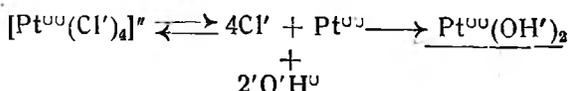
Хлорная платина PtCl_4 и *хлористая платина* PtCl_2 (зеленоватого цвета) получают при нагревании платинохлористоводородной кислоты до 250°:



Хлористая платина не растворима в воде, но растворяется в соляной кислоте с образованием бурого раствора платинистохлористоводородной кислоты (известной только в растворе):

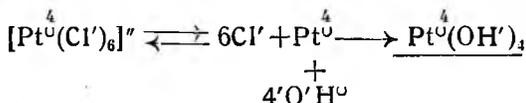


При действии гидроксильных ионов на ионы платинистохлористоводородной кислоты (или ее солей) получается осадок черного гидрата закиси платины:



При слабом нагревании гидрата закиси получается *закись платины* $Pt^{u}O$ (лиловато-серый порошок), при более сильном нагревании — металлическая платина.

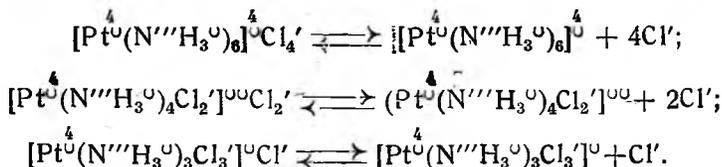
При действии гидроксильных ионов на анионы платинохлористоводородной кислоты получается буро-желтый осадок *гидрата окиси платины*:



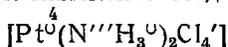
При осторожном его нагревании получается двуокись платины.

Гидрат окиси платины растворяется не только в кислотах, но и в основаниях, т. е. играет роль не только основания, но и кислоты (см. цинк и алюминий).

Платина, как видно из предыдущего, легко образует комплексные катионы. Например:

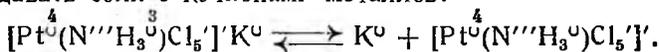


Наконец, когда в комплекс входят $4Cl'$, тогда он должен получиться нейтральным, у него не будет лишнего положительного заряда, он не будет ионом, — ни положительным, ни отрицательным, — не сможет, соединяясь с каким-либо анионом или катионом, образовать соль. И действительно, комплексное соединение:

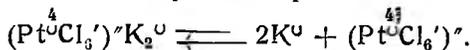


не разлагается в растворе на ионы.

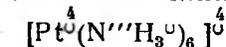
Далее, замена в комплексе еще одной молекулы аммиака ионом хлора, — вхождение пяти ионов хлора в комплекс, — дает уже лишний отрицательный заряд, образуя комплексный анион, который может давать соли с катионами металлов:



Если теперь заменить последнюю молекулу аммиака ионом хлора, получится анион платинохлористоводородной кислоты:



Таким образом, заменяя в комплексном катионе



молекулы аммиака отрицательными ионами хлора, мы уменьшаем заряд комплексного катиона. Замена четырех молекул аммиака четырьмя ионами хлора уничтожает совершенно заряд комплексного

катиона (Pt^{IV} и $4\text{Cl}'$), причем получается, как и следовало ожидать, комплексное соединение, не обладающее зарядом, не являющееся, следовательно, ни положительным, ни отрицательным ионом.

Дальнейшая замена молекул аммиака ионами хлора дает излишек отрицательных зарядов, т. е. появление комплексных анионов.

Так постепенно осуществляется здесь переход комплексных катионов платины в ее комплексные анионы.

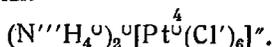
Комплексные анионы платинистосинеродистоводородной кислоты образуют с калиевыми и бариевыми ионами соли:



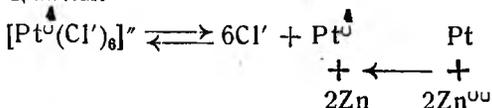
которые в твердом состоянии отличаются сильной флуоресценцией. На ширме, покрытой этими солями, видны предметы, не пропускающие рентгеновских лучей.

Характерным свойством ионов платины является большое стремление к образованию комплексных катионов и анионов. Большинство соединений платины принадлежит к числу комплексных.

Тонко измельченная *губчатая* платина в виде серой губчатой массы получается при накаливании аммониевой соли платинохлористоводородной кислоты:



Другого вида мелкораздробленная платина — *платиновая чернь* получается при восстановлении анионов платинохлористоводородной кислоты цинком:



Мелко раздробленная платина служит катализатором при получении трехоксида серы. Она является также хорошим катализатором процесса образования паров воды из водорода и кислорода.

Если смешать в каком-нибудь сосуде водород с кислородом и оставить эту смесь стоять при обыкновенной температуре, то даже через несколько лет нельзя заметить признаков образования воды. Если смесь эту держать нагретой до 300° , то через несколько дней образуется немного воды. При 500° образование воды происходит через несколько часов. При 600° вода образуется очень быстро, при 700° образование воды происходит почти мгновенно.

При нагревании 100 см^3 гремучего газа до 509° в течение 50 минут 15 см^3 его превратится в воду. Если температура будет на 10° ниже, т. е. 499° , то уже надо вдвое больше времени, 100 минут, чтобы 15 см^3 из взятых 100 превратились в воду; при 489° — 200 минут и т. д.

Отсюда можно вычислить, что при обыкновенной температуре нужно огромное число лет (106×10^9), чтобы 15 см^3 смеси превратились в воду.

Внесем кусочек платинированной пемзы в трубочку, где над ртутью находится гремучий газ. Мы сейчас же заметим, что ртуть в трубочке начнет медленно подыматься: процесс соединения водорода с кислородом ускоряется настолько, что при обыкновенной температуре протекает с измеримой скоростью.

Прекрасным катализатором является также коллоидальный раствор платины в воде.

Если между платиновыми проволоками под водой получить вольтову дугу, то происходит тончайшее распыление платины и получается «коллоидальный темный раствор платины в воде». Такой раствор содержит чрезвычайно тонко распыленную платину, частички которой так малы, что не видны не только невооруженным глазом, но даже в обычный микроскоп. Их можно увидеть лишь при помощи ультрамикроскопа, где объект исследуется в отраженном свете; в тех местах, где в коллоидальном растворе находятся такие частички платины, видны блестящие точки. По исследованиям Зигмонди диаметр частичек коллоидального растворенного золота, еще видимых в ультрамикроскоп, около 3—4 μ (микромикронов) или трех—четырех миллионных миллиметра (30—40 ангстрем).

Не только платина, но и другие металлы могут быть получены в виде таких коллоидальных растворов.

Коллоидальный раствор платины, а также и платиновая чернь, сильно ускоряют процесс разложения перекиси водорода на воду и кислород.

Ускорение некоторыми металлами процессов между газообразными веществами, вероятно, сводится к действию движущихся в металле его свободных электронов в связи с абсорбцией молекул газов, являющейся результатом поляризации и притяжения поляризованных молекул газов электрическими зарядами ионов и электронов, либо одних только электронов поверхностного слоя металла.

В случае же катализа металлами в растворе, например: катализа платиной раствора перекиси водорода, катализатором, вероятно, являются ионы металла, окружающие, как пленкой, металл.

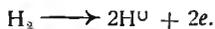
Исследование явлений катализа с этих точек зрения находится сейчас в периоде разработки.

Палладий

Палладий — единственный из платиновых металлов, растворяющийся в азотной кислоте. Он серебристо-белого цвета. При нагревании на воздухе слегка окисляется; при более сильном нагревании образовавшийся окисел разлагается. Легко поглощает водород. Немного выше 100° один объем палладия поглощает 350 таких же объемов водорода. Если палладиевая пластинка служит катодом, например, при электролизе разбавленной серной кислоты, то она поглощает до 1 000 объемов водорода. При низкой температуре Pd поглощает до 3 000 объемов H₂.

Водород, поглощенный палладием, является гораздо более сильным восстановителем, чем водородный газ, т.е. молекулярный водород. Так, например, он легко и быстро выделяет медь из растворов ее солей, легко восстанавливает соли закиси железа.

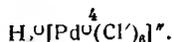
Недавно доказано, что растворенный в палладии водород диссоциирован⁽¹⁾ на протоны и электроны:



Хлористый палладий образуется при растворении металла в царской водке.

$\text{Pd}^{++}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гранатово-красные кристаллы.

Хлористый палладий с избытком HCl образует палладиевохлористоводородную кислоту:



Черные — закись Pd^{++}O и окись палладия Pd^{4+}O_2 при сильном нагревании восстанавливаются до металла.

Коллоидальное состояние материи⁽²⁾

Учение о прерывистом строении материи приводит (при современном состоянии наших знаний) к протонам и электронам как к конечным единицам, из которых построена материя. Протоны и электроны, соединяясь, образуют атомы, последние, в свою очередь, соединяясь, образуют молекулы простых и сложных веществ; молекулы ассоциируют. Так, среди солей наблюдается переход от простых солей типа хлористого натрия, через более сложные, кристаллогидраты и двойные соли, к комплексным. Происходит как бы постепенное уплотнение материи, переход от большей *раздробленности* материи, от большей *дисперсности*, к меньшей. Но все же и комплексные соли и большинство более сложных органических соединений, — ионных и молекулярных, — размеров от 0,1 μ до 1 μ . Частицы коллоидальных веществ и примыкающих к ним мутей размера от 0,001 μ до 0,2 μ ; частицы же суспензий иногда и больших размеров. Уплотнение материи здесь идет еще дальше, дисперсность все меньше. В настоящее время изучены все растворы, начиная от частиц ионных и молекулярных размеров и кончая суспензиями. Какой-либо резкой границы между молекулярными растворами и коллоидальными и последними и суспензиями нет. Выделение коллоидальной химии в особую отрасль науки так же условно, как и выделение органической химии. Оно вызывается не принципиальным отличием, а большим объемом и значением, какое приобрела в теоретическом и практическом отношении в настоящее время коллоидальная химия.

Итак, *все растворы можно рассматривать как растворы веществ различной степени раздробленности, дисперсности.*

Дисперсные системы

Грубые раздробления. Коллоидные растворы. Молекулярные (ионные) растворы. Возрастающая степень дисперсности

Однако, различие в дисперсности приводит к таким кажущимся отличиям, что основатель химии коллоидов Т. Грэм предположил существование двух видов материи: кристаллоидной и коллоидной.

(1) Alfred Coehn, Nachweis von Protonen in Metallen, «Z. f. Elektroch.», 1 (1929), 150.

(2) См. при кремневой кислоте и при платине.

Изучая клей, желатину, крахмал и т. п. вещества, он нашел, что они отличаются от солей и т. п. веществ тем, что не бывают в кристаллическом состоянии, не проходят через животные и растительные перепонки и прочее. Между тем дальнейшее изучение показало, что это не так. Как коллоидальные вещества в определенных условиях можно получить в кристаллическом состоянии, так и кристаллические — можно получить в коллоидальном. Такой, казалось бы, типичный кристаллоид, как хлористый натрий, может в определенном растворителе дать коллоидальный раствор и, обратно, типичный коллоид — белки — дает кристаллы.

Интересный пример изменения свойств с изменением дисперсности дает сера. Она может образовать крупные кристаллы зеленовато-желтого цвета; кристаллы черенковой серы еле заметны для глаза, кристаллики серного цвета микроскопических размеров, — в несколько долей миллиметра. В молочного цвета коллоидальном растворе серы нельзя уже и под микроскопом отличить отдельных частиц, раствор серы в бензоле, частью тоже коллоидальный, представляет едва опалесцирующую жидкость и, наконец, раствор серы в сероуглероде, совершенно прозрачный, представляет собой обыкновенный молекулярный раствор. Это пример, как одно и то же вещество, в зависимости от степени раздробленности, может быть в кристаллоидном и коллоидном состояниях.

Отличаясь между собой только по степени раздробленности (дисперсности), ионные и молекулярные растворы (истинные растворы) и коллоидные не обнаруживают между собой никаких принципиальных отличий. Как и истинные растворы, коллоидные подчиняются газовым законам. Это можно обнаружить макро- и микроскопически. Макроскопически — на явлении диффузии. Точно так же как молекулы сахара или ионы медного купороса движутся в воде подобно молекулам газа во все стороны, частицы коллоидальных веществ передвигаются в растворителе, но лишь с той разницей, что делают они это значительно медленнее. Так, например, один и тот же путь молекула серноокислого магния проходит в 7 минут, а частица альбумина (вид белка) в 49 минут. При равных кинетических энергиях частица, передвигающаяся медленнее, обладает соответственно большим молекулярным весом. Действительно, коллоидальные частицы больше по размерам и имеют больший молекулярный вес. От больших размеров частиц зависит их способность не проходить через ряд животных и растительных перепонок. Грэм считал, что они вообще неспособны к диализу. Однако можно найти ряд коллоидов, которые проходят через перепонки как естественные, так и искусственные. К последним относятся так называемые ультрафильтры, приготовленные из коллодия, с порами различной величины.

Микроскопические наблюдения дают еще более ясную и конкретную картину. Если наблюдать в микроскопе каплю какого-нибудь истинного раствора, ничем не загрязненного, то будет казаться, что жидкость находится в покое. Но покой этот только кажущийся, зависящий от того, что молекулы раствора невидимы в

микроскоп. Если в воде, например, взвешены какие-либо частицы, то под микроскопом наблюдается оживленное и совершенно беспорядочное их движение во все стороны.

Это движение на некоторых растительных препаратах наблюдал Броун (1827 г.) и его именем теперь и называется это движение. Оно зависит от размеров частиц и тем быстрее, чем меньше частицы. Ни род вещества, ни плотность не имеют значения. Броуновское движение не зависит от освещения, температуры, толчков, оно наблюдается днем и ночью, длится месяцы и годы. При этом движения двух частиц независимы друг от друга даже на очень близких расстояниях.

Теория броуновского движения была дана Эйнштейном и Смолуховским, а экспериментальные доказательства — работами Перрэн.

«Движение молекул ускользает от нашего непосредственного восприятия, как легкая зыбь на поверхности моря для наблюдателя, находящегося на очень далеком расстоянии. Однако, если в поле зрения того же наблюдателя видна лодка, то наблюдатель заметит, что она покачивается; это дает ему указание на то, что на море есть легкое волнение, которого он и не подозревал. Нельзя ли надеяться, что какие-нибудь маленькие частицы внутри жидкости, доступные наблюдению в микроскоп, будут настолько малы, что мы подметим их движение, приобретаемое вследствие подталкивания их ударами молекул» (Перрэн).

«Всякая частичка материи, помещенная в жидкость, получает толчки от ее молекул, непрерывно ударяющихся о частичку. Эти толчки, вообще говоря, взаимно не вполне уравниваются, поэтому частичка и должна неправильно двигаться то туда, то сюда» (Перрэн).

Таким образом, броуновское движение есть воспроизведение молекулярного, теплового движения молекул и подчиняется поэтому газовым законам. Перрэн производил свои опыты на эмульсиях гуммигута или мастики. Первую он готовил из алкогольного ее раствора, обрабатывая водой, причем получалась молочного цвета жидкость. Под микроскопом видны были непрерывно движущиеся прозрачные шарики, как бы сделанные из прозрачного стекла. При помощи центрифугирования Перрэн получал частички одинакового размера. Он помещал на предметное стеклышко микроскопа капельку эмульсии и давал испариться жидкости. Тогда получилась довольно правильные ряды частичек (зернышек). Подсчитав число зернышек в таком ряду и зная длину ряда, можно подсчитать радиус частицы гуммигута. В опытах Перрэн радиус был равен 0,373 микрона (μ). Видоизменивши несколько постановку опыта, можно было подсчитать число зернышек гуммигута в капле эмульсии. Подсчет производился в капле на разной высоте, причем сосчитано было несколько тысяч зернышек. Взвесив высушенную эмульсию и деля полученный вес на число частиц, получают вес каждой частицы. Таким образом, возможен непосредственный подсчет числа частиц и измерение их размеров.

Далее, возможны еще более интересные расчеты. Известно, что давление (концентрация молекул) воздуха уменьшается с высотой

по определенному закону; это следствие действия силы тяжести. Чем ближе к земле, тем влияние силы тяжести больше и концентрация газа в нижних слоях больше, в верхних же соответственно уменьшается. Конечно, имеет значение и вес молекулы. Поэтому давление воздуха (концентрация) уменьшается вдвое при поднятии на 6 км, а в случае кислорода уменьшение концентрации вдвое было бы на высоте 5 км. Имеется формула, определяющая изменение концентрации газа с высотой, причем в нее входит число Авогадро. Это число есть число молекул в граммолекуле. В граммолекуле любого газа находится $6,06 \times 10^{23}$ молекул. Перрэн применил вышеуказанную формулу изменения концентрации газа с высотой к эмульсиям и нашел, что формула эта вполне приложима и к эмульсиям. Между тем в одном случае мы имеем дело с газом в количестве, отвечающем высоте атмосферы, а в другом с раствором в несколько десятков миллиметров толщины слоя.

«При рассматривании этого движения нет никакой принципиальной разницы между молекулами азота, который может быть растворен в воде, и теми видимыми молекулами, которые существуют в виде зерен эмульсии» (Перрэн).

Таким образом, были доказаны как применимость газовых законов к растворам, так и факт реального существования молекул. Эти опыты заставили В. Оствальда, стоявшего во главе школы, отрицающей реальное существование молекул, отказаться от своих взглядов.

Явления, наблюдаемые в микроскопе, ограничиваются довольно крупными частицами, не менее 0,2 μ . Ультрамикроскоп дает возможность наблюдать частицы размера в 4 μ . Это важно потому, что большинство истинных коллоидов состоит из частиц от 0,001 μ до 0,2 μ . В основе ультрамикроскопии лежит явление Тиндаля. Вследствие относительно больших (по сравнению с молекулами и ионами) размеров своих частиц, все коллоиды обнаруживают помутнение, часто настолько тонкое, что оно заметно только на темном фоне. Это создает оптическую неоднородность, коэффициент преломления коллоидальных частиц и растворителя различен, луч света не проходит свободно, а преломляется, отражается и отклоняется вследствие дифракции.

Когда в комнату проникает луч света, то виден светящийся конус и отдельные светящиеся пылинки. Если направить на раствор воды или соли помещенный в плоскопараллельный сосуд пучок света в перпендикулярном направлении, то ничего в жидкости заметно не будет. Если же налить туда коричневого цвета прозрачный раствор коллоидального серебра, то в растворе появляется зеленоватый конус. Этот конус называется конусом Тиндаля, а само явление — явлением Тиндаля.

Если коллоидальные частицы больших размеров (суспензии), то это явление будет результатом преломления и отражения света, в случае же более малых размеров частицы, как в данном случае, когда величина частицы меньше половины длины волны, происходит явле-

ние дифракции. Сильнее рассеиваются лучи с более короткой длиной волны, голубые, фиолетовые и ультрафиолетовые, а желтые и красные проходят свободно. Этим фактом объясняется опалесценция большинства коллоидных растворов. Ультрафиолетовые лучи, как очень коротковолновые, могут рассеиваться и частицами молекулярных размеров, поэтому был получен ультрафиолетовый конус Тиндаля для дистиллированной воды при фотографировании (ультрафиолетовые лучи действуют на фотографическую пластинку). Для глаза же вода кажется оптически пустой. Применение еще более коротковолновых рентгеновых лучей может обнаружить явление Тиндаля в еще более дисперсных растворах. Так изучен был бензол. Но и в обычной постановке опытов с видимым светом некоторые молекулярные растворы, как, например, раствора, сахара, обнаруживают явление Тиндаля.

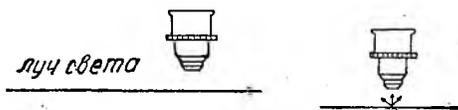


Рис. 75.

Рис. 76.

Явление Тиндаля, таким образом, экспериментально

доказывает, что частицы коллоидов больше частиц молекулярных и ионных растворов и, что особенно важно, указывает на непрерывный переход от молекулярных и ионных растворов через собственно коллоиды к большим частицам — суспензиям.

На том же принципе открытия частиц меньших длин волны падающего на них света построен ультрамикроскоп. Первый ультрамикроскоп в 1909 г. был построен Зигмонди и Зидентопфом. Если луч направлен перпендикулярно к объективу микроскопа и на своем пути встречает раствор молекулярный, то наблюдатель не видит ничего, в случае же попадания луча в раствор коллоида наблюдатель заметит светящиеся точки на темном фоне.

Таким образом, при помощи ультрамикроскопа можно сделать те же наблюдения и подсчеты, что и микроскопом, при этом на частицах еще меньших. Кроме того, можно наблюдать ряд процессов, происходящих с коллоидами.

Частицы, видимые в микроскоп ($0,2 \mu$), называются микронами, видимые в ультрамикроскоп — ультрамикронами ($0,2 \mu - 4 \mu$) и, наконец, невидимые и в ультрамикроскоп — амикронами.

Значительные размеры коллоидальных частиц приводят к малому осмотическому давлению, небольшому понижению точки замерзания и повышению точки кипения. Так, для коллоидального раствора золота получаются чрезвычайно малые величины.

Величина частиц золота 4μ . Концентрация раствора 1% , т. е. 1 г золота в литре. Объем одной частицы $4 \times 4 \times 4 = 50 \mu^3$. Литр раствора содержит 10^{18} частиц золота. $6,06 \times 10^{23}$ молекул (граммолекула) производят осмотическое давление, равное 1 ат, а 10^{18} молекул производят давление, равное 2×10^{-4} ат (или давление столба воды в 0,5 мм высотой). Понижение точки замерзания будет равно $0,000004^\circ$.

Нижеследующая таблица классификации веществ по их дисперсности является сводкой вышеизложенного и подчеркивает непрерывность и общность ряда их свойств.

0,1 μ	1 μ	10 μ	100 μ	1000 μ	10 μ	100 μ	1 мм
Ультрамикроскопия				Микроскопия			
Проходят через фильтровальную бумагу				Не проходят через фильтровальную бумагу			

Броуновское движение

Частички движутся

Очень быстро	Медленно	Заметного движения нет	
Растворы кристаллоидов	Коллоидальные растворы, Гидрозоли	Мути	Суспензии

Отличие только количественное. Но, с другой стороны, подразделение на кристаллоиды, коллоиды, мути и суспензии указывает на ряд отличий, зависящих как от величины частиц, так и от ряда других свойств. Природа частиц одна и та же. Даже дольше всего сохранявшееся мнение, что коллоиды могут быть в состоянии кристаллоидов, но сами по себе аморфны, отпадает после того, как почти для всех коллоидов было доказано методом рентгеновских лучей (как и для кристаллоидов), что коллоиды тоже кристалличны, только кристаллы их очень малы. Даже для белков доказана их кристаллическая природа. И все же имеется ряд отличий, хотя и не принципиального значения.

Если раствор силиката натрия пересытит соляной кислотой и поместить в диализатор с пергаментной перепонкой, то электролиты через перепонку пройдут, а в диализаторе останется в *достаточно* чистой форме коллоид, — кремневая кислота. В достаточно чистой форме, так как совсем избавиться от электролита нельзя. Поэтому, выражаясь точно, надо говорить о «коллоидальной системе», а не о коллоидальном растворе, как это понимается в растворах электролитов и неэлектролитов. Если среда, в которой находятся коллоиды, — вода, то такие растворы называются гидрозолями, если же среда алкоголь, то говорят об алкозолях, и т. д. Если коллоидальный раствор проявляет кажущуюся однородность, представляется глазу прозрачным, то такие растворы выделяют в собственно коллоидальные, если же видна тонкая неоднородность, то говорят о мутях. Размеры частиц тех и других находятся в пределах 0,001—0,2 μ . Таким образом, собственно коллоиды занимают очень ограниченную область.

Еще более крупные частицы — взвеси или суспензии. Примером их может служить взвесь мастики или гуммигута (смолы) и молоко, где в жидкости плавают капельки жира; эти взвеси часто называют эмульсиями. Относительно (по сравнению с молекулами и ионами истинных растворов) больших размеров частицы коллоидальных растворов довольно легко, под действием замены растворителя, прибавления солей или других веществ «свертываются», «коагулируют» и либо выпадают в виде «аморфного осадка», либо переходят в полутвердое студенистое образование, — гидрогель, который при дальнейшей просушке превращается в кажущийся аморфным твердый остаток, стеклообразный, пористый и порошкообразный. Коллоидальные системы состоят из самых коллоидных частичек — «дисперсной фазы», и из среды, в которой они находятся, — «дисперсионной среды». На этом основана классификация их как «дисперсных» систем.

1. Дисперсная система с газообразной дисперсионной средой: облака (вода, воздух) и другие.

2. Дисперсная система с жидкой дисперсионной средой:

А. Грубодисперсные системы: суспензии и эмульсии.

Б. Тонкодисперсные системы: растворимые гидрозолы типа желатины и другие и нерастворимые — типа оловянной кислоты и золота и т. д.

3. Дисперсная система с твердой дисперсионной средой:

А. Грубодисперсные системы: силикаты, минералы с жидкими и газообразными включениями.

Б. Тонкодисперсные системы: окрашенная каменная соль, рубин, опал и другие.

Классификация важнейших коллоидов с чисто химической точки зрения следующая.

Неорганические коллоиды: гидрозолы металлов и других элементов (серы и т. п.), окиси, соли сероводородной кислоты и соли.

Органические коллоиды: органические соли (мыла и краски), белки, желатина и другие, некоторые углеводы: целлюлоза, крахмал и другие.

Указанные коллоиды могут быть подразделены на две большие группы — растворимые и нерастворимые, в зависимости от того, растворяются или нет их полученные после просушки остатки. Среди нерастворимых некоторые, например, гидрозолы металлов, даже в небольших концентрациях легко выпадают в виде порошкообразного осадка при прибавлении небольших количеств веществ, и перевести осадок в гидрозоль можно только при помощи химической и электрической энергии. Другие же, как кремневая кислота, оловянная и другие, могут оставаться в виде гидрозоля в относительно больших концентрациях и выпадают в виде студня. При относительно небольшой просушке их можно перевести в раствор, и только сильно просушенные их осадки оказываются нерастворимыми. Промежуточное место занимают сульфиды металлов (соли сероводородной кислоты).

К типичным растворимым коллоидам относится гуммиарабик студень которого легко переходит в гидрозоль. Особое место среди растворимых коллоидов занимают клей, желатина, растворимый крахмал и некоторые другие. При обычной температуре их сухой остаток в воде переходит в студень, который при повышении температуры легко растворяется в воде. Промежуточное место занимают полукolloиды, к которым принадлежит довольно много веществ: соли высокомолекулярных кислот: стеариновой, олеиновой, а также ряд красок. Эти вещества плохо проходят через пергаментную перепонку, но дают значительное повышение точки кипения и значительное осмотическое давление. Они в большинстве представляют смесь кристаллоидно- и коллоидно-растворенных электролитов.

Для понимания сущности процессов осаждения коллоидов и их последующего растворения надо знать природу сил, действующих между частицами коллоидов, а также выяснить строение самих частиц.

На первый вопрос совершенно определенный ответ дает явление электрофореза, электролиза коллоидального раствора. При электрофорезе гидрозоль железа ясно видно, как окраска у катода делается все более интенсивной, а у анода, наоборот, наблюдается обесцвечивание. Это доказывает наличие положительно заряженной окрашенной частицы коллоидального железа, соответствующий же ей анион бесцветен. Наблюдения над неокрашенными коллоидами под микроскопом и ультрамикроскопом показывают, что коллоиды бывают заряжены положительно и отрицательно.

Положительно заряженные **Отрицательно заряженные**

Коллоидальные	Золото, серебро, платина
Оксид железа	Сульфиды мышьяка, сурьмы, меди и др.
Оксид алюминия	Кремневая и оловянная кислоты
Оксид хрома	Растворимый крахмал
Основные (катионные) красители	Гуммиарабик
	Кислые (анионные) красители.

Однако в подавляющем большинстве случаев заряд коллоида не является неизменной величиной. Так, прибавление кислоты дает коллоиду положительный заряд, а прибавление основания — отрицательный. Но подобное явление наблюдается и у некоторых кристаллоидных неэлектролитов, например, у сахара. Электрофорез имеет практическое применение при очистке глины и каолина, при осушке торфа и дублении кожи и ряде других случаев. Торф набивается между двумя сетчатыми электродами. Торф движется к аноду, как заряженный отрицательно, а вода к катоду, но, так как торф зажат между сетками, то вода выливается между сетками и торф таким путем обезвоживается. Измельченную глину взбалтывают в большом сосуде с водой. Вращающийся в сосуде вал заряжают положительно, коллоидально измельченная глина притягивается к валу и ее счищают оттуда ножом.

Дальнейшее изучение явления электрофореза показало, что скорость передвижения коллоидальных частиц по величине одного по-

рядка со скоростью передвижения ионов обычных растворов. Но если принять во внимание очень большие по сравнению с молекулами и ионами обычных растворов размеры коллоидальных частиц, то ясно, что близкие величины скорости передвижения могут быть объяснены очень большими зарядами отдельных коллоидальных частиц. Действительно, заряды их иногда достигают десяти тысяч электронных зарядов и больше. Взаимным отталкиванием таких больших зарядов одноименно заряженных частиц объясняется стойкость коллоидов, их способность удерживаться в растворе, несмотря на большие размеры частиц. Существование такого большого заряда у отдельной частицы указывает и на сложность строения коллоидальных частиц.

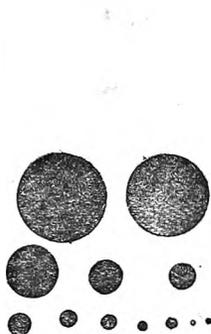


Рис. 77.

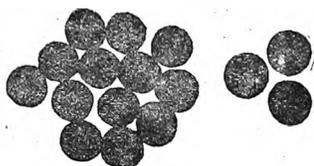


Рис. 78.

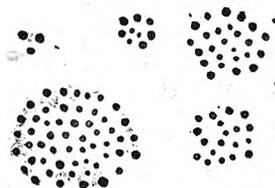


Рис. 79.

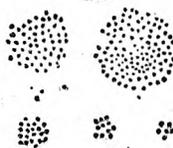


Рис. 80.

Ультрамикроскопия дает ясную и вполне определенную картину как строения частиц, так и ряда основных процессов из области коллоидной химии. Так, при наблюдении в ультрамикроскопе осаждения (коагуляции) золота из его красного гидрозольа видно, как первичные зеленые частицы соединяются в более крупные вторичные — коричневого цвета. Первичные частицы могут быть различной величины (у красного гидрозольа золота $1 \mu\mu$ — $40 \mu\mu$), поэтому вторичные частицы, или полионы, в зависимости от величины, числа и расположения первичных частиц, могут быть очень разнообразны по величине и дать, таким образом, системы различной степени дисперсности. Это ясно видно из рис. 77, 78, 79 и 80.

Первичные частицы могут быть кристаллическими, как в данном случае (золото), аморфными или жидкими, как у коллоидальной ртути. Рентгеновский анализ дает возможность определить у кристаллических первичных частиц их пространственную решетку и часто размеры частиц, а ультрамикроскопия их форму, например, иглы пентаоксида ванадия, ⁽¹⁾ пластинки гидроксида алюминия. Они дают твердые частички коллоидов, жидкие же первичные частицы образуют эмульсии. Они могут соединяться миллионами и даже миллиардами вместе в микроскопически видимые зернышки-полионы. Эти агрегаты первичных частичек могут давать порошкообразные или студенистые осадки, в зависимости от того, плотно или рыхло расположены первичные частички во вторичных частицах. Соединение микроскопических вторичных частичек, тоже в громадном числе, дает рыхлые макроскопически видимые осадки.

Примером агрегации плотно соединенных частиц служит выше-разобранный пример коагуляции гидрозоль золота, сопровождающийся изменением цвета.

Интересно отметить, что изменение цвета зависит не от изменения величины самой первичной частицы, а от расстояния между этими частицами внутри вторичной частицы. Это ясно видно из примера с полионами золота, содержащими желатину. Каждый микроскопически наблюдаемый полион состоит из сотен — тысяч первичных частиц. В проходящем свете частицы синего цвета при увлажнении принимают красный цвет, который при просушке снова переходит в синий.

Явление заключается в том, что желатина при смачивании переходит в студенистое состояние и расстояние между частицами золота увеличивается, при высыхании, наоборот, уменьшается. В красном гидрозоль золота расстояние между частицами наибольшее. Поэтому и в данном примере и в примере коагуляции золота уменьшение расстояния между частицами сопровождается переходом от красного цвета в одном случае к зеленому, в другом — к синему.

Подобное изменение окраски наблюдается только в тех случаях, когда расстояния между частицами очень невелики. Так, например, кассиев пурпур, окрашенный во все оттенки от красного до фиолетового цвета частичками коллоидального золота, включенными в коллоидальную оловянную кислоту, не меняет цвета как при переходе в осадок, так и обратно, так как частицы оловянной кислоты сильно разобщают друг от друга частицы золота.

Также и у окислов и сульфидов не наблюдается изменения окраски при процессах осаждения и последующего перехода в раствор, т. е. во всех тех случаях, когда расстояния между частицами велики, независимо от того, заполнены ли промежутки коллоидальным раствором или же водой, как это бывает у гелей.

Не менее важные данные о значении величины частиц и их строе-

⁽¹⁾ V_2O_5 представляет собой диполь порядка величины в 100 раз большей обычных

нии дают ультрамикроскопические наблюдения над процессами осаждения и последующего растворения β -оловянной кислоты. Установлено, что первичные частицы ее больше, чем у α -оловянной кислоты. Это объясняет ее большую устойчивость по отношению к действию реактивов, способность легче выпадать в виде осадка и ряд других свойств.

Золь и гель β -оловянной кислоты состоят из очень маленьких первичных частиц, которые в состоянии гидрозоль легко проходят через ультрафильтр и легко соединяются в полионы, образуя хлопьевидный осадок. Если подействовать на гель β -оловянной кислоты небольшим количеством щелочи, то она распадается на довольно большие, отрицательно заряженные, вторичные частицы, дальнейшего же прибавление щелочи вызывает распадение на все более и более мелкие частицы, заполненные в промежутках жидкостью, пока, в конце концов, не произойдет распадение на первичные частицы. Подобный процесс переведения геля в гидрозоль действием того или иного реактива называется пептизацией, а сам реактив — пептизатором.

Таким образом, из вышеизложенного вытекает, что собственно коллоидальная частица представляет агрегат громадного числа первичных частиц самых разнообразных размеров и расположения, от чего зависят химические и физические свойства образованных из них вторичных частиц и их агрегатов-полионов или, как их иначе называют, мицеллионов. Эти мицеллионы несут электрический заряд того или иного знака. Отношение этого заряда к массе может меняться в зависимости от соединения или расщепления этих частиц.

Такому мицеллиону соответствуют простые ионы противоположного знака, располагаясь вокруг него так, что образуется двойной слой. Конечно, окружающие ионы не неподвижны, и здесь, в сущности, та же картина, какая дается современной ионной теорией истинных растворов, с той лишь разницей, что один из ионов, а именно коллоидный, представляет собой поливалентный ион очень большого молекулярного веса. Соединением такого поливалентного иона с простыми ионами противоположного знака образуется нейтральная частица или мицелла. Образование мицелл — процесс нейтрализации, сопровождается выпадением коллоида в виде осадка.

Образование хлопьевидных осадков и студней имеет много общего; в обоих случаях происходит соединение отдельных частиц в более крупные, но строение их различно. При наблюдении под ультрамикроскопом образования студня желатины из ее золя вначале заметен очень слабый световой конус, который делается все более заметным, появляются видимые частицы со значительным броуновским движением. Постепенно броуновское движение замедляется, частицы начинают колебаться только возле некоторого положения равновесия и, наконец, все поле зрения покрывается неподвижными частицами. Студень заключает большое количество воды. Таким образом, он представляет собой сильно гидратированные частицы, расположенные

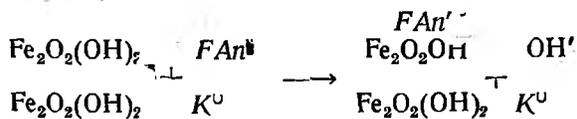
в виде сетки, промежутки которой и каналы заполнены жидкостью, в данном случае водой.

Аналогичная картина наблюдается и в случае образования студня кремневой кислоты, крахмала и многих других. Расстояния между частицами, например, в случае кремневой кислоты, 6 μ . Тот же гель желатины и некоторые другие обладают способностью притягивать к себе еще большее количество воды — набухать. Этот процесс набухания сопровождается, вероятно, втягиванием воды не только в межмицеллярные промежутки, но и притягиванием воды самими частицами. Обратный процесс выделения из студня воды, *синерезис*, происходит, вероятно, от того, что частицы соединяются между собой, уменьшают при этом интермицеллярные промежутки, и вода, таким образом, вытесняется из студня. Если процесс набухания связан с гидратацией, то синерезис — с дегидратацией. Набухание сопровождается выделением тепла и увеличением объема; при этом увеличивается давление, доходящее иногда до тысячи атмосфер.

С химической точки зрения есть два предположения о составе геля кремневой кислоты. Полагают, что ортокремневые и метакремневые кислоты, подобно угольной, теряют воду, образуя молекулы SiO_2 , которые могут дать гель. Или же путем соединения различного числа мета- и ортокремневых кислот с потерей воды образуются поликислоты (см. IV группу), которые также могут дать гель. При сильной просушке этого геля образуется прозрачное, почти лишенное воды вещество, пронизанное тонкими капиллярами в 5—10 μ в диаметре, причем эти капилляры занимают 50—60% всего объема. Благодаря этому создается колоссальная поверхность: 1 г вещества обладает поверхностью до 10 км². Благодаря такой большой поверхности этот «силикогель» обладает адсорбционной способностью и применяется в промышленности как катализатор, очиститель и прочее. Его адсорбционная способность так велика, что он начинает вытеснять уголь.

При крашении каолина и других минеральных силикатов окраска производится хорошо только основными, катионными красителями: метиленблау, фуксином, так как сам гель кремневой кислоты имеет отрицательный заряд. Здесь крашение, очевидно, зависит от притяжения разноименных зарядов и большой адсорбционной поверхности.

Механизм химического процесса крашения на поверхности геля окиси железа анионным красителем, например: метилоранжем, пояснен из нижеследующего:



Здесь FAn^{\ominus} — анион соли красителя, K^{\oplus} — катион. Процесс сводится к действию соли на метажелезистую кислоту (здесь дана ее удвоенная формула).

При процессах крашения, кроме чисто химического процесса, часто более значительную роль играют чисто адсорбционные явления.

Процессы адсорбции, процессы на поверхности, должны вообще играть очень большую роль в химии коллоидов, так как они по самому строению своих частиц обладают очень большой поверхностью. Действительно, любая мицелла или мицеллион всегда состоит из большего или меньшего, но всегда очень большого, числа частиц. А такое раздробление частицы всегда связано с очень резким увеличением поверхности. Если представить кубик с ребром в 1 см и затем последующим дроблением уменьшать все время ребро кубика до 1 мм и т. д., то из приводимой ниже таблицы ясно видно, как сильно увеличивается при этом общая поверхность:

Длина ребра куба (см)	Число кубиков, составляющих 1 см ³	Общая поверхность
1	1	6 см ²
10 ⁻¹	10 ³	60 »
10 ⁻²	10 ⁶	600 »
10 ⁻³	10 ⁹	6000 »
10 ⁻⁴ (1 μ)	10 ¹²	6 м ²
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	60 »
10 ⁻⁷ (1 μμ)	10 ²¹	6000 »
10 ⁻¹⁰ (0,001 μμ)	10 ³⁰	6 км ²

Адсорбция коллоидами электролитов, часто связанная с появлением заряда у коллоидов, объясняет ряд важных процессов. Так, если получать двуокись марганца действием серной кислоты на перманганат, то адсорбция хлористого калия вызывает появление кислой реакции раствора. Ван Баммелен объясняет это так: вокруг, на поверхности образовавшейся двуокиси марганца, адсорбируются SO₄⁻ ионы, ионы же водорода располагаются на некотором от них расстоянии, образуя таким образом двойной слой. Ионы калия прибавленного хлористого калия вытесняют ионы водорода, становясь на их место. Ионы же водорода, переходя в раствор, создают кислую реакцию.

Еще более интересны в смысле образования двойного электрического слоя и определенной ориентации молекул на поверхности опыты Лангмюра и Гаркинса. Оба различными путями пришли к тому, что полярные молекулы располагаются на поверхности вполне определенным образом. Лангмюр пользовался для своих опытов масляными кислотами. Тем или иным способом он получал на воде пленку масла и измерял ее поверхность. Еще Рэлей показал, что такие пленки состоят из одного слоя молекул.

Поэтому, зная вес, поверхность и число Авогадро, можно вычислить число молекул данной пленки. Делением общей поверхности на число молекул получают диаметр молекулы, а делением общего объема на поверхность получают толщину слоя, или толщину одной молекулы. Оказалось, что кислоты: пальмитиновая C₁₅H₃₁COOH, стеариновая C₁₇H₃₅COOH и кератиновая C₂₅H₅₁COOH занимают одинаковые поверхности ~ 21 × 10⁻¹⁶ см, несмотря на то, что число атомов углерода так сильно меняется. Но у всех трех только по одной

«активной группе», карбоксильной. Из этого и ряда других фактов Лангмюр сделал вывод, что только активные карбоксильные группы направлены своим зарядом к воде, группы же CH_2 направлены вверх к воздуху. Таким образом, группа COO' располагается на поверхности, а отдиссоциировавшие ионы водорода располагаются вокруг, давая двойной слой. Такими активными группами являются не только карбоксильные, но и другие полярные концы сложных молекул, причем всегда один из ионов, располагаясь на поверхности, направлен своим зарядом к воде, а другой находится в растворе.

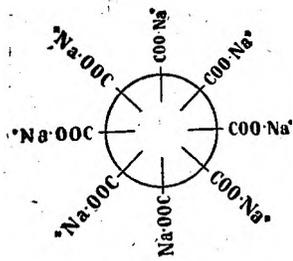
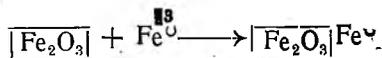


Рис. 81.

а на некотором расстоянии располагаются ионы натрия, как это показано на рис. 81.

В данном случае роль пептизатора, мыла, сводится, как и во всех случаях, к созданию заряда на поверхности. Отталкивание же больших одноименных зарядов препятствует выпадению данного вещества в виде осадка. Так, например, порошок угля, помещенный в воду, через некоторое время падает на дно. Но достаточно прибавить к воде несколько капель щелочи — зарядить частички угля отрицательно (OH' -ионами), как он, благодаря отталкиванию одноименных зарядов, остается во взвешенном состоянии в воде. Вообще можно указать, как на общее правило, что совершенно чистое вещество, без прибавления электролитов, не бывает в виде коллоидального раствора. Исключение представляют некоторые случаи, когда золь образуется путем прибавления растворителя. Вышеуказанному правилу подчиняются свежесожденные гели окисей, сульфидов, солей. Можно пептизировать гель окиси железа прибавлением раствора хлорного железа:



(заключенная в прямоугольник формула представляет только схему ультрамикроскопической частицы геля). Здесь образуется положительно заряженный ультрамикрон коллоидального раствора. Известный факт растворения сернистого мышьяка — пептизации — в сероводородной кислоте просто выражается следующим уравнением:



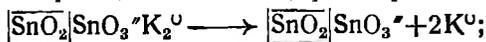
где выражение в прямоугольнике, как и раньше, схематическое изображение частицы геля и заряженной частицы образовавшегося золя. Аналогично можно представить себе пептизацию соли, например, геля железосинеродистой меди посредством прибавленной желтой кровяной соли, в которой пептизатором служит анион.

Во всех только что разобранных случаях пептизация являлась следствием адсорбции ионов, и в результате получения одноименных зарядов путем отталкивания происходило раздробление осадка, геля, и переход его в золь. Однако есть ряд случаев, когда пептизация является результатом чисто химического процесса, происходящего на поверхности.

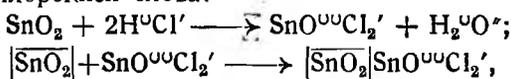
При прибавлении к гелю оловянной кислоты, который схематически можно представить себе в таком виде $[\text{SnO}_2]\text{SnO}_3\text{H}_2$, немного концентрированной щелочи гель остается видимо неизменным. Процесс надо себе представить так:



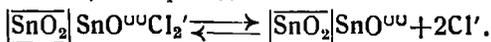
остается недиссоциированная соль. Сильное разбавление водой вызывает быстрый переход геля в золь, растворение:



очевидно, наступает диссоциация, образуются одноименно заряженные мицеллионы и, как следствие этого, — золь. Прибавление избытка калиевой щелочи или какой-либо растворимой соли калия может вызвать подавление диссоциации, образование мицелл и, как следствие, коагуляцию, вновь образование геля. То, что действительно при образовании золя идет описанный процесс, доказывается между прочим и тем, что оловянная кислота идет к аноду, как большой «комплексный» ион. Точно также прибавление концентрированной кислоты не вызывает образования золя, так как здесь идет процесс образования хлорокиси олова:



и только при разбавлении происходит диссоциация хлорокиси, образование мицеллионов, — переход в золь:



Кислоты и щелочи являются сильными пептизаторами и во многих случаях роль эта объясняется химическим процессом образования на поверхности, хотя бы в незначительном количестве, соли, сильно диссоциирующей при разбавлении.

Следовательно, роль пептизатора может свестись к зарядке поверхности путем адсорбции или к химическому процессу, в результате которого образовавшееся соединение диссоциирует и таким путем опять таки создает на поверхности заряд. В обоих случаях пептизация сводится к образованию мощных одноименно заряженных

ионов, которые своим взаимным отталкиванием удерживаются в растворе; оба случая могут быть и одновременно.

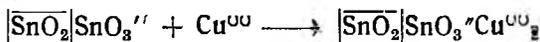
Такой механизм пептизации, естественно, требует, чтобы в осадке частицы не были слишком прочно связаны друг с другом, поэтому свежееосажденные осадки легче пептизируются.

Под ультрамикроскопом ясно видно, как при прибавлении пептизатора он проникает постепенно вглубь отдельных частей осадка, как происходит дробление на все более мелкие частицы, тем более мелкие, чем большие пептизатора. Видно, как неподвижные большие частицы, дробясь, переходят во все более интенсивное движение. Прибавление достаточного количества пептизатора может перевести коллоидальный раствор в раствор электролита, как это ясно на примере действия соляной кислоты на коллоидальную окись железа, — переходе ее в «истинный раствор» хлорного железа.

Процесс обратный пептизации — коагуляция: пептизация основывается на образовании ионов, вызывающих стабильность золя, коагуляция — на образовании нейтральных частиц — мицелл. Поэтому при коагуляции введение ионов, по знаку противоположных заряду коллоида, вызывает нейтрализацию и коагуляцию. Причем и здесь, как и при пептизации, процесс коагуляции может быть чисто химическим. Например, при прибавлении небольших количеств соляной или азотной кислоты к золю оловянной кислоты выпадает практически нерастворимая оловянная кислота:



То же будет, если к тому же золю прибавить раствор серебряной или медной соли; образование нерастворимых солей также вызывает коагуляцию:



В обоих случаях процесс сводится к образованию нейтральных частиц. Влияние заряда на стабильность коллоидальной системы ясно видно из следующей таблицы.

мг Al^3 в литре	Скорость электрофореза в μ на вольт-сек	Свойства золя
0	330 (к аноду)	Стоек неограниченное время
0,19	171 (к аноду)	Выпадает через 4 часа
	0	Выпадает мгновенно
0,38	17 (к катоду)	Выпадает через 4 часа
0,63	135 (к катоду)	Через 4 дня выпадает не вполне

Ясно видно, как прибавление положительных ионов алюминия к отрицательному золю золота меняет знак коллоида (сначала он идет к аноду, а при избытке ионов алюминия к катоду), как наибольшая устойчивость совпадает с максимумом зарядов: в первом случае,

до введения нейтрализующих ионов алюминия и во втором — при их избытке. Из третьей горизонтальной строки видно, что именно здесь — нейтрализация, ибо нет передвижения ионов, нет электрофореза. В этот момент и наблюдается мгновенная коагуляция.

В этом и состоит правило Гарди: стабильность коллоидов повышается и падает в зависимости от заряда: чем больше заряд, тем больше стабильность. Из этого правила естественно вытекает правило Шульце: коагулирующее действие определяется валентностью иона, знак которого противоположен знаку коллоидальной частицы. Если на золь сернистого мышьяка действовать катионами различной валентности и учитывать концентрацию катионов, необходимую для полной коагуляции в течение двух часов, то получаются следующие данные:

LiCl ...58	MgCl ₂ ...0,72	AlCl ₃ ...0,093
NaCl...51	CaCl ₂ ...0,65	Ce(NO ₃) ₃ ...0,080
HCl ...31	ZnCl ₂ ...0,69	

Коагулирующее действие растет резко по направлению от одновалентных катионов к трехвалентным. Кроме того, резко выделяются по сильному коагулирующему действию ионы водорода и одновалентные катионы органических веществ.

Аналогичные явления наблюдаются и для анионов.

Механизм коагуляции в тех случаях, когда нет ясно выраженного химического процесса, сводится к адсорбции. Рассмотрим его на примере коагуляции золя сернистого мышьяка, полученного действием сероводорода на As₂S₃. На рис. 82 изображена схема частицы золя сернистого мышьяка.



Рис. 82.

Адсорбированные ионы серы — на частице сернистого мышьяка и вокруг, на некотором расстоянии — ионы водорода, образующие с ионами серы двойной пограничный слой. При прибавлении хлористого бария ионы бария адсорбируются, притягиваясь ионами серы и соединяясь с последними. Ионы водорода уходят в раствор, вытесняясь ионами бария. Образованный ими пограничный двойной слой уничтожается, и получается кислая реакция раствора. Ионы бария не образуют пограничного двойного слоя, но просто соединяются с ионами серы: на поверхности частицы сернистого мышьяка адсорбированы теперь уже не ионы серы, но молекулы сернистого бария: Ba⁺⁺S⁻. Это лишает частицы коллоида заряда, и наступает коагуляция.

Процессы, ведущие к нейтрализации или уменьшению заряда коллоидальных частиц, ведут к коагуляции. Такова коагуляция при взаимодействии коллоидов разных знаков. При взаимодействии положительно заряженного золя окиси железа с отрицательно заряженным золем сернистого мышьяка в определенных соотношениях наступает коагуляция. Процесс диализа, при котором через диали-

затер уходят электролиты, сопровождается коагуляцией при достаточном обеднении золя электролитами. Вероятно, защитные действия во многих случаях основаны на прямо противоположном явлении — препятствии снятию заряда с коллоидальных частиц. Например, прибавление к золю золота определенного количества желатины препятствует коагуляции золота. Независимо от того, дадут ли частицы желатины с частицами золота соединение или только окутывают их, прибавленный электролит не имеет возможности непосредственно подойти к частицам золота и уменьшить или снять с них заряд. И в том и в другом случае причина ненаступления коагуляции по существу одна и та же. Защитными действиями коллоидов широко пользуются в технике. Если к золю графита в воде прибавить танин, то он не свертывается. В Германии поливают дороги водным коллоидальным раствором асфальта, прибавив к нему защитный коллоид.

До сих пор рассматривались только ионные пептизаторы, способствующие устойчивости, стабильности зольей. Но естественно предположить, что и диполи с большим дипольным моментом будут действовать аналогичным образом, так как здесь должны достаточно сильно сказываться заряды молекул. И действительно, органозоль платины в этиловом спирте (момент $1,7 \times 10^{18}$), ацетоне (момент $2,7 \times 10^{18}$) стабилен, а в эфире ($1,22 \times 10^{18}$) и хлороформе (1×10^{18}) неустойчив. Но некоторые диполи с большим моментом, как, например, метиловый и этиловый спирт, не влияют подобным образом. Это можно объяснить тем, что диполи могут, с одной стороны, ассоциировать друг с другом благодаря большому моменту, а с другой стороны, могут своими зарядами действовать на коллоидальные частицы. Очевидно, в случае этилового и метилового спирта преобладает ассоциация и поэтому нет стабилизирующего действия. Кроме того, можно представить, что диполи с большим моментом десорбируют (вытягивают) ионы из коллоидальных частиц, в результате чего может уменьшиться стабильность золя. Аналогичные явления наблюдаются и при избытке прибавленных ионов. Следовательно, стабилизирующее действие требует определенной величины концентрации как при введении ионов, так и дипольных веществ.

Явление ассоциации диполей, уменьшающих устойчивость, показывает, что необходима и определенная ориентация диполей, поэтому факторы, мешающие этой ориентации, как, например, температура, могут влиять на стабильность раствора. Повышение температуры, мешающее ориентации диполей, понижает стабильность коллоидов. Отсюда является совершенно естественным выводом, что прибавление веществ, лишенных дипольного момента, понижает стабильность и вызывает коагуляцию. Так, на алькозоли платины коагулирующим образом действуют четыреххлористый углерод и гексан, не имеющие дипольного момента.

В области коллоидной химии, на ряду с такими сложными явлениями, где играют роль и адсорбция и электростатические процессы, наблюдается и ряд явлений более простых, приближающихся к обычным химическим. Например, при действии на коллоидальный раствор

серебра хлором, бромом и иодом образуются серебряные соли галоидо-водородных кислот. При действии на тот же коллоидальный раствор серебра раствором ионов трехвалентного железа $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3]$ получают ионы двухвалентного железа и ионы серебра. В обоих случаях происходят обычные процессы окисления и восстановления ионов и атомов.

Здесь — несомненная аналогия с чисто химическими явлениями в истинных растворах. То же можно сказать и о приведенном выше примере с оловянной кислотой и ее солями.

Однако нельзя упускать из виду большую поверхность веществ, находящихся в коллоидальном состоянии. Это ведет к усложняющим явлениям адсорбции.

Следует также помнить, что коллоидные мицеллы и мицеллионы не представляют собой молекул и ионов определенного состава. Это агрегаты, меняющие, в зависимости от тех или иных условий, не только свой состав, но и знак своего заряда, которым в большой степени определяются свойства коллоидных частиц.

Катализ

С каталитическими явлениями мы ознакомились еще в общей части этой книги. Встречались с ними и в дальнейшем изложении. В последней главе, посвященной платине, было сказано о катализе металлами в коллоидальном состоянии.

Во всех упомянутых случаях катализа дело шло об ускорении — об увеличении скорости химических процессов действием катализаторов.

Скорость химического процесса легко можно увеличить, прибавляя к реагирующей смеси некоторые вещества. Вещества эти, ускоряя процесс, сами видимо не изменяются. Они действуют как бы одним своим присутствием, одним своим прикосновением, контактом.

Такое действие и называют контактным или *каталитическим*, или просто *катализом*, ⁽¹⁾ а вещества, так действующие, *катализаторами*.

Катализом называют изменение скорости химического процесса под действием тех или иных веществ, видимо не принимающих участия в этом процессе.

Действие это обычно состоит в увеличении скорости процесса. Но бывают случаи и замедления — уменьшения скорости. Кроме катализаторов, ускоряющих химические процессы, существуют и катализаторы, реакции замедляющие. Первые называются *положительными* катализаторами, вторые — *отрицательными*.

Как пример отрицательного катализа можно привести сильное замедление процесса окисления кислородом воздуха в водном растворе ионов сернистой кислоты в ионы серной путем прибавления очень небольших количеств фенола, глицерина или хлористого олова.

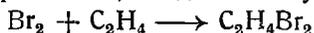
(1) От греческого слова *κατάλω*, что значит: разрушаю, развязываю.

Это окисление само по себе не идет в очень чистой воде. В обычной дистиллированной воде оно идет очень хорошо. Очевидно, здесь присутствуют какие-то положительные катализаторы, которых нет в совершенно чистой воде. Отрицательные же катализаторы как-то парализуют действие этих положительных катализаторов

Положительный катализ — очень распространенное явление. С ним мы постоянно встречаемся в нашей лабораторной практике, при наших научных исследованиях. Он лежит в основе многих химических производств. Значение положительного катализа в химической промышленности очень велико.

Мы дальше будем называть его просто катализом, и положительные катализаторы просто катализаторами.

Типичными каталитическими процессами являются камерный и контактный способы получения серной кислоты, получение аммиака из водорода и азота и получение азотной кислоты окислением аммиака. Стенки сосуда, в котором протекает химический процесс, могут служить его катализатором. Так, соединение сухих брома и этилена



при 0° происходит только у самых стенок стеклянного сосуда.}

Многие химические процессы при тщательной сушке перестают идти. Так, например, хорошо высушенный хлористый аммоний не диссоциирует на аммиак и хлористый водород. Смесь хлора с водородом после четырехдневной сушки не взрывается на свету. Происходит только очень медленный процесс образования хлористого водорода: при освещении в течение четырех дней 0,75 взятой смеси превращается в HCl. После десятидневного высушивания смесь водорода с кислородом не взрывается даже при 1000°.

Очевидно, присутствие следов воды сильно увеличивает скорость химических процессов. Вода является катализатором.

Каталитические явления подразделяют на *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

Катализ называют гомогенным, когда катализатор и вещества катализируемого процесса представляют собой *однородную* (гомогенную) систему, например: газообразную или жидкую (раствор).

При гетерогенном катализе катализатор и вещества катализируемого процесса образуют *неоднородную* (гетерогенную) систему, например, катализируемые вещества — газообразная смесь или жидкая система, катализатор же — твердое вещество.

Действие катализатора, вообще говоря, должно сводиться к уничтожению тех препятствий, которые мешают данному процессу идти в отсутствие катализатора или позволяют ему протекать лишь очень медленно.

Представим себе экзотермический процесс, протекающий между газообразными веществами:



Выделение тепла при этом процессе показывает, что для его осуществления нет надобности в затрате работы, не требуется притока

энергии извне. Между тем, изучение таких реакций показало, что они требуют предварительной затраты некоторого количества энергии.

Исследование скоростей химических процессов привело к заключению, что далеко не все сталкивающиеся друг с другом молекулы вступают в химическое взаимодействие.

Кинетическая теория дает возможность вычислить число столкновений молекул в единицу времени. Скорость реакции дает нам число молекул, вступивших во взаимодействие в единицу времени. Сопоставляя эти числа, нашли, что реагирует только очень малая часть сталкивающихся молекул. Эта часть быстро растет с увеличением температуры.

Эти особенно предрасположенные к химическому взаимодействию молекулы называют *активными* или активированными молекулами.

Активная молекула отличается от других молекул большим запасом энергии. В главе о фотохимии было указано, что молекула, поглотившая квант энергии, приходит в возбужденное состояние, — ее потенциальная энергия увеличивается, и от этого она становится способной к реакции. При столкновениях молекул может увеличиваться кинетическая энергия поступательного или внутримолекулярного колебательно-вращательного (атомов молекулы) движения некоторых молекул. Если увеличение будет достаточным для преодоления препятствий, мешающих молекуле реагировать в ее обычном состоянии, то получится опять таки активная молекула. Наконец, активация может состоять в диссоциации молекулы на атомы или в ее ионизации. На все это требуется некоторая затрата энергии. При столкновениях молекул и получается различного рода только что описанная активация. Понятно, что с увеличением температуры, т. е. с увеличением кинетической энергии поступательного и колебательно-вращательного движения молекул, при столкновениях получается больше активных молекул, и скорость химического процесса увеличивается.

Потребная для активации затрата работы, затрата энергии называется *работой активации, энергией активации или теплотой активации*.

Арениус показал, что изменение константы скорости реакции (см. о равновесии) с температурой выражается формулой

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2} \text{ или } \ln K = -\frac{A}{RT} + \text{Const.}$$

Отсюда:

$$K = C e^{-\frac{A}{RT}}$$

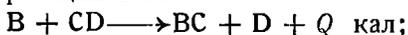
где K — константа скорости реакции A — энергия активации.

Отсюда можно вычислить A — энергию активации, определяя величины константы скорости при различных температурах. A — это полный запас энергии взаимодействующих (т. е. активных) молекул, необходимый для их реакции.

Экзотермические процессы типа $B_2 + C_2 \longrightarrow 2BC + Q$ кал. требуют активации. Здесь надо сначала затратить работу на разрыв

или ослабление связи между атомами молекул B_2 и C_2 , или, по крайней мере, одной из них.

Есть целый ряд реакций, протекающих без какой бы то ни было активации. Процесс идет здесь при каждом столкновении реагирующих молекул. Таковы реакции типа:



например:

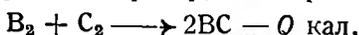


Для протекания эндотермического процесса, например:



необходим, во всяком случае, приток энергии, равный поглощаемой при реакции теплоте.

Но может быть и так, что, кроме этого, понадобится еще некоторое количество энергии. Например, если процесс:



идет с поглощением тепла, то, кроме энергии Q кал., надо еще затратить некоторое количество энергии на разрыв или ослабление связей между атомами молекул B_2 и C_2 . Это количество энергии и есть «*собственно энергия активации*» (Поланьи).

«Неинертная» реакция, например, типа $A + BC \rightleftharpoons AB + C + Q$ кал. характеризуется (по Поланьи) тем, что в экзотермическом направлении энергия активации равна нулю, а в эндотермическом направлении энергия активации равна Q кал.

«Инертная» реакция в экзотермическом направлении обладает некоторой определенной величиной энергии активации A кал. В эндотермическом же направлении энергия ее активации равна $(A + Q)$ кал. Откуда следует, что наличие A есть настоящий признак инертной реакции.

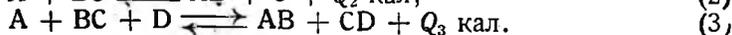
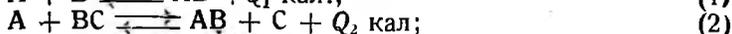
A и есть «*собственно энергия активации*» или «*истинная энергия активации*» (Поланьи), *истинная работа активации*.

Истинная работа активации есть та затрата энергии, которая необходима для создания промежуточного активного состояния с увеличенной потенциальной энергией.

«С высоты этого активного состояния реакция, как камень, брошенный вверх на гору, должна сама по себе скатиться вниз с выделением энергии, затраченной на поднятие» (Поланьи).

Исходя из положений квантовой механики, Лондон подтвердил это представление. Его расчеты привели к заключению, что процессы, при которых происходит присоединение свободных атомов или отщепление атомов, должны быть отнесены к практически неинертным реакциям.

Следовательно, неинертными должны быть реакции типов:



В экзотермическом направлении энергия их активации равна нулю, в эндотермическом — тепловому эффекту реакции (Q_1, Q_2, Q_3 кал).
Наоборот, реакции типа:



должны, по теории Лондона, обладать значительной инертностью. Здесь в экзотермическом направлении энергия активации равна A кал, в эндотермическом ($A + Q$) кал: истинной энергии активации плюс тепловой эффект реакции (Поланьи).

Роль катализатора состоит в понижении тем или иным путем инертности реакции.

Для того, чтобы реакция могла пойти, необходимо следующее:

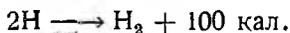
1. Молекулы должны быть в активном состоянии.

2. Теплота, выделяемая при процессе, должна быть так или иначе отведена. Если, например, происходит соединение двух атомов водорода в молекулу, то выделившиеся 100 кал (на граммоллекулу) могут обратно разложить только что образовавшуюся молекулу. В таких случаях выделившаяся энергия должна быть уведена от образовавшихся молекул. Если при том не происходит отвода энергии путем излучения, то необходимо присутствие некоторых посторонних атомов или молекул, которые поглотили бы выделенную энергию.

3. В момент столкновения внутреннее состояние молекул должно быть таково, чтобы способствовать реакции.

Катализатор должен приводить молекулы реагирующих веществ в такое состояние, чтобы не понадобилось вовсе затрачивать энергию на активацию или чтобы эта затрата была меньше, т. е. катализатор уменьшает инертность реакции.

Катализатор служит также и для отвода энергии в тех случаях, когда ее выделение вызывает обратный процесс. Так, полученные в разрядной трубке атомы водорода могут существовать неопределенно долгое время при отсутствии отвода энергии образования его молекул из атомов. Если же в атмосферу атомного водорода поместить металлическую проволоку, то на ее поверхности идет легко процесс соединения атомов водорода в молекулы:



При этом проволока, поглощая теплоту образования, накаляется добела.

Гомогенный катализ

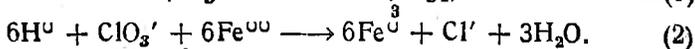
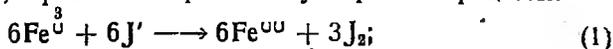
При гомогенном катализе катализатор ускоряет химические процессы при помощи «промежуточных реакций».

Так, например, реакция:



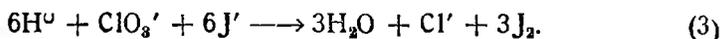
очень ускоряется, как было показано мной совместно с Н. Д. Аверкиевым, прибавлением Fe^{3+} -ионов.

Здесь, очевидно, протекают при этом ускорении процессы:



Полученные при этом $\text{Fe}^{\overset{3}{\cup}}$ -ионы вновь действуют на J' и т. д.

Если мы сложим почленно оба эти процесса, то получим основной, катализируемый $\text{Fe}^{\overset{3}{\cup}}$ -ионами процесс:



Этот процесс должен протекать много медленнее, чем первый и второй. Ведь, для того, чтобы электроны ионов иода перешли в первом к ионам трехвалентного железа и в третьем — к ClO_3' , а также для того, чтобы электроны ионов двувалентного железа перешли во втором процессе к ионам хлорноватой кислоты, надо, чтобы ионы, отдающие и воспринимающие электроны, близко подошли друг к другу. В первом и втором процессах этому способствуют противоположные заряды обменивающихся электронами ионов, в третьем же одинаковые их заряды препятствуют этому, отталкивая их друг от друга и замедляя, таким образом, скорость процесса.

Уже поэтому первый и второй процессы, оба вместе, должны протекать значительно скорее третьего (что на самом деле и происходит).

Инертность реакции:



уничтожается здесь действием катализатора: иона $\text{Fe}^{\overset{3}{\cup}}$. Его взаимодействие с J' -ионами должно протекать значительно легче, чем последнего с ClO_3' . Активация J' -иона, отдающего при той или иной реакции свой электрон, очевидно, должна состоять в приведении его в возбужденное состояние, — в переходе его электрона на орбиту большего радиуса. Притяжение этого электрона ионом $\text{Fe}^{\overset{3}{\cup}}$ с большим электрическим полем настолько облегчает отделение его от иона иода, что надобность в активации отпадает.

Переход электрона от образовавшегося $\text{Fe}^{\cup\cup}$ -иона к $\text{Cl}^{\overset{5}{\cup}}$ -иону, входящему в состав ClO_3' -иона, опять таки облегчается противоположными зарядами ионов: ClO_3' и $\text{Fe}^{\cup\cup}$ и тем, что только что присоединенный им электрон будет на возбужденной орбите.

Энергия активации будет здесь опять таки уменьшена.

Электрон иона иода, который (при протекании реакции между ClO_3' и J' -ионами) должен активироваться некоторым количеством энергии активации A_1 , соединяясь с катализатором: ионом трехвалентного железа в $\text{Fe}^{\overset{3}{\cup}}$ (так изобразим здесь $\text{Fe}^{\cup\cup}$), требует по указанной выше причине уже меньшей энергии активации A_2 . Поэтому он легче и скорее перейдет к $\text{Cl}^{\overset{5}{\cup}}$ -иону иона ClO_3' .

При этом происходит отщепление катализатора Fe^{3+} и дальнейшее его действие в указанном направлении. Получается длинная цепь реакций и ускорение процесса $6H^{+} + ClO_3^{-} + 6J'$.

Можно вообще механизм гомогенного катализа представить себе так. Некоторая частица В (молекула, атом или ион) активируется количеством энергии A_1 . Соединяясь с частицей К (молекулой, атомом или ионом) катализатора в неустойчивую промежуточную систему КВ, частица В требует уже меньшей энергии активации A_2 . При столкновении теперь КВ с частицей С (молекулой, атомом или ионом) пойдет процесс: $КВ + С \longrightarrow ВС + К$ и т. д. Таким образом, требующий значительной активации В процесс: $В + С \longrightarrow ВС$ сведется к процессу $КВ + С \longrightarrow ВС + К$, требующему меньшей энергии активации.

(Роль частицы В в приведенном только что случае катализа Fe^{3+} -ионами играет электрон иона иода).

Уменьшение энергии активации чрезвычайно сильно увеличивает скорость реакции.

Уменьшение энергии активации, как ясно из приведенного выше уравнения:

$$K = C \cdot e^{-\frac{A}{RT}},$$

очень значительно должно увеличивать скорость реакции.

Положим, что некоторая реакция требует энергии активации A . При катализе она идет в двух стадиях. Каждая стадия требует вдвое меньшей энергии активации $\frac{A}{2}$. Пусть в приведенном уравнении показательный член равен: e^{-60} . Тогда для каждой стадии получится: e^{-30} , т. е. огромное увеличение скорости. (в e^{+30} раз).

Промежуточные соединения с катализатором могут быть не только чисто химическими, но и такими, как сольваты, или комплексными соединениями. Этим между прочим можно объяснить катализ молекулами воды явлений диссоциации, например: диссоциации хлористого аммония на аммиак и хлористый водород. Рассмотрим процессы подобных диссоциаций в общем виде: $ВС \rightleftharpoons В + С$. Полярные молекулы воды образуют промежуточное комплексное соединение: $H_2O \cdot ВС \cdot H_2O$, которое распадается на комплексы: $В \cdot H_2O$ и $С \cdot H_2O$. Эти последние распадаются на В, С и $2H_2O$. Обе эти стадии требуют меньшей энергии активации каждая, чем непосредственное расщепление ВС.

Обычно катализаторами являются молекулы, атомы и ионы, обладающие более или менее сильными внешними электрическими полями, что дает им возможность легко образовывать промежуточные соединения, обладающие меньшей потребностью в активации.

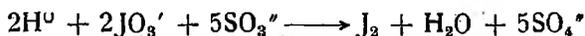
Роль катализатора сводится по этой теории к уменьшению работы активации путем образования промежуточных соединений с реагирующими молекулами, в которых последние нуждаются в меньшей энергии активации.

При этом получается цепь следующих друг за другом стадий реакции, связанных между собою так, что один из продуктов одной стадии является одним из исходных веществ следующей за ней стадии. Эта цепь стадий реакции называется «цепной реакцией».

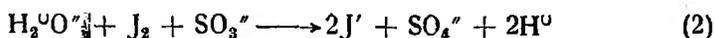
На эту особенность гомогенного катализа впервые было указано В. Нернстом. Им же предложено название «цепная реакция».

Автокатализ

Реакция получения иода из анионов иодноватой кислоты (см. получение галоидов):

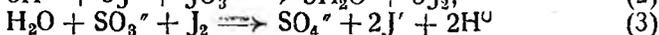
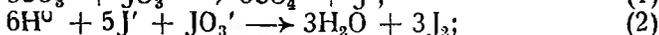


катализируется прибавлением небольших количеств ионов иода. Она идет при этом следующей цепной реакцией: ⁽¹⁾



и т. д.

При протекании реакции между SO_3'' и JO_3' без прибавления катализатора — иод-ионов, эти последние образуются во время хода реакции, протекающей в следующих стадиях:



Это пример автокатализа, характеризующегося тем, что катализатор получается во время хода реакции, как продукт реакции, которую он затем катализирует.

Ясно, что протекание автокаталитической реакции должно отличаться от хода нормальных реакций. При обычных нормальных реакциях скорость реакции во время ее хода все время уменьшается (см. главу о равновесии), при автокаталитических процессах она увеличивается вплоть до непосредственной близости конечного состояния.

Отрицательные катализаторы

В большинстве случаев действие отрицательных катализаторов сводится к понижению концентрации тех продуктов реакции, которые необходимы для имеющих решающее значение (в смысле ускорения)

⁽¹⁾ Ионы водорода во всех подобных случаях служат, как было показано М. Розенбергом, передатчиками электронов; в случае описанных здесь реакций — от ионов иода J' к положительным ионам иода J^{O} , входящим в состав JO_3' -ионов, или к тому же положительному иону иода от положительных ионов серы S^{O} , входящих в состав SO_3'' -ионов. Поэтому процессы взаимодействия между этими ионами идут скорее в кислой среде. Ион водорода является здесь катализатором.

промежуточных реакций. Так, например, Hg^{0} -ионы сильно тормозят только что рассмотренный процесс между анионами серноватистой и иодноватой кислот, так как уменьшают концентрацию J' -ионов, образуя с последними комплексные ионы HgJ_4'' , и поэтому замедляют ту стадию процесса, в которой участвуют J' -ионы, а, следовательно, и ту, где принимают участие атомы иода. Первая из этих стадий протекает очень быстро, вторая — моментально. Это решающие для данного процесса стадии. Отрицательные ионы иода являются здесь положительным катализатором, Hg^{0} -ионы — отрицательным. Их действие сводится к соединению с положительным катализатором, уменьшению, таким образом, его концентрации и, тем самым, ускоряющего его действия.

Отрицательный катализатор Hg^{0} -ионы, образуя здесь соединение с положительным катализатором J' -ионами, «обрывает» цепь реакций.

Гетерогенный катализ

Все, что было сказано о гомогенном катализе, может быть применено и к гетерогенному.

Считают, что и здесь роль катализатора заключается в преодолении инертности реакции. И здесь к явлениям гетерогенного катализа подходят с точки зрения образования тех или иных промежуточных соединений катализируемого с катализатором, требующих меньшей работы активации.

Эти особые промежуточные соединения получаются в результате адсорбции (поглощения) катализируемых веществ поверхностью катализатора.

Адсорбция играет большую роль при гетерогенном катализе: понижение каталитической активности той или иной поверхности всегда сопровождается уменьшением ее адсорбционной способности.

При адсорбции, например, газов, твердыми поверхностями газовая фаза и конденсированная на поверхности фаза находятся в подвижном равновесии, которое можно сравнить с равновесием при испарении жидкости.

По дипольной теории адсорбции (Дебай, Кеесом и др.) молекулы, если они диполи (как H_2O , NH_3 , SO_2), определенным образом ориентируются на поверхности, их адсорбировавшей. Они сидят, все ориентировавшись в одном и том же направлении, рядом друг возле друга. Не-диполи во время адсорбции деформируются в диполи — поляризуются.

По всей вероятности адсорбированные молекулы располагаются на поверхности в один слой. Они колеблются перпендикулярно к адсорбировавшей их поверхности и движутся параллельно ей во все стороны, беспорядочно, как молекулы в обычном газе. Этот мономолекулярный (толщиной в одну молекулу) слой конденсированной на поверхности фазы называют «газом двух измерений».

При увеличении внешнего давления (поглощаемого поверхностью газа) адсорбированные молекулы начинают располагаться все ближе и ближе друг к другу. Они одинаковым образом ориентированы по отношению к адсорбировавшей их поверхности. Оси их, в среднем, направлены перпендикулярно к поверхности. Значит, их одинаковые заряды находятся друг против друга. При уплотнении они все сильнее и сильнее отталкивают друг друга и легче срываются с поверхности. Поэтому адсорбированное количество пропорционально внешнему давлению только в области небольших давлений, когда среднее расстояние между адсорбированными молекулами сравнительно велико. При больших же давлениях

адсорбированное количество всегда меньше, чем это следует по увеличению давления.

При постоянной температуре концентрация поглощенного поверхностью вещества, т. е. концентрация конденсированной фазы, есть функция давления газовой фазы:

$$C = f(P)T.$$

При адсорбции выделяется теплота. Ее можно определить непосредственно из опыта или вычислить.

Вычисление теплоты адсорбции можно произвести, применяя к адсорбционному равновесию уравнение Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q_a}{RT^2},$$

где p — давление и q_a — теплота адсорбции. Интегрируя, получаем:

$$\lg P_1 - \lg P_2 = \frac{q_a(T_1 - T_2)}{4,58 \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

Отсюда можно вычислить q_a , зная T_1 и T_2 и соответственно P_1 и P_2 . Это вычисление можно производить лишь для небольших температурных интервалов, предполагая, что при небольшой разнице температур T_1 и T_2 теплота адсорбции не изменяется.

Любое обогащение поверхности каким-либо веществом называют *сорбцией*. Если поглощенное вещество проникает внутрь поглотителя, как бы растворяется в нем, распределяясь равномерно внутри его, то это явление называют *абсорбцией*. Если поглощаемое вещество не проникает внутрь поглотителя, *сорбенса*, но происходит только скопление вещества на поверхности последнего, причем между ними не действуют химические силы в обычном смысле этого слова, то явление называют *адсорбцией*. Если поглощаемое вещество не проникает внутрь сорбенса, но между ними существует химическое средство, то явление называют *химической сорбцией*.

Многие принимают, что химическая сорбция есть процесс, без которого невозможны каталитические реакции.

При химической сорбции образуются, по Поланьи, особые «поверхностные соединения» катализируемого с катализатором за счет существующих на поверхности последнего валентных сил.

Поланьи следующим образом подходит к решению вопроса о механизме гетерогенного катализа (Z. Elektroch. 1929 г.).

Есть опыты, указывающие на то, что свободные атомы лучше адсорбируются, чем молекулы, состоящие из этих атомов. Так, Лэзгмюр нашел, что атомы водорода притягиваются стеклянными стенками и остаются сидеть на них, не соединяясь в молекулы. То же явление наблюдал Бонгефер для атомов иода.

Косвенным путем предпочтительная адсорбция атомов доказывается способностью твердых поверхностей катализировать процесс соединения атомов водорода в молекулы в случае соприкосновения с большим количеством атомов этого газа.

Если бы атомы водорода не удерживались твердой поверхностью, но сейчас же, соприкоснувшись с ней, от нее отрывались, то они редко встречались бы на поверхности, и соединение их в молекулы не шло бы сколько-нибудь заметно.

Теплота адсорбции металла атомов водорода 40 б. кал (точнее надо сказать: теплота, выделяемая при адсорбции грамма атома водорода). Значит теплота адсорбции на металле двух свободных атомов водорода 80 кал. Теплота же адсорбции молекул водорода H_2 всего 5 б. кал. Отсюда ясно, что силы, которыми атомы водорода удерживаются на поверхности металла, в преобладающей степени исчезают, если атомы соединены в молекулы.

Это явление, с точки зрения квантовой механики, рассматривается как проявление деятельности поверхностных валентностей, — валентных сил поверхности металла.

«Образующиеся поверхностные соединения, как, например, атомов водорода с поверхностью платины, не подчиняются стехиометрическим законам, — не представляют собой определенных химических соединений.

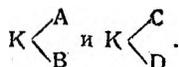
Но сущность валентной связи и в данном случае — это пара, образованная свободным электроном металла (т. е. твердой поверхности) и электроном адсорбированного атома (см. спаривание электронов в главе о валентности и при периодической системе в свете современных воззрений).

Поэтому образования поверхностных соединений адсорбированных атомов с твердой поверхностью катализатора можно ожидать во всех тех случаях, когда известно существование определенных химических соединений данного газа с данным твердым веществом и когда, следовательно, этим доказана возможность проявления между ними валентных сил, спаривающих валентные электроны» (Полань).

«При увеличении температуры и при уменьшении давления меньшая часть поверхности будет покрыта поверхностными соединениями (как и вообще, при обычной адсорбции), но эти соединения могут существовать и вне области существования отвечающих им настоящих химических соединений» (Полань).

Механизм гетерогенного катализа Поланьи сводит к нижеследующей схеме.

Предположим, что атомы молекул АВ и CD образовали с катализатором К поверхностные соединения, схемы которых:



В этих соединениях нет уже той близости А и В и С и D, которая обусловлена действующими между ними валентными силами и существует в молекулах: А—В и С—D. Поэтому причина инертности реакции между газами: АВ + CD → АС + ВD устранена.

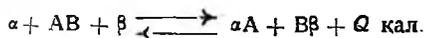
Это еще не значит, что реакция на поверхности катализатора пойдет быстрее, чем в пространстве, где газовая смесь не соприкасается с катализатором (чем в газовой фазе).

Для этого, во-первых, нужно, чтобы образование поверхностных соединений шло без затруднений и чтобы связи между катализатором К и атомами А, В, С и D представляли меньше препятствий для реакции, чем первоначальные связи в молекулах: А—В и С—D. Реакция:



аналогична одной из неинертных реакций стр. 528 (3).

Изобразим реакцию этого типа (3) в символах:



Приравняем действие валентностей катализатора действию валентностей свободных атомов α и β .

Тогда реакция (1) должна быть также не требующей активации реакцией. Здесь валентные силы катализатора К будут так же растягивать молекулу АВ, как это делают свободные атомы α и β , и можно ожидать образования без активации поверхностного соединения:

$K \begin{matrix} \diagup A \\ \diagdown B \end{matrix}$; Катализ здесь можно изобразить

схематически так:

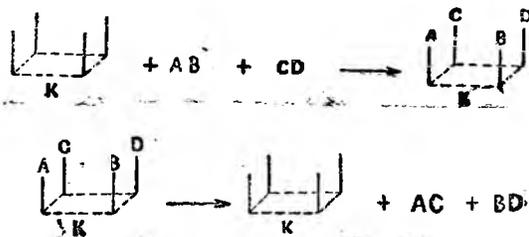
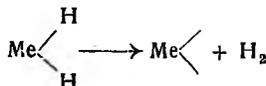


Рис. 83.

Вторая стадия этого катализа идет с поглощением тепла согласно. Чем меньше теплота образования промежуточного соединения (атомов А, В, С и D с катализатором К), тем меньше будет отрицательный тепловой эффект второй стадии катализа и тем меньше будет препятствий для протекания этой стадии.

Явление легкого соединения в молекулы атомов водорода при соприкосновении с металлами доказывает, что процесс:

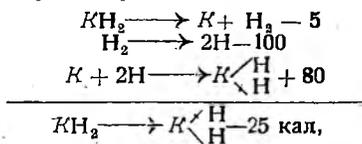


протекает с малой инертностью. А поэтому и противоположный процесс должен обладать небольшой инертностью.

Быстрое образование пленок окислов на металлах также говорит в пользу приведенной схемы катализа в связи с тем фактом, что твердые соединения O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 и т. д., которые при нагревании разлагаются, образуя твердый остаток (например, CuO , Fe_2N , LiH , AuCl_3), в присутствии следов твердых продуктов их распада разлагаются без заметного превышения своей температуры разложения.

Этим и рядом других явлений приведенная схема катализа (по мнению Поляни) в достаточной мере подтверждается.

Может быть и так, что силы поверхностных валентностей окажутся недостаточными для расщепления адсорбированных молекул. Это наблюдается для катализа диссоциации молекул водорода на атомы:



т. е. для разложения адсорбированных молекул H_2 на атомы надо затратить 25 б. кал.

Эта энергия образования поверхностного соединения есть, в то же время, работа разрыва на атомы адсорбированной и растянутой катализатором молекулы водорода. В самом деле, произведем расчет так. Два атома водорода адсорбируются поверхностью катализатора. При этом выделяется 80 кал. В адсорбированном виде они соединяются в молекулу с выделением Q_k кал. Образовавшаяся молекула водорода испаряется, на что затрачивается столько же энергии, сколько ее выделяется при адсорбции молекулы водорода, т. е. 5 кал. Затем, в газообразном виде молекула водорода диссоциирует на атомы, на что затрачивается 100 кал. Общая сумма энергий этих процессов равна нулю:

$$80 + Q_k - 5 - 100 = 0$$

Отсюда:

$$Q_k = 25 \text{ кал,}$$

т. е. при соединении атомов водорода в молекулу на катализаторе выделяется 25 кал и работа разрыва молекулы водорода, адсорбированной катализатором, равна 25 кал — на 75 кал меньше работы, ее разрыва в свободном состоянии.

Валентные силы катализатора в таких случаях так сильно растягивают молекулу, что это действует как активация и понижает химическую инертность молекулы.

Если адсорбированная молекула не образует с катализатором поверхностных соединений, то она, во всяком случае, испытывает растяжение под влиянием валентных сил поверхности. Как образование поверхностных соединений, так и это растяжение молекул являются катализирующими процессами:

При этом работа активации производится целиком или частью поверхностными валентностями катализатора, чем уменьшается потребность реакции в термической энергии (теплоте активации), и частота расположенных к реакции состояний системы увеличивается.

Модель Поланьи гетерогенного катализа — это диссоциирующая сила поверхностных валентностей катализатора-адсорбенса.

Поланьи отмечает, что всякое внешнее поле сильнее притягивает растянутую молекулу, чем ее же в нерастянutom начальном или конечном состоянии. Поэтому оно должно действовать каталитически на растянутую катализатором молекулу.

Когда растягивание вызывает увеличение электрического момента, тогда соседство ионов должно действовать каталитически.

Активные центры и промоторы

Поверхность катализатора состоит обычно из большого числа мелких кристалликов. Валентности ионов и атомов, которые находятся на углах отдельных кристалликов, меньше насыщены, чем у входящих в самой грани. Поэтому их поверхностные валентные силы будут больше. Значит, будет больше их адсорбционная способность и каталитическая их активность. Это так называемые «активные центры» катализатора. Они действуют сильнее остальных частей его поверхности.

Нередко наблюдается большая каталитическая активность смеси двух веществ, чем сумма их каталитических активностей.

Но есть большое число и таких случаев, когда каталитическая активность данного вещества очень сильно увеличивается от присутствия малых количеств другого вещества и притом не только каталитически активного, но и каталитически неактивного.

Такие вещества, прибавление которых в небольшой пропорции усиливает каталитическую активность данного катализатора, были названы *промоторами*.

Некоторые предполагают, что роль промоторов сводится к увеличению поверхности катализатора. Так, было показано, что железо, полученное восстановлением магнитной окиси, содержащей примеси окиси алюминия и алюмината калия, состоит из гораздо более мелких кристалликов, чем полученное восстановлением чистой магнитной окиси.

При более мелких кристаллах будет больше активных центров. Поэтому промотор не только способствует увеличению поверхности, но этим самым улучшает ее активность, создавая большее число активных центров.

Образование активных мест на катализаторе действием промоторов можно, по нашему мнению, рассматривать и с точки зрения образования электрических зарядов. Например, в месте соприкосновения калия или алюминия, с железом происходит переход электронов от первых к последнему, так как диссоциация атомов калия и алюминия на ионы и электроны больше, чем у железа. Калий и алюминий заряжаются положительно, железо — отрицательно. Попавшая на грань между ними молекула будет сильно поляризоваться и растягиваться действием этих противоположных зарядов. Это с одной стороны, с другой — избыток сво-

бодных электронов у соседних с калием и алюминием мест железа делает его несомненно более каталитически активным (см. дальше). Если катализ сводится к схеме Поланьи, то образование поверхностных соединений путем действия поверхностных валентностей будет идти лучше там, где вблизи поверхности и на поверхности у катализатора есть больше свободных электронов, которые он может предоставить в распоряжение адсорбированного вещества для спаривания с его электронами.

Механизм действия электронов катализатора может быть, как увидим дальше, и иным, но каков бы он ни был, увеличение их числа должно увеличивать активность катализатора. Дальше мы увидим, что можно предположить еще одну причину образования активных центров, также связанную с деятельностью электронов катализатора.

Электронно-ионная теория катализа (1)

Поланьи в 1921 г. указал, что «адсорбционный катализ в чистом его виде не имеет места при катализах такого рода, как ускорение процесса взаимодействия между водородом и кислородом на поверхности металла, так как адсорбция этих газов металлами протекает ненормально».

В 1929 г., разлив приведенную выше схему катализа, он с особым ударением указал на то, что у металлов есть подвижные электроны, которые они легко могут предоставить в распоряжение адсорбируемых атомов для спаривания с электронами последних. От этой особенности металлов зависит их большая каталитическая активность.

В основе моего представления о механизме катализа металлами (1918 г.) лежит действие свободных электронов металла на ряду с его ионами.

Поэтому, по существу, мое представление не находится в противоречии со схемой Поланьи. Обе эти схемы взаимно дополняют друг друга.

Под понятием адсорбции скрывается, собственно говоря, несколько процессов. При адсорбции металлами это следующие процессы: притяжение адсорбируемых молекул и их скопление благодаря этому на поверхности, действие свободных электронов металла, действие его ионов и комбинация этих действий.

Диссоциация атомов металла на ионы и электроны и существование в результате ее свободных электронов в металле — должны сказываться на особенностях механизма катализа металлами.

Еще в 1913 г. Р. Томсон, изучая процесс соединения водорода с кислородом при действии накаливаемой током платиновой проволоочки (также угольной нити) и проволоочки, подвергнутой действию рентгеновских лучей, показал, что соединение водорода с кислородом вызывается здесь не теплотой, как думали, но потоками выделяющихся электронов.

Следствием отсюда и явилось мое предположение, что катализ платиной процесса соединения водорода с кислородом сводится к действию находящихся в ней (вследствие диссоциации ее атомов) свободных электронов. Ультрафиолетовые лучи действуют ускоряюще на катализ платиной некоторых процессов, как показали исследования в моей лаборатории (Р. Корабельник, С. Чрелашвили, Ф. Березовская и другие).

Механизм этого ускорения аналогичен, по моему мнению, получению атомного водорода при помощи сенсibilизированной световой реакции (см. о фотохимии).

В каждый данный момент в поверхностном слое металла существуют одновременно в равновесии друг с другом атомы металла, свободные электроны и ионы.

Представим себе теперь, что тем местом поверхности металла, где находятся адсорбированные атомы его, адсорбирована молекула. Связь между ее атомами ослаблена, но не нарушена. Попадающие в это место ультрафиолетовые лучи приводят в возбужденное состояние атомы платины, — поднимают электрон атома с нормальной на возбужденную орбиту. Этот последний, переходя с возбужденной на нормальную орбиту, передает ударом второго рода (2) избыток своей энергии адсорбированной молекуле и разбивает ее на атомы.

(1) Настоящий раздел написан Л. В. Писаржевским;

(2) См. главу о фотохимии.

Отметим здесь, прежде всего, следующее. *Электрон при переходе с возбужденной на нормальную орбиту передает поглощенную энергию путем удара (второго рода). Это действие мы иначе не можем назвать, как механическим действием электронов металла.*

Это механическое действие несвободных электронов металла. Но ультрафиолетовые лучи могут выбивать электроны из атомов металла, — освобождать их, могут ускорять вырывание, — вылет из металла свободных электронов. Эти последние несомненно смогут также механически передать кинетическую энергию своего движения адсорбированным молекулам и разбить их на атомы.

Это механическое действие свободных электронов металла.

Но катализ идет и при действии одной только платины, только медленнее, чем при комбинированном действии платины с излучением.

Можно ли сделать отсюда вывод, что механическое действие свободных электронов платины на адсорбированные ее поверхностью молекулы имеет место и без действия излучений, только в значительно более слабой степени?

Ответ на этот вопрос надо искать в электронной теории металлов А. Зоммерфельда. Для выяснения поведения свободных электронов металла он прибегнул к методам теории квант в ее новейшей волновой интерпретации, — к волновой механике.

Металл представляет собой решетку положительных ионов, заключающую внутри себя свободно движущиеся электроны, — «электронный газ». «Внутри металла положительно заряженные ионы в среднем, нейтрализуются свободными отрицательно заряженными электронами. При выходе электрона из металлической решетки на него действует притяжение положительных ионов, с наружной стороны уже не нейтрализованных, и выйти удается только тем электронам, скорость коих превосходит ту, которой электрон должен обладать в перпендикулярном к поверхности металла направлении, чтобы пройти через поверхность».

Средняя скорость движения свободных электронов внутри металла, по Зоммерфельду, «имеет порядок величины (смотря по числу свободных электронов в единице объема) около 1000 км/сек». Кинетическая энергия движения в больших калориях, при расчете на граммэлектрон, при такой скорости равна:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{6,06 \times 10^{23} \times 8,98 \times 10^{-28} \times 10^{10}}{2 \times 4,19 \times 10^{10}} = 65 \text{ кал.}$$

Работа вырывания электрона из платины при этих условиях равна 100 кал, причем вышедший на поверхность платины электрон будет обладать кинетической энергией, равной нулю.

Отсюда ясно, что сами по себе будут выходить из решетки платины лишь электроны, скорость которых значительно превосходит среднюю скорость. По Зоммерфельду их будет очень немного. Таким образом, их механическое действие при обыкновенной температуре не приходится принимать в расчет, как один из факторов каталитического действия поверхности металла. Если же какое-либо вещество, как, например, водород, способно проникать внутрь металла, то здесь может иметь место и механическое действие электронов, обладающих внутри металла достаточной кинетической энергией и большой длиной свободного пути (Фаулер, основываясь на волновой механике, доказывает, что электроны свободно движутся через ненарушенную кристаллическую решетку в металле на расстояния, в сотни раз превышающие расстояния между ионами металла).

Надо отметить все же следующее. По теории «электронного газа» Ричардсона средняя скорость движения свободных электронов внутри металла вычислялась равной 118 км в секунду. Зоммерфельд в своей теории дает почти в 10 раз большую среднюю скорость.

Никто не станет утверждать, что этим средняя скорость движения электронов внутри металла раз навсегда установлена. При дальнейшем развитии электронной теории металлов она может оказаться больше. Достаточно ей стать лишь на $25\frac{1}{10}$ больше, чтобы значительная часть электронов оказалась способной выходить на поверхность металла с таким запасом кинетической энергии, которого будет достаточно для того, чтобы механическое действие электронов на адсорби-

рванные поверхностью металла молекулы стало и при обыкновенной температуре одним из факторов его каталитической активности.

В данный же момент мы можем говорить о наличии при обыкновенной температуре и механического действия электронов лишь на проникшие внутрь металла молекулы или атомы катализируемых им веществ.

Когда катализ идет при обыкновенной температуре, на первый план выступает действие электронов катализатора металла (на адсорбированные им молекулы) как электрически заряженных частичек. Если на поверхности металла есть молекулы, с которыми выходящие на поверхность электроны могут легко вступать во взаимодействие, образуя отрицательные ионы, то они будут это делать.

Так, например, при встрече с молекулами O_2 они должны давать ионы O^- (см. ниже).

Молекулы кислорода будут, кроме того, вытягивать из металла и те свободные электроны, которые не в состоянии сами выйти на поверхность.

Зоммерфельд говорит: «в назлектризованной решетке, в которой замкнуты электроны, имеются маленькие отверстия. Если электроны сильно отсасывать снаружи (при помощи электрического поля), то они могут в значительном количестве выходить наружу под совместным действием внешнего отсасывания и внутреннего своего давления».

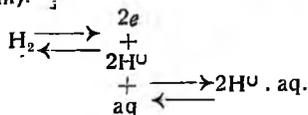
Молекулы кислорода должны, как увидим ниже, «отсасывать» электроны металла.

Действие свободных электронов помогает действие зарядов ионов металла, поляризующее адсорбированные молекулы, оттягивающее электроны этих молекул и способствующее, таким образом, их ионизации.

Сказанное станет понятнее при детальном рассмотрении механизма катализа платиной процесса образования воды.

Недавно Кен показал, что при пропускании тока через насыщенную водородом палладиевую проволоку водород идет к отрицательному полюсу. Это служит прямым доказательством того, что растворенный в палладии (также в платине и других металлах) водород диссоциирован на ионы и электроны: $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$. При пропускании тока через палладиевую проволоку заряженные положительно ионы водорода идут, конечно, к отрицательному полюсу.

Наблюдения Кена подтверждаются фактом существования водородного электрода, т. е. тем, что поглощенный платиной водород дает при опускании в раствор своих ионов разность потенциалов металл—раствор: $H-H^+$ (см. потенциалы металлов и ряд напряжений):



Лучше сказать, что вывод о существовании в металле, поглотившем водород, свободных протонов H^+ , основанный на факте существования водородного электрода, вполне подтверждается опытами Кена.

О. Шмидт целиком сводит этот процесс на действие ионов металла-катализатора, причем приходит к выводу, что процесс идет тем легче, чем меньше радиус и чем больше заряд иона.

Несомненно здесь играют роль и свободные электроны металла-катализатора. Этот процесс должен идти не на поверхности, но внутри металла. Вычисление показывает, что металл является хорошим водородным катализатором, если промежутки ⁽¹⁾ между оболочками его ионов достаточно велики, чтобы дать возмож-

⁽¹⁾ Промежутки между оболочками ионов металла можно вычислить, зная расстояние между центрами ионов в металле и их радиусы, которыми они обладают в кристаллических решетках их солей.

ность молекулам водорода проникнуть внутрь металла. У тех металлов, которые являются хорошими водородными катализаторами, промежутки между оболочками ионов достигают 1,25 — 1,4 ангстрем. По модели Бора расстояние между электронами в молекуле водорода равно 1,01 ангстрем, расстояние между протонами 0,58 ангстрем. По моменту инерции расстояние между протонами 0,47—0,49 ангстрем.

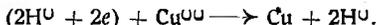
Отсюда вывод, что молекулы водорода и его атомы смогут проникнуть внутрь металлов — хороших водородных катализаторов.

Очевидно, существует связь между способностью металла быть водородным катализатором и возможностью для молекул и атомов водорода проникнуть внутрь кристаллической решетки металла.

Отсюда естественное заключение, что, если не распадение молекул водорода на атомы, то диссоциация последних на ионы и электроны происходит не на поверхности металла, но внутри его кристаллической решетки.

Образовавшиеся внутри металла подвижные протоны H^+ , так же как и свободные электроны, легко выходят на поверхность и легко могут вступать там во взаимодействие. Несомненно, что способность атомов водорода к реакциям должна в значительной мере усилиться, когда они действуют в виде отдельных протонов и электронов: $(H^+ + e)$.

Этим и объясняется большая химическая активность водорода, адсорбированного металлом. При опускании насыщенной водородом платиновой (еще лучше палладиевой) пластинки в раствор ионов меди происходит вытеснение меди водородом из раствора:

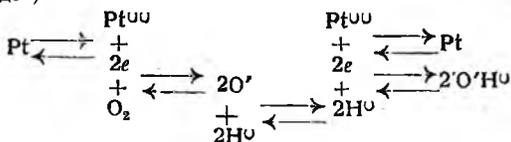


Нет, следовательно, необходимости принимать образование поверхностных соединений атомов водорода с металлом-катализатором, облегчающих взаимодействия водорода на поверхности катализатора. Свободные протоны, отдельно и вместе со свободными электронами, гораздо легче должны вступать в реакции, чем связанные хотя бы и в виде непрочных поверхностных соединений атомы водорода. Это подтверждают наблюдения, что образование гидрида платины PtH_2 на ее поверхности уменьшает ее каталитическую активность при катализе гремучего газа.

Что же касается адсорбированных молекул кислорода, то они, вероятно, образуют поверхностные соединения с платиной.

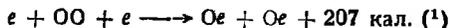
Во всяком случае, они должны прежде всего при соприкосновении с катализатором превратиться в O^- -ионы.

Это вытекает уже из факта существования кислородного электрода (см. потенциалы металлоидов):

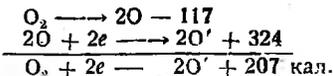


Это образование кислородного электрода состоит прежде всего в образовании отрицательных ионов кислорода O^- , которые, так или иначе, могут получить свои электроны, в конечном счете, только от платины.

Представим себе, что вышедшие на поверхность платины свободные электроны (см. выше) встречаются с адсорбированными молекулами кислорода. Взаимодействие этих свободных электронов с молекулами кислорода принадлежит к типу неинертных реакций. В самом деле, изобразим этот процесс так:



(1) Тепловой эффект этого процесса вычисляется так:]



Это, явно, реакция типа: $A + BC + D \longrightarrow AB + CD + Q$, типа процессов, активация которых равна нулю и которые, поэтому, должны легко идти сами по себе.

Так как при адсорбции связь между атомами кислорода в его молекуле должна быть значительно ослаблена, то выделение энергии должно быть еще более 207 кал.

Получаемая при этих подсчетах очень большая величина выделяемой энергии указывает на то, что молекулы кислорода должны вытягивать изнутри металла и те его свободные электроны, которые не в состоянии самостоятельно выйти на поверхность.

Образовавшиеся указанным путем O' -ионы могут дать с Pt^{00} -ионами поверхностные соединения. Причем эти поверхностные соединения должны быть непрочны. O' -ионы будут вести себя, вероятно, так, как по дипольной теории адсорбции ведут себя адсорбированные молекулы: они образуют «газ двух измерений» (см. выше) и будут, колеблясь перпендикулярно к поверхности платины, двигаться беспорядочно вдоль ее, встречаясь и отталкиваясь друг от друга. Таково, по всей вероятности, должно быть поверхностное соединение платины с адсорбированным ею кислородом. Оно происходит за счет валентных сил, но не представляет собою окисла платины, — ее твердой кристаллической решетки. Есть такие случаи, когда образуется и последняя. Тогда сейчас же прекращается катализ платиной гремучей смеси ($H_2 + O_2$). Отсюда ясно, что если существуют и образуются во время катализа поверхностные соединения платины с кислородом, то каковы бы они ни были, — они, во всяком случае, не являются обычными окислами платины.

Адсорбированный кислород при откачивании насосом, даже при 350°, практически не удаляется с поверхности платины, водород же легко уходит уже при 250°.

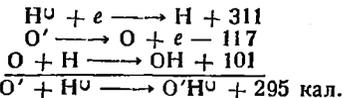
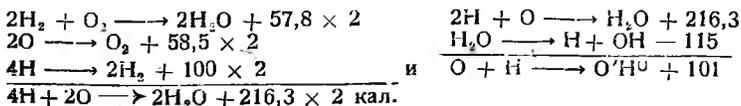
Этим подтверждается предположение о существовании поверхностных соединений платины с кислородом и отсутствие подобных соединений для водорода.

Блуждающие по поверхности платины O' -ионы (удерживаемые на ней зарядами Pt^{00}) должны легко соединяться с выходящими на поверхность H^0 -ионами, так как: $O' + H^0 \longrightarrow O'H^0 + 295$ кал⁽¹⁾ типа реакции без активации, и мы знаем, что водород в виде отдельных атомов восстанавливает при обыкновенной температуре даже настоящие окислы таких металлов, как медь, причем атомы водорода отдают свои электроны ионам металла окиси. Тем более легко они это делают, находясь в состоянии уже отделенных друг от друга протонов и электронов и притом действуя не на обычный окисел, но на значительно менее прочное поверхностное соединение да еще такого металла, как платина:



Дальнейшей стадией катализа может быть спаривание соединившегося с ионом платины электрона с оставшимся еще неспаренным электроном O' -иона, так как отрицательный заряд последнего нейтрализован теперь соединившимся с ним H^0 -ионом.⁽²⁾ Полученный при этом $e + O'H^0 \longrightarrow O'H^0$ гидроксил-ион

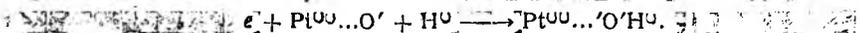
(1) Этот тепловой эффект вычисляется так:



(2) $O + e \longrightarrow O' + 162$, $O' + e \longrightarrow O'' - 204$ кал. Очевидно, здесь нужна работа в 204 кал из-за отталкивательной силы воле присоединенного электрона. Соединение же O' -иона с H^0 -ионом нейтрализует отталкивательную силу электрона O' -иона. И действительно:

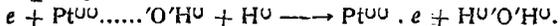


остается, естественно, соединенным в поверхностное соединение $Pt^{00}...O'H^{00}$ с ионом платины. Таким образом процесс взаимодействия O' -ионов с H^0 и e сведется к последовательному их соединению сначала с H^0 , потом с e , что они проделают, не отрываясь от поверхности катализатора:



при чем получается поверхностное соединение платины с $O'H^0$ -ионами.

Теперь последним остается только соединиться с H^0 -ионами, чтобы получились молекулы воды. Представим себе этот процесс в виде одновременного действия H^0 и e , т.е. процесса восстановления:



Он должен, как процесс восстановления ($H^0 + e$) поверхностного соединения платины $Pt^{00}...O'H^0$, идти вполне легко (см. выше).

Итак, по только что приведенной схеме катализа платиной гремучего газа катализатор разлагает адсорбированные молекулы водорода, в конечном счете, на протоны и электроны, молекулы же кислорода превращает в O' -ионы, которые образуют поверхностное соединение с платиной: $Pt^{00}...O'$. Это соединение, присоединяя к O' -ионам H^0 и e , легко переходит в поверхностное соединение: $Pt^{00}...O'H^0$, которое с H^0 и e дает молекулы воды.

Во всяком случае разложение катализатором платиной молекул водорода на протоны и электроны следует считать доказанным на опыте. Точно также можно считать установленным образование O' -ионов действием свободных электронов платины на молекулы кислорода. Образование же поверхностного соединения $Pt^{00}...O'$, где O' -ионы блуждают по поверхности платины, но не образуют кристаллической решетки с ионами платины, является вполне вероятным.

Действие катализатора-платины на молекулы кислорода доказывает, что свободные электроны металла-катализатора принимают серьезное участие в катализе. Действие же платины на адсорбированные молекулы водорода показывает, что не все участвующие в катализируемой реакции вещества непременно реагируют по схеме Полаanyi при посредстве своих промежуточных поверхностных соединений с катализатором-металлом.

В момент образования на поверхности платины гидроксидов $O'H^0$ они, возможно, соединяются друг с другом, образуя молекулы H_2O_2 :



тепловой эффект последнего процесса расчислен следующим образом. По К. Фаянсу гидроксил $O'H^0$ — аналог атома фтора — псевдоатом. В гидроксиле, как и в атоме фтора, 9 электронов и 9 положительных зарядов: 8 — ядра кислорода и 1 — присоединенного протона. Последний, по всей вероятности, находится внутри электронной оболочки иона кислорода, во всяком случае тесно с последним связан. Поэтому гидроксил (не гидроксил-ион) должен быть похож на атом фтора. По моему мнению, этот псевдоатом должен быть по своим свойствам средним арифметическим между атомами фтора и хлора, по крайней мере в отношении своего средства к электрону; Гольдшмидт дает для радиусов ионов фтора, гидроксила и хлора величины: 1,33; 1,4—1,5; 1,81 ангстрем. Радиус иона гидроксила является средним арифметическим из величин радиусов фтора и хлора. Средство хлора к электрону равно 89, средство фтора — 100 (см. при галондах). Отсюда средство гидроксила к электрону равно:

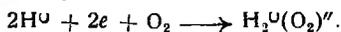
$$E_{OH} = \frac{100 + 89}{2} = 94,5 \text{ кал.}$$

(1) Тепловой эффект соединения гидроксидов в молекулы перекиси водорода расчисляется так:

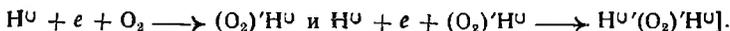
$H_2O_2 \text{ аq} \longrightarrow H_2O_{\text{жидк.}} + O - 35,5$	$H_2O_2 \text{ газ} \longrightarrow H_2O \text{ газ} + O - 34$
$H_2O_{\text{жидк.}} + \text{aq} \longrightarrow H_2O \text{ аq} + 0,5$	$2H + O \longrightarrow H_2O + 216$
$H_2O_{\text{газ}} \longrightarrow H_2O_{\text{жидк.}} + 11,6$	$и \quad 2H_2O \longrightarrow 2H + 2OH - 230$
$H_2O_{\text{жидк.}} \longrightarrow H_2O_{\text{газ}} - 10,6$	$H_2O_{\text{газ}} \longrightarrow 2OH_{\text{газ}} - 48 \text{ кал.}$
$H_2O_{\text{газ}} \longrightarrow H_2O_{\text{газ}} + O - 34$	

которые тут же быстро разлагаются на воду и кислород (платина катализирует перекись водорода).

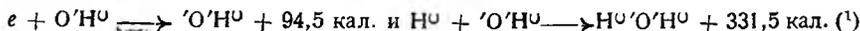
Быть может, вообще катализ гремучего газа идет через образование перекиси водорода? Мы знаем ведь, что водород в виде отдельных атомов легко реагирует с молекулами кислорода, образуя молекулы перекиси водорода с последующим их разложением на молекулы воды и кислорода. Тем более, казалось бы, водород в виде отдельных протонов и электронов должен взаимодействовать с молекулами кислорода, давая молекулы H_2O_2 :



Если насытить платину сначала водородом, а затем уже привести ее в соприкосновение с кислородом, то здесь может пойти такой процесс. Молекулы кислорода, не успев превратиться в O^{\cup} -ионы, непосредственно соединяются с протонами и электронами в молекулы перекиси водорода [конечно в несколько стадий, например:



Если сначала поместить платину в атмосферу кислорода, то пойдет процесс образования O^{\cup} -ионов, поверхностного их соединения с платиной и т. д. (см. выше). И энергетика процессов:



говорит в пользу того, что катализ идет главным образом путем этих стадий и лишь в небольшой степени может идти в направлении:



Если же образовавшиеся гидроксилы $O^{\cup}H^{\cup}$ тут же переходят в поверхностные соединения $Pt^{\cup} \dots O^{\cup}H^{\cup}$, не успев оторваться (см. выше) от ионов платины, то ход катализа через H_2O_2 совершенно исключается, так как образовавшиеся гидроксильные ионы $O^{\cup}H^{\cup}$ не могут соединиться в молекулы перекиси водорода: для этого нужны нейтральные гидроксилы.

Если поместить платину сразу в смесь водорода с кислородом, то процесс катализа пойдет, очевидно, через все описанные выше стадии. Через поверхностные кислородные соединения платины с O^{\cup} -ионами и путем непосредственного соединения адсорбирующихся молекул кислорода с протонами и электронами в молекулы перекиси водорода с последующим их разложением на молекулы воды и кислорода.

Так еще раз доказывается, что и здесь процесс катализа не должен идти обязательно через промежуточные поверхностные соединения, как этого требует схема Поланы.

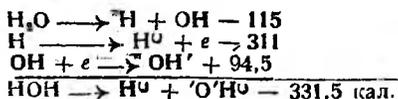
Опыты моей лаборатории (М. Поляков) показали, что активированный палладием (см. выше) водород сохраняет свою активность на значительном расстоянии от катализатора.

Отсюда вывод, что катализ может и должен идти не только на поверхности катализатора, но и вдали от него, в самом объеме газовой смеси — при помощи активированных катализатором газов; так, например, при катализе смеси водорода с кислородом активированный катализатором водород будет сам служить катализатором.

Катализатор действует здесь через посредство активированных им газов.

Опыты моей лаборатории привели также к выводу, что катализ, как результат адсорбции и действия свободных электронов металла-катализатора, а также и окисла-катализатора, не ограничивается только областью реакций в газовых

(1) Тепловой эффект этого процесса вычисляется так:



смесях. Механизм катализа окислами металлов и металлами в расплавленной среде (катализ бертолетовой соли) аналогичен механизму его в газовой смеси.

Изучение катализа металлами и окислами металлов бертолетовой соли (М. Бельский и М. Поляков) дало мне право утверждать, что передвижение свободных электронов металла, а также и окисла-катализатора, должно индуцировать в молекулах катализируемого вещества внутримолекулярные токи, — внутримолекулярные переходы электронов. Первой стадией разложения бертолетовой соли является процесс перехода электронов от отрицательных ионов кислорода к положительному иону хлора. Причиной разложения является то или иное нарушение равновесия электронов молекул этой соли.

Вряд ли это электронное равновесие может быть нарушено непосредственными ударами свободных электронов катализатора. Предположение об индуцированном переходе электронов в молекулах соли кажется мне более вероятным.

Такое индуцированное распадение молекулы бертолетовой соли должно вызвать указанные выше переходы электронов в соседних молекулах и т. д. Таким образом, сами молекулы соли могут стать катализаторами под влиянием движений электронов катализирующего их вещества, вызывающего в них внутримолекулярные переходы электронов, их разрушающие и в свою очередь вызывающие те же явления в соседних молекулах. Молекулы соли являются здесь передатчиками катализирующего действия катализатора.

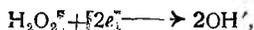
Кроме того, адсорбированные катализатором газы активируются им, отчасти даже ионизируются. При нагревании они выделяются из катализатора активированными и действуют на молекулы бертолетовой соли, передавая им энергию и этим нарушая в них электронное равновесие.

Что касается перекиси водорода, то здесь давно принята была большинством схема катализа через образование нестойких промежуточных окислов катализатора. Перекись водорода дает с платиной воду и окисел платины, который затем сейчас же разлагается, выделяя кислород, и т. д.

Однако опыты Бредига и Аллолио показали, что отдельно приготовленная окись платины очень слабо катализирует перекись водорода. Можно, конечно, было бы сказать, что здесь образуется, по схеме Поляни, прочное поверхностное соединение платины с кислородом. Мы видели, что это соединение получается путем взаимодействия электронов платины с кислородом с образованием O^{\ominus} -ионов. Если сделать платиновую пластинку анодом при электролизе серной кислоты, то на ней выделяются атомы кислорода. По прекращении электролиза такая пластинка несомненно содержит кислород в виде поверхностного соединения $Pt^{IV}...O^{\ominus}$. Между тем она гораздо хуже катализирует перекись водорода, чем ненасыщенная кислородом.

Повидимому, механизм катализа платиной перекиси водорода должен быть иным. Не надо забывать, что платина, погруженная в раствор перекиси водорода, посылает в раствор свои ионы. Она окружена сольватами своих ионов. Молекулы перекиси водорода встречаются прежде всего с этой оградой ионов платины (см. об осмотической теории гальванического тока).

По теории В. А. Ройтера, на активных участках платины идет процесс:

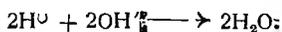


на неактивных;



Процесс на неактивных участках облегчает выход электронов на активных точках.

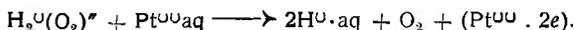
Образовавшиеся при указанных процессах H^{\oplus} и OH^{\ominus} -ионы соединяются между собою, образуя молекулы воды: ⁽¹⁾



Эта теория хорошо подтверждается целым рядом факторов, найденных прежними исследователями, и работами В. А. Ройтера с учениками.

⁽¹⁾ В. А. Ройтер, Механизм катализа перекиси водорода платиной, «Журнал физической химии», т. IV, вып. 4 (1933 г.), стр. 457.

Сольваты ионов платины, вероятно, принимают здесь участие, отнимая на неактивных участках электроны от молекул перекиси водорода:



При этом ионы платины садятся на пластинку платины катализатора в виде атомов, а ионы H^{O} перекиси водорода переходят в раствор в виде сольватов ионов, вероятно, в виде ионов гидроксония $\text{H}^{\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{O}^+}$ (или $\text{H}_3^{\text{O}}\text{O}^+$).

На активных центрах платины, — ребрах, остриях — скопляются подвижные отрицательные заряды — свободные электроны платины. Здесь, поэтому, ионы платины не идут в раствор. На неактивных же местах платины (вследствие скопления электронов на активных) образуется недостаточное количество электронов, и здесь поэтому ионы платины легко (по сравнению с активными центрами) идут в раствор в виде сольватов $\text{Pt}^{\text{II}} \cdot \text{aq}$. А потому здесь именно молекулы H_2O_2 и отдают свои электроны платине.

В платине образуется избыток электронов, что способствует выходу их на активных центрах, где и происходит процесс соединения их с атомами кислорода (см. выше) и образование, в конечном счете, $\text{O}^-\text{H}^{\text{O}}\text{aq}$.

Дальнейший процесс: $\text{H}^{\text{O}}\text{aq} + \text{O}^-\text{H}^{\text{O}}\text{aq} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ведет вновь к выходу на неактивных местах ионов платины в раствор, к отнятию ими вновь от новых молекул H_2O_2 их электронов, к выходу электронов с активных центров и образованию с H_2O_2 , в конечном счете, $\text{O}^-\text{H}^{\text{O}}\text{aq}$ и т. д.

Катализатор - платина играет здесь своеобразную роль передатчика электронов от молекул H_2O_2 , находящихся на неактивных участках, молекулам H_2O_2 , притянутым активными центрами. В самом катализаторе все время идут потоки электронов от неактивных участков к активным центрам.

Возможно, что и при катализе платиной процесса $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ и других газовых реакций она играет такую же роль.

Надо поставить на очередь вопрос еще об одном возможном факторе каталитической активности некоторых металлов. Именно о возможности каталитического действия процессов «электронной изомеризации». Этот вопрос должен быть поставлен на очередь при обсуждении особенностей каталитической активности металлов.

С. Мейер, изучая магнитную восприимчивость редких земель, пришел к заключению о существовании, как он их назвал, «изотопов высшего порядка», отличающихся друг от друга различным расположением электронов при одинаковом общем числе последних и одном и том же атомном ядре.

В. Свинне предложил назвать их «электронными изомерами». Он считает, что электронная изомерия существует в группе железа, вообще в восьмой группе и вообще у элементов с «промежуточными», находящимися еще в стадии завершения, — недостроенными группами электронов (см. общую характеристику VIII группы). Отмечая поразительный, установленный Герлахом, факт отсутствия магнитного момента у газообразных атомов железа в противоположность ферро- и парамагнетизму металлического железа, Свинне считает это классическим случаем электронной изомерии элементов, зависящей от различного распределения по группам валентных электронов. Он указывает, что не только магнитные, но и другие свойства электронных изомеров могут и должны быть различны. Элементы с недостроенными группами электронов, говорит он, являются теми, в среде которых находятся наилучшие катализаторы. В то же время это элементы с парамагнитными ионами и способные к пассивированию (см. при железе). Все это связано с наличием электронной изомерии.

Представления Р. Свинне можно развить следующим образом.

Представим себе кристалл, например, железа. Под влиянием тех или иных факторов некоторые из его атомов могут превратиться в свои электронные изомеры. В атоме железа $10|2, 6, 6|2$ только два настоящих валентных электрона. Играть роль валентных могут также еще 6 настоящих промежуточной группы. Представим себе, что в атоме произошла перегруппировка валентных электронов и электронов промежуточной группы. Новые группировки этих электронов настолько прочны, что электроны их не могут отделяться от атома в таких случаях, в которых валентные электроны это обычно делают.

Периодическая система химических элементов (на 1933 г. по данным Интернациональной комиссии по атомным весам)

$$\ominus = 5,5 \cdot 10^{-4} \oplus = 1,0078$$

Периоды	Группа I		Группа II		Группа III		Группа IV		Группа V		Группа VI		Группа VII		Группа VIII	Группа 0		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b				
I	1 H 1,0078															2 He 4,002		
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02			6 C 12,000	7 N 14,008					8 O 16,000	9 F 19,00				10 Ne 20,183		
III	11 Na 22,997	12 Mg 21,32	13 Al 26,97		14 Si 28,06	15 P 31,02					16 S 32,06	17 Cl 35,457				18 Ar 39,944		
IV	19 K* 39,10 29 Cu 63,57	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,93	34 Se 79,2	35 Br 79,916	36 Kr 83,7
V	37 Rb 85,44 47 Ag 107,880	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 93,3	42 Mo 96,0	43 Mn 95,94	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	47 Ag 107,880	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,5	53 I 126,932	54 X 131,3
VI	55 Cs 132,81 79 Au 197,2	56 Ba 137,36	57-71 Редкие земли*	72 Hf 178,6	73 Ta 181,4	74 W 184,0	75 Re 186,31	76 Os 190,8	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,22	83 Bi 209,00	84 Po —	85 At —	86 Em 222
VII	87— —	88 Ra 225,97	89 Ac —	90 Th 232,12	91 Pa —	92 U 238,14												
VI 57-71	57 La 138,90	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm —	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 163,5	68 Er 167,64	69 Tm 169,4	70 Yb 173,5	71 Lu 175,0			

* Редкие земли

Тогда получится атом, не способный к диссоциации на ионы и электроны. Назовем такой электронный изомер пассивным. Если атомы поверхностных слоев железной пластинки стали пассивными изомерами, то при опускании ее в воду или нормальный раствор соли железа она не пошлет своих ионов в раствор или будет посылать с большим трудом, так как на ее поверхности теперь нет диссоциации на ионы и электроны. При опускании ее в раствор медного купороса железо не будет выделять медь, так как на поверхности из-за отсутствия диссоциации нет свободных электронов и ионов. Поэтому процесс соединения электронов с ионами меди и процесс перехода ионов железа в раствор не будет иметь места. Одним словом, железо запассивировалось. Если в катализе принимают участие свободные электроны металла, то железо в таком состоянии не должно быть хорошим катализатором, так как в поверхностных слоях нет свободных электронов. Если считать, что внутренние свободные электроны могут вырываться на поверхность и действовать каталитически, то все же каталитическая способность будет ослаблена. Если под влиянием тех или иных агентов произойдет опять превращение в обычные, диссоциирующие, активные атомы, то усилятся и каталитическая способность.

Следует думать, что на поверхности металла, атомам которого присуща электронная изомерия, все время происходит взаимное превращение друг в друга активных и пассивных электронных изомеров, ведущее к состоянию подвижного равновесия между ними.

Это значит, что при данных условиях, в каждый данный момент на данном куске поверхности, находится определенное число активных и пассивных (в том смысле, как только что указано) атомов. Активные атомы и будут катализирующими центрами.

От увеличения их числа зависит увеличение каталитической активности металла. Сам постоянно возрастающий на поверхности металла процесс перехода этих изомеров друг в друга, — переходов, сопровождающихся переходами электронов с одной орбиты на другую, — должен служить фактором каталитического действия. При таких переходах должна передаваться энергия катализируемым молекулам, как при ударах второго рода. Затем, такие переходы могут индуцировать в молекулах катализируемого вещества внутримолекулярные переходы электронов, ведущие к разрушению этих молекул (см. выше).

Ион, как и атом, может также электронно изомеризоваться. Так, например ион двувалентной платины, способный сравнительно легко отделять еще два валентных электрона, может путем электронной изомеризации превратиться в ион, не отделяющий больше электронов, т. е. в ион с более прочной промежуточной группой электронов, или, наоборот, может превратиться в ион с менее прочной группировкой этих электронов.

Электронная изомерия встречается и у многовалентных положительных ионов, входящих в состав сложных анионов, например, у ионов вольфрама и хрома, входящих в состав WO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов.

Изучение возможности связи между каталитической активностью металла и существованием у его атомов недоростроенных групп электронов должно быть поставлено на очередь. Есть еще теория катализа, которая в основу каталитических явлений кладет действие излучений, пронизывающих пространство (Ж. Перрэн и В. Льюис). По этой теории роль катализатора заключается в увеличении плотности излучения такого вида, кванты которого поглощались бы взаимодействующими веществами, вызывая увеличение скорости реакции.

Сказанного в этом очерке достаточно для представления о современных теориях катализа и о путях, по которым идет здесь научная мысль в своем стремлении понять сущность каталитических процессов.

11/11/26

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

сокращения: *к.*—кислота, *пол.*—получение, *прм.*—применение, *с.*—соль, *св.*—свойства, *соед.*—соединение, *физ.*—физический, *хим.*—химический.

- Авогадро-Ампера правило—51.
 » » число—55.
 Автокатализ—532.
 Адсорбция—432, 534.
 Азот—391.
 » бобовые раст.—392.
 » в воздухе—391, 393.
 » галогидные соед.—402.
 » двуокись пол., св.—404.
 » закись, молекул.-ион—404.
 » закись пол., св., строение—404.
 » к.—402.
 » круговорот в природе—412.
 » нахождение в природе—391.
 » окислы—403.
 » окись пол., св.—404.
 » пятиокись пол., св.—405.
 » трехокись пол., св.—405.
 » физ. св.—391—392.
 » хим. св.—391—392.
 Азотистая к.—411.
 » с., пол., св.—411.
 Азотистоводородная к.—402.
 Азотная к. «дымящая»—409.
 » » пол. из селитры—409.
 » » из азота воздуха—410.
 » » из аммиака—410.
 » » физ. св.—405.
 » » хим. св.—406.
 Азотноазотистая к., пол., св.—412.
 Азурит—310.
 Аккумуляторы свинцовые—463.
 Активные молекулы—527.
 » центры—537.
 Алебастр—356.
 Аллотропия—134.
 » углерода—135.
 Азмаз местонахождение—430.
 » пол., св.—431.
 Альфа-частица—36.
 Алюминий ацетат—385.
 » карбид—385.
 » металл., пол.—381, 382.
 » нитрид—385, 397.
 » окись см. Глинозем.
 » отнош. к к. и щелоч.—383, 384.
 Алюминий применение—282.
 » с. серной к., применение—373.
 » сплавы—382.
 » сульфат—384.
 Алюминиевые бронзы—383.
 » квасцы—385.
 Алюминотермия—384.
 Альбит—455.
 Амальгамы щелоч. металл.—242.
 Амид натрия—401.
 Аммиак, нахождение в природе—397.
 » пол.—397.
 » физ. св.—398.
 » хим. св.—399, 401.
 Аммиачная вода—397.
 Аммоний гидроокись св.—399.
 » ион—399.
 » перекись—401.
 » соли—400.
 » строение—125.
 » энергет. расч.—126.
 Аммонийномагниеая с. фосфорн. к.—417.
 Анализ объемный—117.
 » титровальный—117.
 Ангидрид азотистой к. см. Трехокись азота.
 Ангидрид азотной к. см. Пятиокись азота.
 Ангидрит—356.
 Ангидрохлориды смешанные—345.
 Англезит—458.
 Анортит—455.
 Антрацит—433.
 Апатит—413.
 Арагонит—341.
 Аргон—395.
 Аррениус С., теория электролит. диссоциации—81.
 Аррениус, энергия активации—527.
 Асбест—364, 455.
 Ассоциация солей—79.
 Астон—237.
 Атом абсолютный вес—55.
 » модель—251.
 » строение понятие—35, 36.

Атомный вес, определение—53.
» » относительный—53.
» » по Дюлонгу и Пти,
спектры масс—234, 236.
Атомный объем—232.
» объем табл.—269.
Атомы—31.
» диаметры—252.
» разложение—35.
» схемы строения—44.
» теплоемкость—234.
Аустенит—484.
Ацетилен—135, 441.
Бальмера серия—255.
Барий—348.
Барий общ. характер. и ср. табл. 348.
» перв. подгр. второй гр.—348.
Белая магнезия—265.
Беление, жавелевая вода, хлорноватистая к.—198, 202.
Белильная известь пол., св.—202.
Бериллаты—364.
Бериллий пол., св.—364.
Берлинская лазурь—490.
Бертолетова соль пол., св.—98.
Бессемер *см.* Сталь.
Биллитер—242.
Бирюза—381.
Благородные газы—395.
Боксит—381.
Болотная руда—492.
Болотный газ—439.
Бор аморфный—376.
» ангидрид—376, 380.
» галогидн. соед.—379.
» действ. к. и щелоч.—376.
» кислоты—379.
» кристаллич.—377.
» пол.—376.
» соед. с азотом—376.
» соли—379.
» физ. св.—376
» хим. св.—377.
Бор Н.—250.
» » постулаты—251, 252, 253.
» » табл.—284.
Борная к. пол., прм., св.—379, 380.
Борнотрокопальцит—376.
Бороводороды пол., св., строение—377.
Браунит—472.
Бром ф. св.—187.
» х. св.—190.
Бромистый водород пол., св.—192.
Бромоватая к. пол., св.—204.
Бронза *см.* Алюминий и Медь.
Броуновское движение—509.
Бунзен—247.
Бура пол., прм., св.—380.
Бурый железняк—492.
Бурый уголь—433.

Бэта-частица—36.
Бюретка—115.
Валентность благородных газы—44.
» и непарные электроны—71.
» неполярная—74.
» определ. с атомной точки зрения—48.
» отрицательная—47.
» положительная—47.
» полярная положительная—72.
» полярная отрицательная—72.
Ванадий—425.
Вант-Гоф—437.
Введение—10.
Веркблей—309.
Вермилльон—371.
Вернадский *см.* Каолин.
Веселящий газ *см.* Закись азота.
Вещества определ.—11.
» газообразные—31.
» жидкие—31.
» простые—16.
» сложные—16.
» твердые—31.
Висмут комплексн. соед.—425.
» мета-висмутовая к.—422.
» окислы—422.
» пол.—421.
» сульфосоед.—425.
Висмутистый водород—422.
Висмутовый блеск—421.
Вода дистиллированная—155.
» жесткая—155, 354.
» как растворитель—164.
» кипение—137.
» кристаллизационная—161.
» мягкая—354.
» образование—32, 297.
» полярность молекулы—66, 297.
» скрытая теплота испарения—158.
» «тяжелая»—293.
» упругость пара—157.
» физ. св.—156.
» форма—297.
» электр. момент—297.
» электролиз—15.
Водород атомный пол., св.—76.
» поглощение металлами—78, 506.
» поглощение палладием—78, 506.
» пол., св.—24, 25, 75.
» физ. св.—24, 95.
» хим. св.—25, 26.
Водорода изотоп (с массой 2)—292.
Водяной газ—444.
Воздух жидкий—394.

Вольфрам—472.
» карбид—474.
» металлургия—474.
» сталь—474.
Вольфрамит—474.
Восстановление с электронно-ионной точки зрения—89.
Восьмая группа общ. характ.—477.
» схема строения атомов—477.
» ср. табл.—499.
Вторая группа первая подгр. общ. характер.—347.
Вторая гр. первая подгр. ср. табл.—348, 359.
Выветривание кристаллогидратов—163.
Габер см. Получение аммиака.
Газы благородные—395.
Галлий—372, 373.
Галоидоводороды к. сила—191.
» получение—192.
» разложение—180.
» разрыв на газ. ионы—180.
» растворитель и диссоц.—191
Галоиды дейст. на воду—179, 199.
» дипольные моменты—188.
» кислородн. соед. 184, 196, 197.
» к-ты—197, 201, 203, 204.
» к-т окислит. св. — 201, 203, 204.
» к-т сила—201.
» к-т способы пол.—192.
» комплексн. соед.—188.
» отнош. к водороду—178, 189.
» отнош. к металлам—190.
» отнош. к металлоидам—189.
» пол. действии друг на друга—184.
» пол. химич. способом—184.
» пол. электролизом—182.
» соед. между собой—182.
» соед. с кислородом—181.
» соли распространение—186.
» ср. табл.—177.
Гарниерит—497.
Гарт—460.
Гальванический элемент—86, 218.
Гашение извести—354.
Гелий возбужденный—396.
» молекулы—396.
» применение—396.
» свойства—396.
Гематит—492.
Генераторный газ—444.
Германий—456, 458.
Гетерогенный катализ—526, 533.
Гибсит—381.

» строение—401.
Гидрат окиси металла определ.—63.
Гидратация ионов галоидов—180.
Гидраты ионов—79.
Гидриды щелочных металл.—240.
Гидроксил определ.—297.
Гидроксилламин пол.—402.
» св.—402.
» строение—402.
Гидроксониевая с.—128.
Гидроксоний ион—128.
Гидролиз солей—89.
Гипс—356.
Главное квантовое число—257, 278.
Глазурь см. Буря.
Глет—462.
Глинозем—384.
Гомогенный катализ—526, 529.
Горение—18.
Горный хрусталь—451.
Горькая соль—364.
Грамм-атом—54.
Грамм-ион—54.
Грамммолекула объем—54.
» определение—54.
» осмотич. давление—167.
Граница серии—255.
Графит св.—430.
» строение—431.
Гремучий газ, пол., св.—26, 505.
» катализ—30.
Дальтон—59.
Двойная связь—441.
Двойной электрический слой—211, 519.
Двойные и комплексные соли—121.
» соли—130.
Двуокись углерода—136.
» хлора—197, 203.
Дельтаметалл—311.
Демокрит—31.
Деформация—293.
» и соединения ртути—370.
» и упрочнение—298.
» и цвет—293.
» коэффициент—294.
» электронных оболочек—293.
Действие света на соед. ртути—372.
Джибс см. Правило фаз.
Диаспор—381.
Диполи электрические—69, 138.
Дипольная теория Дзбая—533.
Дипольный момент двуокиси углерода—139.
Дипольные моменты вычисление—59, 139.
» галоидов—188.

Дипольные моменты неполярных молекул—138.

Дипольные моменты метилового спирта—139.

» » связей вычисление—138.

» » хлористого метила—139.

Дисперсные системы, табл.—507, 512.

Диссоциация атомов металла—42.

» комплексов сольватов ионов—81.

Диссоциация на ионы кислот, оснований, солей—81.

Дистилляция паров воды—153.

Дистилляция воды—155.

«Дозволенная» орбита—251.

Доломит—364.

Домна—494.

Древесный уголь—432.

Дуралюминий—364, 383.

Дюлонга и Пти закон—234.

Жавелева вода пол., св.—198.

Железистая к.—481.

Железистосинеродистоводородная к., с.—481.

Железная к., с.—482, 491.

Железный купорос—490.

Железо гидрат закиси—481.

» гидрат окиси—481.

» действие на к.—487.

» диаграмма состояния сплавов—484.

» закись—481, 489.

» карбид—484.

» кобальт, никель ср. х-ракт.—480.

» модификации—483.

» местонахождение в природе—492.

» окисление—487, 488.

» окись—490.

» окись модификации—490.

» пол.—492, 493.

» процесс в домне—494.

» технич. и его металлургия—492.

» химич. чистое пол.—483.

Железосинеродистоводородная к.—481.

» с. дивалентного железа—489.

» с. трехвалентного железа—490.

Железные квасцы—489.

Желтая кровяная с.—490.

Жесткая вода—354.

Жесткость воды временная—354.

» воды постоянная—354.

Жесть—459.

Женная известь пол., св.—353.

Женная магнезия пол., св., при-мен.—365.

Женные квасцы см. Квасцы при алюминии.

Закалка—486.

Закон Дюлонга и Пти—234.

» кратных отношений—58.

» постоянства состава—58.

» сохранения материи—19.

» сохранения энергии—28.

» Фардея электронно-ион. т. зр.—95.

Заряд ядра определ.—36.

» ядра эффективный—283.

Зигмонди—511.

Золото галоидн. соед. одно-, дву- и трехвалентн.—306, 308.

Золото гидрат закиси, окиси—303, 304.

» закись—304.

» комплексн. соед.—304

» местонахождение в природе—308.

» окись трехвалентн.—305.

» пол.—309.

» растворение в к.—303.

Известка—354.

Известковая вода—355.

Известковое молоко—355.

Известняк—353.

Известь белильная см. Белильная известь

Известь жженная см. Жжен. известь.

Изомерия—436.

Изомеры физ.—437.

Изоморфизм—209, 227.

Изотопия—288.

Изумруд—364.

Инвариантная система см. Правило фаз.

Индий—372, 373.

Инертная реакция—528.

Иод диссоц. паров—188.

» катионы—191.

» комплексные соед.—188.

» пол. из водорослей—185.

» пол. из иодноватой соли—185.

» пол. трехвалентным железом—185.

» окислы—205.

» раствор. в раствор. с.—188.

» физ. св.—188.

» четырехокись—201.

Иода молекулы в растворе дивалентн.—188

Иодистый водород окисляемость—195.

» » хим. св.—195.

Иодноватая к. св.—204.

Иодноватый натрий см. Пол. иода.

Ион аммония—125.

» водорода работа отрыва—206.

» гидроксила работа отрыва—206.

» гидроксония—128.

Ион определение—39.
» отрицательный—39.
» положительный—39.
Ионизация работа—253.
Ионная теория —78.
Ионные уравнения—83.
Ионов радиусы эффективные—233.
Ионы галондов работа отрыва элект-
ронов—178.
Ионы галондов работа гидра-
тации—180.
» гидраты—79.
» радиусы—177.
» сольваты—79.
Ипатьев В. см. Фосфор.
Исландский шпат—353.
Истинная работа активации—528.
Истинные растворы—508.
Каламин—366.
Калий бикарбонат—246.
» едкий пол.—242.
» карбонат—244, 245, 246.
Каломель—370.
Кальцит—353.
Кальций карбид—441.
» метал. пол.—353.
» окись св.—355.
» углекислый равновесие—353.
Кальциевые соли ортофосфорн.
к.—418.
Каменный уголь—423.
Камерный способ пол. серной к.—341.
Каолин—455.
Капелирование—309.
Карбид железа—486.
Карбиды—135, 441.
Карборунд—453.
Карналлит—364.
Каро-к.—344.
Кассиев пурпур—516.
Касситерит—458.
Катализ определение—525.
» понятие—16.
» электронно - ионная
теория—538.
Катализаторы отрицательные—509.
» положи-
тельные—509, 532.
Квант действия—236, 244.
» энергии формула—236.
Квантовые условия—251.
» числа—257, 277, 278.
Кварц—451.
Квасцы—375, 384.
» хромовые см. Хромов. квасцы.
К-группа—274.
Кен—540.
Киноварь—369.
Кислород—13.
» пол.—13, 15.

Кислород физ. св.—15.
» хим. св.—14.
Кислородные соед. галоидов—196, 197.
Кислота азотная—405.
» диссоц. на ионы—405.
» озоновая—171.
» определение—24, 62.
» понятие—19.
» с ионной т. зрения—83.
» серная диссоц. на ионы—319.
» серная строение—61.
» соляная диссоц. на
ионы—181.
Кислый углекислый кальций—354.
Кирхгоф—247.
Классификация веществ по дисперс-
ности табл.—512.
Классификация коллоидальных си-
стем—513.
Клинкер—355.
Клод см. Синтет. аммиак.
Коагуляция—523.
Кобальт, гидрат закиси—498.
» гидрат окиси—498, 499.
» закись—498.
» закись-окись—498.
» комплексные соли—501.
» кристаллогидраты—500.
» окись—498.
» сплавы—498.
» физ. св.—498.
» хим. св.—498.
Кокс—433.
Колеманит—376.
Коллоидальная платина—506.
Коллоидальное состояние мате-
рии—507.
Коллоидальные растворы осмотич.
давл.—511.]
» повыш. т. кипения—511.
» понижение т. за-
мерз.—511.
» размеры табл.—512.
» системы—513.
» частицы вычисле-
ние—509.
» частицы строение—515.
Коллоиды заряд—514.
» нерастворимые—513.
» понятие см. Кремневая к.
» растворимые—513.
Кольчугалюминий—364.
Комплексные ионы—121.
» соли—121.
Комплексы сольватов ионов—80.
Компонент см. Правило фаз.
Константа равновесия вывод—102.
» равновесия и темпе-
ратура—111.

Константа равновесия неоднородной системы—111.
» скорости—104.
Константан—311.
Константы физ. см. соотв. ср. табл.
Константы хим. см. соотв. ср. табл.
Контактный способ пол. серной к.—341.
Коссель см. Рентгеновская серия.
Костяной уголь—433.
Корунд—381.
Кратные отношения—58.
Красная кровяная с.—491.
Кремневодороды—449, 450, 451.
Кремнезем—450, 451.
Кремнефтористоводородные соед.—450.
Кремхлороформ—451.
Кремний аморфный—451.
» двуокись—451.
» действие щелочи—452.
» кристалл.—450.
» метакремнев. к.—452.
» ортокремнев. к.—452, 518.
» поликремн. к.—454.
» соед. с друг. элемент.—449, 450.
» четырехфтористый—453.
Криолит—382.
Криптон—395.
Кристаллич. решетка работа разрыва—143, 208.
» решетка разрыхление—306.
Кристаллов строение—37.
Кристаллогидраты—160.
» выветривание—163.
» вычисление—160.
» упругость пара—161.
Кристаллоиды—507.
Кристаллы смешанные—223.
Ксенон—395.
К-серия—273.
К-серия табл.—276.
Куприт—310.
Купфер-никель—421.
Лавуазье—20, 391.
Лангмюр—76.
» атомный водород—76.
Ландольт—28.
Латушь—310.
Лебель см. Изомеры.
Леблан см. Пол. поташа.
Левига способ пол.—243.
L-группа—274.
Лед—156.
Недебурит—484.
L-серия—274.
Лимана серия—274.
Ломоносов—391.

Лондон валентность—74, 286.
Льюис см. Строение борезводородов.
Магналий—383.
Магнезит—364.
Магнитная окись железа—482.
Магнитное квантовое число—257, 278.
Магний—364.
» окись—365.
» применение—365.
» углекисл. с.—364.
» углек. осн.зн.—365.
Малахит—310.
Малоновая к.—445.
Манганит—472.
Марганец—466.
» азотнокислый—471.
» ангидрид марганцевой к.—468.
» валентность—467.
» модификация—473.
» окислы—471.
» отнош. к к.—470.
» пол.—471.
» сернокислый—470.
» соли двувалентн. катиона—469.
» с. марганцовистой к.—469.
» табл.—466.
» углекислый—470.
» хлористый—470.
Марганцоватистая к.—470.
Марганцовая к.—468.
Марганцовистая к.—470.
Мартенсит—486.
Материя закон сохранения—19, 28.
» понятие—10, 12, 29.
» превращение—12.
» строение—12, 30.
M-группа—274.
Медный блеск—314.
» колчедан—314.
» купорос кристаллогидраты—160.
Медь—299.
» галоидные с.—305, 307.
» гидрат закиси—305.
» гидроокись—304.
» закись—304.
» комплексные соед.—305.
» местонахождение—310.
» окись—304.
» пол.—310.
» растворение в к.—302.
» серебро, золота, общ. хар.—299, 300.
» табл.—301.
» сернистая—307.
» с. перекиси водорода—305.
» трехокись—305.
Мел—353.

Менделеев, период. система элементов—261.
Меркураммонийные соед.—372.
Метакислоты—374.
Металепсия—433.
Металл действие на воду—63.
» переход ионов в раствор—210.
» раствор разность потенциалов—210.
Металлические растворы—226.
» сплавы—226.
Металлоиды—19, 41.
» валентность—41.
Металлургия железа—492.
Металлы—17, 41, 205.
» валентность—46.
» вытесн. друг друга из раств. солей—225.
» диссоциация—42, 210.
» окислы пол.—224.
» свободн. электроны—42.
» способы пол.—99, 224.
» физ. св.—205.
» щелочные—237.
» щелочные гидриды—236.
Метан пол.—439.
» св.—440.
» строение—137, 437.
Метил иодистый—137.
Мейер—269.
Микроны—511.
Мицеллионы—517.
Мицеллы—517.
Мозли закон—275.
Молекула воды полярность—297.
Молекулы—31.
» абсолютный вес—55.
» неполярные строение—66, 68.
» полярные—66, 296.
» работа разрыва на атомы—142.
» строение, вывод свойств—61, 131.
» строение электр.-ионное—59.
Молибден—472.
Монель-металл—311.
Моновариантная система—358.
Моноядерная к.—344.
Мрамор—353.
М-серия—283.
Муассан см. Алмаз.
Мышьяк модификация—425.
» окислы—422.
» получение—421.
» соед.—421—425.
» сульфосоединения—421—424.
Мышьяковистый водород—421.
» пирит—421.

Набухание—518.
Надзотная к.—412.
Надборная к.—381.
Наджелезная к.—483.
Надсерные к. пол., св.—344.
Надугольные к., с.—445.
Надхлорная к.—345.
Наждак—381.
Напряжений ряд табл.—225.
Натр едкий пол.—242, 243.
Натрий бикарбонат—98, 244, 245.
» гидроокись пол.—242, 243.
» карбонат—244, 245.
» металл. пол.—241.
Нашатырный спирт—398.
N-группа—274.
Негашеная известь—355.
Недодокись углерода—445.
Неоднородная система константа равновесия—111.
Неон—395.
Неорганич. коллоиды—513.
Непарные электроны—70, 286.
Непериодические изменения свойств—276.
Неполярная валентность—70.
Неполярные молекулы—68, 137.
Нернст—211.
Нейтрализации теплота—84.
Нейтрализация—64.
» с ионной т. зр.—84.
» тепловой эффект—84, 116.
Нейтрон—37.
Никелевый блеск—497.
Никелирование—498.
Никель—497.
» гидрат закиси—502.
» гидрат окиси—502.
» закись—502.
» комплексные соед.—502.
» кристаллогидраты—502.
» окись—502.
» сплавы—498.
» физ. св.—498.
» хим. св.—498.
Ниобий—425.
Нитрид бора—375.
Нитрозил-серная к.—342.
Нормальный раствор—118.
O-группа—274.
Обратимые реакции—101.
Объемный анализ—117.
Одноквантовые, двухквантовые и т. д. серии—271.
Озон аллотропия—176.
» пол.—175.
» работа отрыва атома кислорода—176.
» строение—176.
» физ. св.—175.

Озон хим. св.—175.
Озоновая к.—171.
Окисление понятие—14.
» с электронно-ионной т.
зр.—87, 89.
Окислы иода—205.
» кислотные—19.
» металлов пол.—98.
» основные—19.
» понятие—14.
Оливин—364.
Олово—458.
» метаоловянная к.—460.
» модификации—459.
» оловянная к.—461.
» оловянная к. золь и
гель—517, 521.
» ортооловянная к.—461.
» отношение к к.—460.
» пол.—458.
» применение—459.
» сплавы—460.
» сульфосоед.—462.
» хлористо-водородная к.—462.
» четыреххлористое—461.
Органическая химия определе-
ние—430.
Орлец—472.
Ортоводород—75.
Ортокислота—374.
Ортоклаз—455.
О-серия—273.
Осмотическая теория тока—210.
Осмотическое давление—166.
» » опред.
молек. веса—169.
Осмотическое давление сахара—168.
Основания диссоциация на
ионы—81
» понятие—19, 64.
Отпускание стали—497.
Палладий—506.
Палладий поглощение водорода—506.
Пандермит—376.
Параводород—75.
Пара электронов—71, 286.
Паркс *см.* Пол. серебра.
Пары воды диссоциация—158.
Пассивность—488.
Паттисон *см.* Пол. серебра.
Паули принцип—279, 286.
Пашена серия—256.
Пептизация—517.
Перекись водорода—171.
» катализ—172.
» окислитель—173.
» пол.—173.
» соли—174.
» строение—172.
» физ. св.—171.

Перекись хим. св.—172.
» энергетич. расчеты—346.
Периодич. изменение свойств—262.
Периодич. система элементов—261.
» система элементов
табл.—264.
Периоды периодической системы—287.
Перл *см.* Бура.
Перлит—485.
Перманганат пол., св.—468.
Перрэн—509.
Петландит—497.
Пирит—323.
Пиросозит—472.
Пироксерная к. пол., св.—341.
» к. соли пол., св.—341.
Пламень *см.* Флюс.
Плавиковый шпат *см.* Флуорит.
Пламя строение—440, 441.
» св. отдельных частей—441.
Планк *см.* Кванты.
Платина—503.
» гидрат закиси—503.
» гидрат окиси—504.
» губчатая—505.
» закись—504.
» катализатор—506, 540.
» комплексные соед.—503.
» окись—504.
» отнош. к к.—503.
» хлористая—503.
» хлорная—503.
Платиновая чернь—505.
Платиновые металлы местонахождение—503.
Платинохлористоводородная к.—503.
Побочное квантовое число—257, 277.
Поверхностная валентность катали-
заторов—535.
Поверхностное соед.—534, 541 и даль-
ше.
Повышение т. кипения раствора—169.
Позитрон—38.
Поляньи—528.
» и гетерогенный катализ—534.
Полевошпатовые породы—455.
Полиборные кислоты—380.
Полиморфизм—327.
Полионы—517.
Полуводяной газ—445.
Полупроницаемая перегородка—166.
Поляризация атома—294.
Полярные молекулы—66, 296.
Понижение т. замерзания раство-
ра—170.
Портланд-цемент—355.
Порядковое число элемента—273, 289.
Постоянство состава *см.* Закон.
Постулаты Бора—251.
Поташ пол.—244, 245, 246.

Потенциал разность металл—раствор—213.
Потенциалы металлоидов—221.
Правило Авогадро—Ампера—51.
» фаз Джибса—357.
Преращение хим. энергии в электрич.—85, 86.
Преципитат—372.
Припой—459.
Проводимость ионная—82.
Проклеивание бумаги *см.* Сульфат алюминия.
Промежуточные реакции—531.
Промоторы—537.
Протон масса—36.
Протрава при крашении—385.
Проявитель *см.* Фотография.
Р-серия—273.
Пятая группа (гр. азота) ср. табл. и ср. характ.—385.
Работа отрыва атома кислорода от озона—176.
Работа отрыва атома кислорода от перекиси водорода—173.
Работа отрыва гидроксидов от гидроксидов—206.
Работа отрыва электрона от иона галоида—178.
» разрыва галоидн. солей щелоч. металл.—235.
» разрыва кристал. решетки—235.
» разрыва молекул на атомы—142.
» сил хим. сродства—148.
Равновесие в растворе—104.
» константа—104.
» понятие—101.
Радиоактивные явления—35.
Радий св.—352.
Радиус орбиты—251.
» орбиты вычисление—251.
Разность напряжения хим. энергии—141.
Рамзай *см.* благородные газы.
Раствор насыщенный—164.
» определение—165.
» повышение т. кипения—170.
Раствор понижение т. замерзания—170.
» равновесие—165.
Растворимость изменение с температур.—164
Растворимость коэффициент—164.
Растворимость труднорастворимых солей—331.
Рафинирование—310.
Реакции вытеснения с электронно-ионной т. зрения—85.
Реакции замещения—21.
» обменного разложения—21.

Реакции определение—13.
» разложения—14.
» соединения—14.
Реальгар—421.
Резерфорд—36.
Рентгеновские излуч. характеристические—273.
Рентгеновский анализ кристаллов—40.
» спектр—273.
» спектр возникновение—273.
» спектр табл.—270.
Рефракция молярная—295.
Ржавление—487.
Ридберга константа—256.
Роговое серебро—308.
Родановое железо—490.
Ртуть—369.
» гремячая—448.
» двувалентная—370.
» закись—370.
» иодистая—371.
» иодная—372.
» комплексные соед.—371.
» молекул-ион—370.
» одновалентная—370.
» окись—371.
» очистка—369.
» пол.—369.
» сернистая св.—371.
» сернистая фотоэлектр. проводимость—371.
» соед. и деформация—370.
» соед. действ. света—370.
» хлористая *см.* Каломель.
» хлорная *см.* Сулема.
Сажа—432.
Сапфир—381.
Свинец—458.
» гидроокиси—462.
» двуокись—463.
» изотопы—289.
» метасвинцовая к.—462.
» окись—462.
» ортосвинцовая к.—462.
» пол.—459.
» применение—459.
» сернистый—458.
» сернистый—459.
» углекислый—458.
Свинцовая с. метасвинцов. к.—463.
Свинцовое стекло—463.
Свинцовые белила—463.
Свинцовый блеск—323, 458.
Селитра чилийская—409.
Семиокись хлора—196.
Сенсибилизация—314.
Серз—322.

Сера аллотропия—324.
» двуокись пол., св.—337.
» местонахождение—323.
» модификация—324.
» моноклиническая—324.
» образов. в природе—322.
» очистка—323.
» пластическая—323, 327.
» растворимость—327.
» ромбическая—325.
» трехокись св.—339.
» физ. св.—324.
» хим. св.—327.
Серебро галоидн. соед.—307.
» гидроокись—304.
» комплексн. соед.—304.
» местонахождение—308.
» окись—304.
» пол.—308.
» растворение в к.—303.
» сернистое—307.
» с. перекиси водорода—305.
» с. поглощение света—311.
Серебряный блеск—308.
Серная к. пол.—341.
» к. применение—341.
» к. физ. и хим. св.—340, 341.
Сернистая к. пол., св.—337.
Серноватистая к.—347.
Сероводород—328.
» образование—328, 329.
» физ. и хим. св.—329, 330.
Сероводородная к.—330.
» действие кисло-
рода—331.
» пол.—331.
» сила—331.
» соли—307.
Сероуглерод—446.
Сидерит—492.
Сила к.—83.
» основания—83.
Силикагель—518.
Силикаты—454.
Сименс-Мартен *см.* Пол. стали:
Синерезис—518.
Синильная к.—447.
Сода каустическая—242.
» пол.—242, 243.
Соли диссоциация на ионы—81.
» кислые—65.
» комплексные—121.
» основные—66.
Соль гидролиз—89.
» глауберова—163.
» определение—24, 65.
» способы пол. общ.—225.
» средняя—65.
Сольваты—79.
» ассоциация—80.

Сольваты ионов—79.
Сольвей *см.* Пол. соды.
Сорбене—534.
Сорбция—534.
Спектр водорода—255.
» оптический—255.
» рентгеновский—273.
Спектральный анализ понятие—247.
Спектры масс—237.
«Спин»—70.
Сравнительная табл. галондов—177.
Сродство к электрону—144.
» хим.—40.
» хим. измерение—140.
Стабильное состояние атома—252.
Стали специальные—497.
Сталь пол.—495.
Стационарные орбиты—252.
Стекло—453.
» растворимое—453.
Стереохимическая гипотеза—437.
Строение атома понятие—35.
» кристаллов—40.
» материи—13, 30, 31.
» молекул вывод, хим.
св.—60, 61.
» неполярных молекул—69.
» полярных молекул—66.
» соед. углерода—50.
» электронно-ионное—59.
Стронций *см.* перв. подгр. второй гр.
общ. характер.
Студень—371.
Сулема—370.
Сульфгидрат—419.
Сульфокись—419.
Сульфоксил-ион—419.
Сульфофосфорная к.—419.
Сурик—462.
Сурьма—421.
» комплексн. соед.—424.
» модификация—425.
» окислы—422.
» пол.—421.
» сульфосоед.—424.
» хлорокись—424.
Сурьмянистый водород—421.
Сурьмяный блеск—421.
Таблица период. системы элемен-
тов—264, 274.
Таблица потенциалов металл—рас-
твор—225
Таблица ряд напряжений—225.
Таллий—372.
Тантал—425.
Тела—11.
Теория квант—248.
» электролитической диссоциа-
ции—78.

Теплоемкость атома—234.
Теплота адсорбции—535.
» нейтрализации—119.
» реакции—26.
Термический анализ—227.
Тетраборная к.—379.
Тетратионовая к.—347.
Тиндаля конус—510.
Титан—457.
Тигр—117.
Томасов шлак—496.
Торий—457.
Торф—433.
Травление стекла см. Фтористый водород.
Третник—459.
Третья группа ср. табл. и хар.—372.
Тройная связь—441.
Турьбулева синь—491.
Угледороды—434.
Углекислый газ в природе—442.
» » жидкий—442.
» » образова-
ние—442, 443.
» » св.—443.
Углерод—134, 427.
» аллотропия—135.
» аморфный—430, 431.
» асимметрический—438.
» модификация—430.
» окись св.—443.
» особен. строения соед.—137,
428 и дальше.
» сульфосоед.—446.
» физ. и хим. св.—428, 429.
» энергетика кислород.
соед.—446.
Углеродные цепи замкнут., откры-
тые—435.
Угольная к.—136, 443.
Удары второго рода—312.
Ультрамикронь—511.
Ультрамикроскоп—510, 511.
Уравнения—22, 83.
» ионные—83.
Уран—472.
Уранил—473.
Уровни энергии—260.
Усреднение—64.
Фарадея законы—95.
Фарфоровая глина—455.
Фаянс см. Деформация.
Фаянса и Содди закон—288.
Феррит—483, 485.
Физ. явления—12.
Фиксаж см. Фотография.
Флуорит—353.
Флюс—494.
Формула соед. вычисл.—57.
Формулы—22.

Фосген—444.
Фосфид—415.
Фосфония ион—415.
Фосфор—413.
» белый—413.
» красный—414.
» метафосфористая к.—417.
» метафосфорная к.—416.
» ортофосфористая к.—417.
» ортофосфорная к.—416, 418.
» пиррофосфорная к.—416.
» пол.—413.
» пурпуровый—414.
» пятиокись—416.
» рубиновый—414.
» св.—413.
» соед. с азотом—421.
» соед. с галоидами—420.
» соед. с серой—419.
» трехокись—416.
» хлорокись—420.
» черный—414.
Фосфористые водороды пол.,
св.—414, 415.
Фосфорит—413.
Фосфорноватистая к.—417.
Фотография—311, 312.
Фотохимия закон Эйнштейна—314;
» понятие—311.
Фотоэлектрическая проводимость и
деформация—297.
Фотоэлектрические явления—250.
Фтор—177.
» пол.—182, 183.
» физ. св.—189.
» хим. св.—189.
Фтористый водород травление
стекла—194.
Фтористый водород физ. св.—193.
» » хим. св.—194.
Химии предмет—21.
Химические знаки—22.
Химические явления—12.
» явления с электронной
т. зрения—85.
Химические явления, радиоактивные
и явления искусственного преобра-
зования элементов—149.
Хлор—177.
» влажный—198.
» двуокись—203.
» -нон работа отрыва электро-
на—178
» пол.—182.
» семиокись—196, 204.
» физ. св.—186.
» хим. св.—189.
» четырехокись—346.
Хлористый водород—192, 194.

Хлористый водород пол.—192.
» » работа разрыва на атомы—178.
» » работа разрыва на ионы—178.
» » св.—194.
Хлористый сульфурил—343, 473.
» хромил—473.
Хлорная к.—196, 199, 204.
Хлорноватая к.—198, 199.
Хлорноватистая к.—196, 198, 203.
Хлорсульфоновая к.—344.
Хризоберилл—381.
Хром—472.
» гидрат закиси—475.
» двувалентн. св.—476.
» комплексн. соед.—476.
» кристаллогидраты—476.
» окислы—474.
» пирохромовая к.—475
» пол.—474.
» с. хромовой к.—476.
Хрома подгр. ср. табл.—472.
Хромил хлористый—473.
Хромистый железняк—475.
Хромовая желть—463.
Хромовые квасцы—476.
Царская водка—303, 409.
Целозинан—455.
Цементит—484.
Цепные реакции—531, 532.
Церуссит—458.
Циан—447, 448.
Цианамид кальция—397.
Цианирование см. Пол. серебра и золота.
Цианистый калий—447.
» натрий—448.
Циановая к.—448.
Цинк—366.
» гидроокись—367.
» отношен. к к.—367, 368.
» отношен. к щелок.—367.
» окись—369
» пол.—366.
» сернокислый—369.
» слявы—310, 311.
» химически чистый—367.
» хлористый—369.
» хлорокись—369.
Цинкаты—366.
Цинкование—366.
Цинковая обманка—366.
Цинковые белила—369.
Цирконий—457, 458.
Частота колебаний—248.
Черное тело—248.
Четвертая гр. общ. хар. и ср. табл.—427, 456.
Чугун—493, 495.

Чугун белый—493.
» литейный—493.
» передельный—493.
» серый—493.
Шеелит—474.
Шестая группа, общ. характ.—315.
» табл.—317.
Шестой группы подгруппа ср. с га-лоидами—315.
Шейбе—299.
Шлак—494.
Шпинель—381.
Шульце правило—523.
Щелочи едкие, применение—244.
Щелочноземельные металлы—347.
Щелочные металлы, ср. табл.—237.
Щелочь, определение—19.
» применение—244.
Эвтектика—229.
Эвтектическая точка—229.
Эвтектоид—485.
Эквивалент кислот—117.
» оснований—117.
Эквивалентные веса элементов—93.
Электрические диполи—69, 138.
Электрический момент—69 138.
Электровозбудительная сила элемента—147, 216.
Электролиз—91.
» расплавленной гидроокиси натрия—241.
Электролиз хлористого натрия—96.
Электролитическая диссоциация—78.
Электролиты определение—93.
Электрон и хим. энергетика—140.
» число в группе вычисл. и табл.—279.
Электрон число в подгр. вычисл. и табл.—280.
Электроны тождественные—286.
Электрофорез—414.
Элемент гальванический—91.
Элементы—18, 290.
Эмаль см. Бур.
Энергетика хим. и электрон—140.
Энергия—20.
» активации—527.
» виды—27.
» выделение—23, 248.
» закон сохранения—28.
» кристалл. решетки—143.
» определенис—23.
» поглощение—248, 312.
» (полная) вращающегося электрона—253.
Энергия превращение—26, 28, 33.
» распрел. в спектре черн. излучения—248.
Энергия тепловая—23, 33, 55, 140.

Энергия химич. и электрич.—26, 85.
» хим. с электронно-ионной т.
зрения—85.
» эквивалентн. колич.—28.
» электрич.—86.
Этан—434.
Этил—439.
Эффективные радиусы
атомов—232, 233.

Эффективные радиусов выч. и
табл.—232, 233.
Ядро атома—26.
» водорода—36.
» заряд—36, 273, 275.
» масса—36.
» строение—37, 151.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие к четвертому изданию	3
Предисловие к третьему изданию	6
Введение	10
Общая часть	
ГЛАВА I. — Материя. Вещества. Тела. Превращения материи. — Физические и химические явления. — Разложение и соединение. — Кислород. — Понятие о катализе. — Простые и сложные вещества. — Элементы. — Горение. — Окислы. — Кислоты и основания. — Металлы и металлоиды. — Закон сохранения материи. — Еще о химических явлениях. — Реакции замещения и реакции обменного разложения. — Предмет химии. — Химические знаки, формулы и уравнения. — Энергия. — Превращения химической энергии. — Водород. — Закон сохранения энергии. — Понятие о кислоте и соли. — Каталитические явления при соединении водорода с кислородом . . .	11—30
ГЛАВА II. — Строение материи. Химические явления и превращение химической энергии в тепловую с обычной атомной точки зрения. — Понятие о строении атома. — Сущность химических явлений с электронной точки зрения. — Металлы и металлоиды. — Валентность положительная и отрицательная	30—50
ГЛАВА III. — Правило Авогадро—Ампера. — Понятие об определении относительных молекулярных и атомных весов. — Грамм-молекула. — Объем грамм-молекулы газообразных веществ. — Грамм-атом. — Грамм-ион. — Химические знаки, формулы, уравнения и атомные веса. — Химические уравнения и превращение химической энергии в тепловую. — Как вычисляется формула какого-либо соединения. — Закон постоянства состава и закон кратных отношений	51—59
ГЛАВА IV. — Электронно-ионное строение молекул химических соединений. Кислоты и основания. Соли средние, кислые и основные. — Нейтрализация. — Полярные и неполярные молекулы. — Дипольный момент. — Еще о валентности. — Неполярная валентность. — Ортоводород и параводород. — Свободные атомы водорода. — Распадение атомов водорода, растворенного в металлах, на протоны и электроны	59—78
ГЛАВА V. — Теория электролитической диссоциации. Кислоты и основания, их сила с точки зрения ионной теории. — Ионные уравнения. — Химические процессы, сводящиеся к переходам электронов. — Химическая и электрическая энергия с электро-ионной точки зрения. — Окисление и восстановление. — Окисление и восстановление ионов с точки зрения электронно-ионной теории. — Гидролиз солей. — Электролиз. — Эквивалентные веса элементов. — Законы Фарадея как следствие электронно-ионного механизма явления электролиза. — Получение простых веществ и их соединений путем электролиза. — Химические способы получения простых веществ из их соединений. — Химическое равновесие	78—110
ГЛАВА VI. — Обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия неоднородной системы. — Еще о равновесии	101—115
ГЛАВА VII. — Еще о кислотах, основаниях и солях. Эквивалентные количества кислот и оснований. — Титрование. — О теплоте нейтрализации. — Еще о солях. — Комплексные соли. — Комплексные ионы. — Двойные соли. — Ион аммония и ион гидроксония	115—131

- ГЛАВА VIII.** — Еще несколько слов о выводе свойств химических соединений из строения их молекул. — Углерод. — Аллотропия. — О строении молекул соединений углерода. — Вычисление дипольных моментов сложных молекул из дипольных моментов отдельных связей. — Еще о неполярной связи. — Ионы молекулы двуокиси углерода. . 131—140
- ГЛАВА IX.** — Измерение сязя химического средства. Электрон и химическая энергетика. — Явления химические, радиоактивные. — Явления искусственного преобразования элементов 140—154

Специальная часть

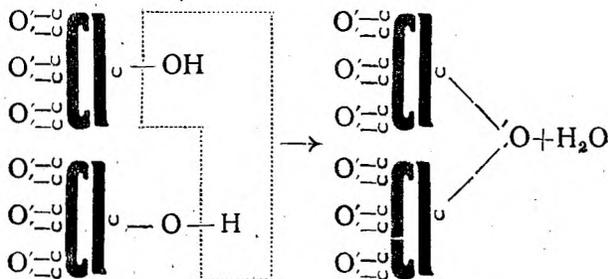
- ГЛАВА X.** — Вода. Диссоциация паров воды. — Кристаллогидраты. — Вода как растворитель. — Осмотическое давление. — Перекись водорода. — Озон 155—168
- ГЛАВА XI.** — Группа галоидов. Физические свойства галоидов. — Химические свойства галоидов. — Галоидоводороды. — Способы получения. — Физические свойства фтористого водорода. — Химические свойства фтористого водорода. — Физические свойства хлористого водорода. — Физические свойства бромистого водорода. — Химические свойства иодистого водорода. — Кислородные соединения галоидов. — Общие способы получения кислородных кислот галоидов и их ангидридов. — Ангидрид хлорноватистой кислоты, или окись хлора Cl_2O . — Свойства $HGdO$ и ее солей. — Двуокись хлора ClO_2 . — Свойства $H^O GdO_3'$ и ее солей. — Ангидрид хлорной кислоты или семиокись хлора Cl_2O_7 . — Хлорная кислота. — Окислы иода 169—205
- ГЛАВА XII.** — Металлы. Переход ионов металла в раствор. — Понятие об осмотической теории возникновения тока в гальваническом элементе. — Разность потенциалов металл — раствор его ионов и вытеснение металлами друг друга из растворов их солей. — Потенциалы металлоидов. — Способы получения металлов и их соединений. — Металлические растворы и металлические сплавы. 205—232
- ГЛАВА XIII.** — Атомные объемы и эффективные радиусы ионов и атомов. Еще об определении атомных весов. — Закон Дюлонга и Пти. — Понятие об определении атомных весов при помощи спектров масс. — Щелочные металлы. — Понятие о спектральном анализе. — Понятие о теории квант. — Модель атома по Н. Бору 232—261
- ГЛАВА XIV.** — Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева по группам и рядам. — Периодическая система в свете современных представлений о строении атома. — Периодическая система и теория квант. — Изотопия и периодическая система 261—293
- ГЛАВА XV.** — Деформация электронных оболочек ионов и свойства солеобразных соединений. Вторая подгруппа первой группы: Cu , Ag и Au . — Окислы типа M_2O^o . — Гидроокиси типа $M^o(OH)'$. — Окислы типа M^oO^o . — Гидроокиси типа $M^o(OH)_2$. — Окислы трехвалентных меди и золота. — Гидроокись $Au^o(OH)_3$. — Соли перекиси водорода. — Галоидные соли одновалентной меди. — Галоидные соли серебра. — Галоидные соли одновалентного золота. — Соли сероводородной кислоты. — Галоидные соли двувалентной меди $Cu^o Gd_2'$. — Галоидные соли дву- и трехвалентного золота $Au^o Gd_3'$ и $Au^o Gd_3'$. — Местонахождение меди, серебра и золота. — Способы получения. — Сплавы. — Действие света на соли серебра. — Понятие о фотохимии и фотографии 293—314
- ГЛАВА XVI.** — Подгруппа металлоидов шестой группы периодической системы (O , S , Se и Te). Сравнение с галоидами. — Сера. — Физические свойства серы. — Химические свойства серы. — Соединения серы с водородом. — Сероводород H_2S . — Свойства сероводорода. — Сероводородная кислота и ее свойства. — Лабораторные способы получения сероводорода. — Теория растворения в кислотах трудно

растворимых солей. — Окислы серы и кислородные ее кислоты. — Двуокись серы, или ангидрид сернистой кислоты SO_2 . — Сернистая кислота. — Трехокись серы, или ангидрид серной кислоты SO_3 . — Свойства серной кислоты. — Хлористый сульфурил и хлорсульфоновая кислота. — Надсерные кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2SO_5 . — Серноватистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	315—347
ГЛАВА XVII. — Вторая группа периодической системы. Первая подгруппа. Кальций. — Окись кальция, кальциевая соль угольной кислоты и гидрокись кальция. — Физические и химические равновесные системы. — Правило фаз Джибса. — Бериллий. — Магний. — Цинк. — Ртуть	347—372
ГЛАВА XVIII. — Третья группа периодической системы. Подгруппа: бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Общая характеристика. — Бор (В). — Получение и свойства бора. — Галоидные соединения бора. — Кислоты бора и их соли. Надборная кислота. — Алюминий (Al). — Получение металлического алюминия и сплавы его	372—385
ГЛАВА XIX. — Пятая группа периодической системы. Группа азота: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Азот (N_2). — Атмосферный воздух. — Жидкий воздух. — благородные газы. — Аммиак (NH_3). — Азотистоводородная кислота (HN_3). — Галоидные соединения азота. — Окислы азота и кислородные его кислоты. — Схемы, уясняющие соотношения между кислотами и их ангидридами. — Ангидрид азотистой кислоты. — Способы получения азотной кислоты. — Азотистая кислота (HNO_2). — Азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{O}(\text{N}_2\text{O})_2$. — Над- азотная кислота $\text{HO} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} - (\text{O}_2) - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ или $\text{HO}(\text{NO}_4)$. — Круговорот азота в природе. — Фосфор (P_4). — Соединения фосфора с водородом (PH_3 , P_2H_4 и P_{12}H_6). — Кислородные соединения и кислоты фосфора. — Мышьяк, сурьма и висмут. — Ванадий, ниобий и тантал	385—426
ГЛАВА XX. — Четвертая группа периодической системы. Углерод (С). — Соединения углерода с водородом. — Понятие об изомерии соединений углерода. — Пламя. — Кислородные соединения углерода. — Надугольные кислоты $\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_4)_2$. — Энергетика кислородных соединений углерода. — Соединение углерода с серой. — Соединения углерода с азотом. — Синильная кислота $\text{HC}(\text{CN})$. — Кремний (Si). — Поликремневые кислоты и силикаты. — Олово и свинец. — Теория свинцового аккумулятора	427—466
ГЛАВА XXI. — Марганец (Mn)	466—477
ГЛАВА XXII. — Восьмая группа периодической системы. Железо, кобальт и никель. — Железо. — Важнейшие соединения Fe^{2+}-иона. — Важнейшие соединения Fe^{3+}-иона. — Соли железной кислоты. — Местонахождение Fe в природе. — Техническое железо и его металлургия. — Ковкое железо и получение его из чугуна. — Никель и кобальт. — Соединения кобальта и никеля. — Соединения трехвалентного кобальта. — Комплексные ионы кобальта. — Соединения никеля. — Платиновые металлы. — Палладий. — Коллоидальное состояние материи. — Дисперсные системы. — Грубые раздробления. — Коллоидные растворы. — Молекулярные (ионные) растворы. — Возрастающая степень дисперсности. — Катализ. — Гомогенный катализ. — Автокатализ. — Отрицательные катализаторы. — Гетерогенный катализ. — Активные центры и промоторы. — Электронно-ионная теория катализа	477—548
Предметный указатель	549—560

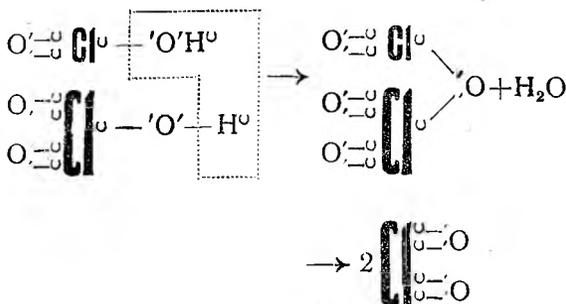
ВАЖНЕЙШИЕ ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано:	Следует читать:
37	17 сн.	$\times 10^{-24} - 8,98$	$\times 10^{-24} + 8,98$
64	1 сн.		
"	"		
80	под рис.	ассоциирование пара...	ассоциированная пара...
92	13—14 сн.	восполнится электроны	восполнится, электроны
94	6 сн.	NO_3'	NO_3'
102	4 сн.	$\text{C}-\text{NH}_2$	$\text{C}-\text{NH}_2$
105	4, 8 и 14 сн.	$\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{UUU}}$	$\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{UUU}}$
106	5 сн.	$\text{C}_{\text{J}}^{\text{UUU}}$	$\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{UUU}}$
108	20 сн.	$2\text{H}_2\text{O}$ <i>a</i>	$2\text{H}_2\text{O}$ <i>a</i>
109	9 сн.	$b_{\text{I}}^{\text{m}} b_{\text{II}}^{\text{m}} b_{\text{III}}^{\text{m}}$	$b_{\text{I}}^{\text{m}} b_{\text{II}}^{\text{m}} b_{\text{III}}^{\text{m}}$
118	18, 19, 20 сн.	6×10^6	6×10^{18}
143	9 сн.	$u = \frac{13,94 \times e^2 N^{4/3}}{4 \sqrt[3]{4}}$	$u = \frac{13,94 \times e^2 N^{4/3}}{4 \sqrt{4}}$
148	22 сн.	$\begin{matrix} \rightarrow & \text{Fe}^{\text{UUU}} + \text{J} \\ \leftarrow & c \quad d \end{matrix}$	$\begin{matrix} \rightarrow & \text{Fe}^{\text{UU}} + \text{J} \\ \leftarrow & c \quad d \end{matrix}$
150	19 сн.	(стр. 195)	(стр. 93)
188	21 сн.	анионой...	анионов...

196 и 197... формулы строения напечатаны неправильно; следует:



196 и 197 ... формулы строения напечатаны неправильно; следует:



Стр.	Строка	Напечатано:	Следует читать:
221	2 св.	$Cu - Cu^U$	$Cu - Cu^U$
"	3 св.	$Hg - Hg^U$	$Hg - Hg^U$
"	4 св.	$Au - Au^U \dots + 51,0$	$Au - Au^U \dots + 1,50$
222	27 св.	$2Cl' + ap \rightarrow 2Cl' \cdot ap$	$2Cl' + aq \rightarrow 2Cl' \cdot aq$
"	28 св.	$+ ap \rightarrow 2Cl' \cdot ap$	$+ aq \rightarrow 2Cl' \cdot aq$
235	16 св.	$C = 6,1$	$A \cdot C = 6,1$
239	2 св.	$U_{MUB'r}$	$U_{MUB'r}$
		U_{MUJ}	U_{MUJ}
240	14 св.	стр. 131	стр. 78
249	2 св.	$E_{\lambda T} = \frac{C}{\lambda_1}$	$E_{\lambda T} = \frac{C}{\lambda_1}$
250	21 св.	$\frac{mv}{2}$	$\frac{mv^2}{2}$
251	10 св.	$v = \frac{2\pi r}{\tau}$	$v = \frac{2\pi r}{\tau}$
252	9 св.	из (2): $\frac{4\pi^2 mr^3}{e^2}$	из (2): $\tau = \frac{4\pi^2 mr^3}{e^2}$
"	11 св.	$\frac{4\pi^2 mr^3}{e^2}$	$\frac{4\pi^2 mr^3}{e^2}$
"	16 св.	$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2}$	$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2}$
23	3 св.	$C - \frac{e^2}{1r}$	$C - \frac{e^2}{2r}$
"	i св.	$\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_p} \right)$	$\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_p} \right)$

Стр.	Строка	Напечатано:	Следует читать:
277	21—22 св.	...для работы отрыва энергии...	... для работы отрыва, энергии...
280	6 св.	-2 -1 0 +1 +	-2 -1 0 +1 +2
"	8 св.	0 +1	-1 0 +1
"	9 св.	-2 -1 0 +1 +2	-2 -1 0 +1 +2
281	1 св.	2 6 10 2 6	2 2 6 2 6 10 2 6
282	25 св.	2 2 1	2 6 1
286	17 св.	тождественными	тождественными
292	12 св.	(H ² · H ¹ · H ¹) ^U	(H ¹ · H ¹ · H ¹) ^U
"	22 св.	массой 1	массой 2
294	25 св.	обладками...	обладками...
296	5 св.	Mg ^U	Mg ^U
"	9 св.	Sr ^U	Sr ^U
"	10 св.	ионы M'	ионы M ^U
"	7 св.	ионы M	ионы M ^U
298	9 св.	SO ₄ ' и ClO ₄ "	SO ₄ " и ClO ₄ '
306	12 св.	10 ⁻⁸ — 10 ⁻⁸ г	10 ⁻⁵ — 10 ⁻⁸ г
308	1 св.	алоидные	Галоидные
316	9 св.	C	Cl
"	15 св.	H S	H ₂ S
318	12 св.	электронов от...	Работа отрыва электронов от...
320	1 св.	SO — очень...	SO ₂ — очень...
"	2 св.	но остаточную	но достаточную
337	6 св.	' O ₂ '	'(O ₂)'
345	6 св.	Cl ^U — ' — UCl	Cl ^U — '(O ₂)' — UCl
349	3 св.	кал.	57 кал.
351	В таблице первая колонка сверху	—	Величины энергии кристаллич. решетки указаны в калориях
352	5 св.	Zn	ZnO
376	7—8 св.	иaB ₄ O ₄ · nH ₂ O	CaB ₄ O ₇ · nH ₂ O
377	27 св.	B ₂ H ₄	B ₂ H ₆
381	22 св.	мегаборной...	мегаборной...
388	8 св.	N ^U	N ^U
390	21 св.	-17,7 ×	-17,7 × 2
394	3 св.	2	20
"	"	0	50
"	"	—	80
403	10 св.	O — ^U N ^U — O	O — ^U N ^U — O

Стр.	Строка	Напечатано:	Следует читать:		
409	16 св.	+ Cl ₁	+ 2Cl		
"	18 св.	+ Cl ₂	+ 2Cl		
411	24 св.	N ₂ ³ O ₂ "	N ₂ ³ O ₃ "		
"	10 св.	+ N ⁵ O ₃ "	+ 5N ⁵ O ₃ "		
417	4 св.	H ₃ PO	H ₃ PO ₂		
422	2 св.	Bi ₂ ³ O ₃ "	Bi ₂ ³ O ₃ "		
425	4 св.	As ₂ ³ S ₃ "	As ₂ ³ S ₃ "		
426	18 св.	→ T	→ Ta		
428	13 св.	H ⁰ U C	H ⁰ U C		
443	1 св.	+ C	+ O		
456	11 св.	1.17	2.17		
"	11 св.	0,8	0.9		
457	9 св.	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>2</td></tr></table>	2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>28</td></tr></table>	28
2					
28					
464	21 св.	(PbO ₃)	(PbO)		
465	14 св.	Pb ⁰	Pb ³		
470	4 св.	(Mn ₂ O ₄)	(MnO ₄)		
475	16 св.	(Cr ⁰ O ₂ "')	(Cr ³ O ₂ "')		
487	4 св.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{U} \text{C} \text{U} \\ \text{U} \text{U} \\ \text{ } \\ \text{O}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{U} \text{C} \text{U} \\ \text{U} \text{U} \\ \text{ } \\ \text{O}' \end{array}$		
490	5 св.	3OH'	+ 3OH'		
500	9 св.	2Co ₂ ^{UU}	2Co ^{UU}		
541	14 св.	⇌ 2H ^U	⇌ 2O'H ^U		
543	21 св.	„тепловой эффект последнего...“ и т. д... кончая формулой „Еон= и т. д.“ представляет собой конец сноски (2) на стр. 542.			
549	4 св.	282	382		
"	5 св.	373	384		
550	18 св.	265	365		
551	12 св.	499	479		
554	21 св.	314	310		
"	20 св.	314	310		
555	9 св.	225	220		
"	7 св.	271	277		
556	6 св.	табл. 264	табл. 264, 547		
562	7 св.	110	101		
563	12 св.	168	176		

Цена 7 руб.

Переплет 75 коп.

